

·研究简报·

碳纳米管/炭黑混杂填充聚甲醛复合材料导电性能研究*

尹贺滨 鲍哈达 李 杰 郭朝霞** 于 建**

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程学院 北京 100084)

摘 要 采用在转矩流变仪中熔融混合的方法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)和导电炭黑(CB)共同填充的聚甲醛(POM)导电复合材料,研究了材料的体积电阻率和导电填料用量之间的关系.用该体系的实验数据点对已发表的混合导电填料体系的定量关系式进行了验证,结果表明实验数据点和理论预测略有偏差.为方便实际应用,把混合导电填料体系的定量关系式加以发展,推导出逾渗值和两种导电填料质量比之间的关系式,并绘出了工作曲线.设计实验对工作曲线进行了验证,结果表明工作曲线对实践具有指导意义.

关键词 多壁碳纳米管, 导电炭黑, 聚甲醛, 导电性能

填充型高分子导电复合材料具有加工性好、工艺简单、电阻率易调节等优点,在工业上得到了广泛的应用^[1(5)].传统的碳系导电填料-炭黑(CB)价格低廉、适合工业化生产,但因填充量大,往往会导致材料其它性能(如力学性能)的下降.近年来研究较多的碳纳米管(CNTs)因具有很大的长径比而具有较低的逾渗值,但价格较高.将形状和性能各异的CB和CNTs混合使用,可以降低每种导电填料的使用量,提高材料的综合性能和性价比,实现导电填料之间的优势互补.

目前,相关的研究只有有限的几例报道^[6~8].Lee^[6]等将少量CNTs(0.5 wt%)和CB一起使用填充到高密度聚乙烯中,体系的逾渗值大幅降低.Bounia和Piccione^[7]将CNTs和CB以一定比例(如20/80)混合后填充到聚偏氟乙烯中,体系的电阻率达到 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 所需的导电填料添加量不但比单独使用CB要低很多,而且比用加和规则计算出来的数值低很多.这些研究表明,CNTs和CB混合使用时,可以通过共同构筑导电通路而使材料导电.我们^[8]曾将适用于单导电填料体系的排除体积理论^[9,10]加以发展,建立了混合碳系导电填料在聚合物中的导电逾渗模型,并推导出了预测逾渗值的定量关系式.该关系式在CNTs/CB填充聚丙烯(PP)体系中已得到了验证^[8].

聚甲醛(POM)是一种重要的工程塑料,在电

子电气、机械、仪表等多个领域具有广泛的应用^[11(14)].有关CNTs或CB单独填充型POM复合材料的研究已有一些报道^[15~17].Wang^[15]等研究了CNTs对POM的增强作用.结果表明,先将POM与CNTs以质量比2:1的比例研磨混合,再将粉末添加到POM基体中,CNTs能够在POM中形成很好的分散,而且POM的强度、结晶温度和热稳定性都有了一定的提高.Zeng^[16]等研究了CNTs的表面化学性质对POM加工稳定性的影响.结果表明,石墨化的CNTs可以使POM保持较好的加工稳定性,且其逾渗值只有0.5 wt%.我们曾研究了CNTs对POM导电、导热、流变、结晶等多种性能的影响,在混炼过程中没有观察到明显的POM分解现象^[17].文献调研表明,有关CNTs/CB混合导电填料填充POM的研究尚鲜见报道.

本研究将多壁碳纳米管(MWCNTs)和导电炭黑(CB)以固定MWCNTs含量和固定MWCNTs/CB质量比两种不同的方式混合使用填充到POM中,研究材料的体积电阻率和导电填料添加总量之间的关系.用相应的数据验证了混合导电填料体系预测逾渗值的关系式^[8].将关系式进一步加以发展,推导出逾渗值和MWCNTs/CB质量比之间的关系式并绘出工作曲线,用本研究中的实验数据对该工作曲线的实用性进行了考察.

*2010-03-09 收稿,2010-04-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973053)和高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20090002110072)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: guozx@mail. tsinghua. edu. cn; yujian03@mail. tsinghua. edu. cn
doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2010. 10068

1 原材料

POM, 型号 M90, 云南云天化股份有限公司; MWCNTs, 密度为 50 ~ 100 kg/m³, 纯度约 95%, 平均粒径为 10 nm, 长度 < 10 μm, 清华大学化学工程系绿色反应工程实验室提供; 导电炭黑, 型号 VXC605, 卡博特公司。

2 试样的制备与测试

将含量分别为 0 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%、3.0 wt%、4.0 wt%、5.0 wt% 的 MWCNTs 分别与 POM 在 RH-200A 型转矩流变仪(哈普电器公司)内, 180℃, 60 r/min 条件下熔融混合 10 min 得到 POM/MWCNTs 复合材料。POM/CB 和 POM/MWCNTs/CB 复合材料的制备方法与 POM/MWCNTs 类似。

用 769YP-24B 型粉末压片机(天津市科器高新技术公司)将样品压制成测试圆片进行体积电阻率的测定。对于高阻样品, 将样品压制成为厚度 0.38 mm, 直径 75 mm 的圆片, 压制条件为 190℃, 8 MPa, 5 min, 使用 ZC-36 型高阻仪(上海仪表厂)进行测量; 对于低阻样品, 将样品压制成为厚度 2.5 mm, 直径 30 mm 的圆片, 压制条件为 190℃, 8 MPa, 6 min, 使用四点法进行测量。

将 0.7 wt% MWCNTs 和 4.3 wt% CB 共同填充的 POM 导电复合材料在液氮中脆断, 用 JSM 7401 FESEM 观察断面结构。

3 复合材料的电阻率

图 1 为 MWCNTs 和 CB 单独填充以及同时填充时, 材料的体积电阻率对数值和导电填料总量之间的关系曲线。4 条曲线均具有典型的逾渗行为。MWCNTs 和 CB 单独填充时, 逾渗值分别为 0.9 wt% 和 6.73 wt%, 可见后者的逾渗值比前者高很多。固定 MWCNTs 的含量为 0.3 wt% 或 0.5 wt%, 改变 CB 用量所得到的 2 条曲线介于 MWCNTs 和 CB 单独填充的曲线之间, 说明 2 种导电填料一起使用时, 体系发生逾渗所需的 CB 用量比单独使用 CB 时大幅度下降, 而 MWCNTs 的用量也比单独填充时少。

MWCNTs 的添加量较少时难以通过扫描电镜观察到 MWCNTs 的分散状态, 因此我们制备了 0.7 wt% MWCNTs 和 4.3 wt% CB 共同填充的 POM 导电复合材料, 并用扫描电镜观察了 MWCNTs 的分散状态, 如图 2 所示(图中黑色箭头所指为 MWCNTs)。可以看出, CB 以团聚体的形式均匀地分散在 POM 中, 而 MWCNTs 的分散

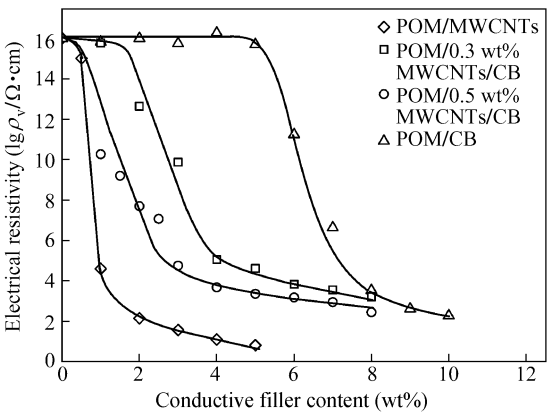


Fig. 1 Electrical resistivity as a function of filler content for POM-based composites

也比较均匀, 和以前研究的 MWCNTs 和 CB 共同填充 PP 体系^[8]类似, 具有高长径比的 MWCNTs 将 CB 团聚体连接起来共同构筑导电通路, 从而使体系的逾渗值介于二者单独填充时的逾渗值之间。

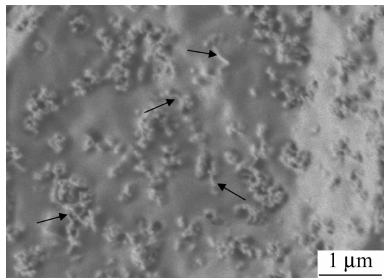


Fig. 2 FESEM picture showing dispersion state of MWCNTs and CB in POM matrix

4 混合导电填料体系关系式的验证

我们研究组^[8]近期报道了混合导电填料在聚合物中的导电逾渗模型, 并推导出预测逾渗值的定量关系式如下:

$$\frac{V_A}{\phi_{c,A}} + \frac{V_B}{\phi_{c,B}} = 1 \tag{1}$$

其中, $\phi_{c,A}$ 和 $\phi_{c,B}$ 分别是 2 种导电填料各自单独作为导电填料时体系的逾渗值(体积分数); V_A 和 V_B 是 2 种导电填料同时添加体系发生逾渗时各自的体积分数。因为在实际操作中, 称重比量体积容易, 所以为方便实际应用, 将公式(1)简化为^[8]:

$$\frac{m_A}{P_{c,A}} + \frac{m_B}{P_{c,B}} = 1 \tag{2}$$

其中, m_A 和 m_B 是在体系中同时加入的 2 种导电填料各自的质量分数。 $P_{c,A}$ 和 $P_{c,B}$ 分别是两种导电填料各自单独作为导电填料时体系的逾渗值

(质量分数).

当 $m_A/P_{c,A} + m_B/P_{c,B} = 1$ 时, 导电填料粒子之间开始相互连接, 体系发生逾渗; 当 $m_A/P_{c,A} + m_B/P_{c,B} > 1$ 时, 导电填料之间处于导通的状态, 材料具有导电性; 当 $m_A/P_{c,A} + m_B/P_{c,B} < 1$ 时, 体系中导电填料处于彼此隔离的状态, 体系的体积电阻率数值较高.

用图 1 中的数据对公式 (2) 进行验证. $P_{c,MWCNTs} = 0.9 \text{ wt\%}$, $P_{c,CB} = 6.73 \text{ wt\%}$, 当 MWCNTs 的用量为 $0.3 \text{ wt\%}$, CB 的用量为 $1.7 \text{ wt\%}$ 时 (导电填料总量为 $2 \text{ wt\%}$), $m_{MWCNTs}/P_{c,MWCNTs} + m_{CB}/P_{c,CB} = 0.59 < 1$, 材料的体积电阻率很高 ($10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$). 当 MWCNTs 的用量为 $0.3 \text{ wt\%}$, CB 的用量为 $4.7 \text{ wt\%}$ 时, $m_{MWCNTs}/P_{c,MWCNTs} + m_{CB}/P_{c,CB} = 1.03 > 1$, 体系已经导通, 体积电阻率数值较低 ($\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). 这两点比较符合公式 (2) 的预测. 然而, 当 MWCNTs 和 CB 的用量分别为 $0.3 \text{ wt\%}$ 和 $3.7 \text{ wt\%}$ 时, 从曲线上看, 逾渗区已经结束, 但 $m_{MWCNTs}/P_{c,MWCNTs} + m_{CB}/P_{c,CB} = 0.88 < 1$, 这说明该点的数据和公式 (2) 的预测不相符. 根据公式 (2), 体系开始发生逾渗时, CB 的用量为 $4.5 \text{ wt\%}$, 比实际值略高.

MWCNTs 的用量为 $0.5 \text{ wt\%}$ 时的情况与 $0.3 \text{ wt\%}$ 时类似. CB 用量在 $3.5 \text{ wt\%}$ 及以上时均符合公式 (2) 的预测. 而根据预测, 体系开始发生逾渗时, CB 的用量为 $3.0 \text{ wt\%}$, 实际曲线上此点已经过了逾渗区.

实际逾渗值与公式 (2) 的预测值之间的差别说明根据模型所推导出的公式 (2) 因使用条件过于理想化, 只能作为配方设计的参考, 不易绝对化. 在实际使用中, 2 种导电填料很可能相互影响导致各自的分散性和单独使用时不同, 从而偏离公式 (2) 的使用条件, 这点因 MWCNTs 含量过少而难以观察研究.

5 混合导电填料体系关系式的进一步推导

在实际工作中, 经常固定两种导电填料的用量比例, 通过改变加入总量来调节体系的导电性. 为方便实际应用, 可以将公式 (2) 进行进一步推导, 得到逾渗值和两种导电填料的质量比之间的关系式.

假设 A, B 两种导电填料混合以后的质量比为 R , 即:

$$m_A = Rm_B \quad (3)$$

将 (3) 代入 (2) 得:

$$m_B = \frac{1}{\frac{R}{P_A} + \frac{1}{P_B}} \quad (4)$$

(3) + (4), 即得体系发生逾渗时, 导电填料的总量, 即体系的逾渗值:

$$P = \frac{R + 1}{\frac{R}{P_A} + \frac{1}{P_B}} \quad (5)$$

6 混合导电填料体系的工作曲线及应用价值

图 3 是根据公式 (5) 绘出的逾渗值 P 与 2 种导电填料的质量比 R 之间的关系曲线, 即工作曲线. 可以看出, 该曲线并不符合加和规则, 而是显示出正效应. 这是因为两种导电填料共同作用的原理是共同构筑导电通路, 而不是简单地加和.

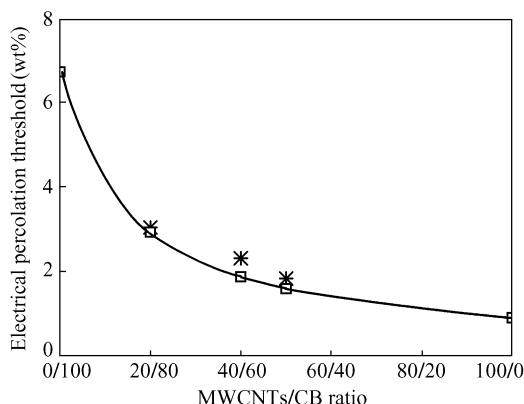


Fig. 3 Working curve describing electrical percolation threshold as a function of MWCNTs/CB ratio and the total filler contents (star dots) needed to achieve an electrical resistivity of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at different MWCNTs/CB ratios

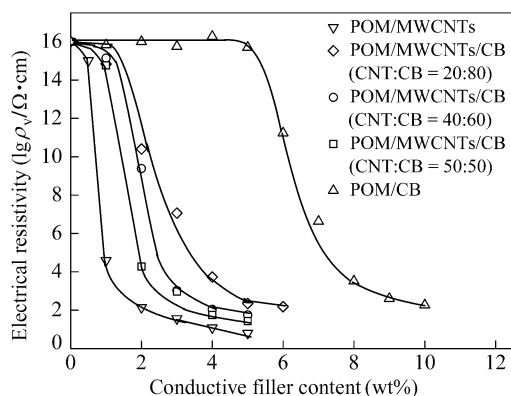


Fig. 4 Electrical resistivity of POM filled with different MWCNTs/CB ratios

为了验证图 3 中的工作曲线对实践的指导意义, 将 MWCNTs/CB 分别以 20/80、40/60 和 50/50 的质量比混合, 研究 MWCNTs/CB/POM 复合

材料的体积电阻率和填料用量之间的关系. 如图 4 所示,材料的体积电阻率下降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,导电填料的总量分别为 3.04 wt%、2.31 wt% 和 1.83 wt%,比工作曲线上对应位置的逾渗值(2.93 wt%、1.87 wt% 和 1.59 wt%)略高. 尽管体积电阻率 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 和逾渗值不能相提并论,但因为混合导电填料体系的逾渗值不能算出,可以据此进行粗略地估计和比较. 因此,可以得出结论,图 3 中的工作曲线对实践具有指导意义,采用略高于工作曲线上的导电填料用量就可以使材料的电阻率降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

7 结论

采用 MWCNTs 和 CB 共同填充的方法制备的

POM 导电复合材料的逾渗值介于二者单独填充时的逾渗值之间,这是因为两种导电填料共同作用的原理是共同构筑导电通路. 该体系的实验数据点和根据模型推导出的关系式的预测略有偏差. 推测产生偏差的主要原因是模型的使用条件过于理想化,实际情况很难满足. 将混合导电填料体系的关系式进行了发展,得到了逾渗值和两种导电填料质量比之间的关系式,依此绘出的工作曲线对实践具有指导意义,可以为导电复合材料的设计提供重要的参考依据.

致 谢 感谢清华大学化工系反应工程实验室提供 MWCNTs.

REFERENCES

1 Park S J, Cho K S, Ryu S K. Carbon, 2003, 41 (7) : 1437 ~ 1442
2 Zhang W, Dehghani-Sanij A A, Blackburn R S. J Mater Sci, 2007, 42 (10) : 3408 ~ 3418
3 Gangopadhyay R, Amitabha. Chem Mater, 2000, 12 (3) : 608 ~ 622
4 Kovacs JZ, Velagala BS, Schulte K, Bauhofer W. Composites Science and Technology, 2007, 67 (5) : 922 ~ 928
5 Grodzinski J. Polym Advan Technol, 2002, 13 (9) : 615 ~ 625
6 Lee J H, Kim S K, Kim N H. Scripta Mater, 2006, 55 : 1119 ~ 1122
7 El Bounia N E, Piccione P M. J Polym Eng, 2008, 28 (3) : 141 ~ 154
8 Sun Y, Bao H D, Guo Z X, Yu J. Macromolecules, 2009, 42 (1) : 459 ~ 463
9 Balberg I, Anderson C H, Alexander S. Phys Rev B, 1984, 30 (7) : 3393 ~ 3943
10 Balberg I, Binenbaum N, Wagner N. Phys Rev B, 1984, 52 (17) : 1465 ~ 1468
11 Ozgun A, Sari B, Uygun A, Unal H I, Cakanyildirim C. Int J Polym Anal Charact, 2009, 14 (6) : 469 ~ 480
12 Hasegawa S, Takeshita H, Yoshii F, Sasaki T, Makuuchi K, Nishimoto S. Polymer, 2000, 41 (1) : 111 ~ 120
13 Horio Mitsuhiro, Yoshinaga Yuuji. US patent, C08k, 6391956. 2002-05-21
14 Gerhard H, Wilhelm S, Georgn S. US patent, C08k, 4645785. 1987-02-24
15 Wang F, Wu J K, Xia H S, Wang Q. Plastics, Rubber and Composites, 2007, 36 : 297 ~ 303
16 Zeng Y, Ying Z, Du J H, Cheng H M. J Phys Chem C, 2007, 111 : 13945 ~ 13950
17 Sun Yao (孙尧), Bao Hada (鲍哈达), Jia Mingyin (贾明印), Guo Zhaoxia (郭朝霞), Yu Jian (于建). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (7) : 684 ~ 688

ELECTRICAL PROPERTIES OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBE/CARBON BLACK HYBRID FILLER FILLED POLYOXYMETHYLENE COMPOSITES

YIN Hebin, BAO Hada, LI Jie, GUO Zhaoxia, YU Jian

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/carbon black (CB) mixed filler filled polyoxymethylene (POM) composites were prepared by melt mixing in a rotational rheometer. The relationship between electrical resistivity of the composites and the filler concentration was investigated. The electrical percolation threshold of MWCNTs/CB mixed filler-filled POM is much lower than that of CB-filled POM but higher than MWCNTs-filled POM, because MWCNTs and CB build up the conductive path together. The experimental data were used to examine the existing equation derived from the model of mixed filler systems which was published previously, and the comparison showed that deviation existed for some data points. It is speculated that the conditions for using the model are too ideal, not suitable to practical cases, so deviation is inevitable. In order to facilitate the practical application, the equation was further developed, and a new equation describing the relationship between percolation threshold and the ratio of the two fillers was obtained. A working curve was drawn on the basis of the newly developed equation and examined by the experimented data. The results demonstrate that the working curve can provide a general guidance for practice. This work shows that the existing model of mixed carbon filler systems is useful for predicting the conductive behavior of the composite materials.

Keywords Multiwalled carbon nanotubes, Carbon black, Polyoxymethylene, Conductivity