

加工工艺对气相生长碳纤维填充聚苯乙烯复合体系 导电逾渗与动态流变特性的影响*

赵 丽^{1, 2} 杨红梅² 宋义虎² 胡国华³ 郑 强^{1, 2**}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (² 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(³ Laboratory of Chemical Engineering Sciences, Nancy University, CNRS-ENSIC-INPL,
1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France)

摘 要 研究了加工工艺对气相生长碳纤维(VGCF)填充聚苯乙烯(PS)复合体系导电逾渗与动态流变特性的影响。结果表明,低转速、短时间混合有利于 VGCF 形成较为完善的逾渗网络结构,其复合体系逾渗阈值低、导电性能好。使用作者提出的两相模型描述 VGCF/PS 复合体系的流变特性,发现低转速、短时间(30 r/min、5 min)混合条件下所制得的复合体系应变放大因子(A_f)、填料相特征模量(G'_f 、 G''_f)较高。建立了加工工艺-填料相结构-性能间的关联:提高混合转速(30 r/min→120 r/min)、延长混合时间(2.5 min→10 min),有利于 VGCF 在 PS 中的分散,降低了逾渗阈值以上复合体系的导电性、填料相特征模量(G'_f 、 G''_f)。研究结果证明,作者所提出的两相模型可间接反映填料相结构信息。

关键词 气相生长碳纤维, 聚苯乙烯, 动态流变行为, 共混工艺, 电逾渗

由于具有优异的力学和电学性能,作为增强相与导电相时,气相生长碳纤维(VGCF)在纳米复合材料领域有着巨大的应用潜力^[1~7]。填充复合材料的最终性能与填料相结构密切相关。线性动态流变行为对填料粒子在基体中的分散状态有着敏感响应,已广泛用于表征填料相结构^[8~10]。作者^[11]提出两相模型,在填充聚合物中引入屈服和应变放大效应观念,将填充体系模量分为基体相与填料相两部分的独立贡献

$$G_c^*(\omega, \varphi) = A_f(\varphi) G_m^*(\omega) + G_f^*(\omega, \varphi) \quad (1)$$

式中, $G_c^*(\omega)$ 、 $G_m^*(\omega)$ 、 $G_f^*(\omega)$ 分别为填充体系、高分子基体和填料相聚集体的复数模量, A_f 为应变放大因子^[12~14]。根据微流变模型^[15],填料相模量可表达为

$$G_f^*(\omega, \varphi) = G'_f(\varphi) \omega^\alpha + i G''_f(\varphi) \quad (2)$$

式中, $G'_f(\varphi)$ 为 $\omega = 1$ rad/s 时填料相的储能模量, $G''_f(\varphi)$ 为填料相的黏性模量, α 用以描述 $G'_f(\omega, \varphi)$ 的 ω 依赖性。本文研究 VGCF 填充聚苯乙烯(PS)复合体系的动态流变特性与导电行为,考察加工工艺(时间、转速)对填料相微观结构的影响,分析填料相结构-导电性能-流变特性的关联性。考察两相模型对 VGCF/PS 填充体系的适用

性,建立 VGCF 微观结构与模型特征参数($G''_f(\varphi)$ 、 $G'_f(\varphi)$ 、 A_f)间的关联性。

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯(PS, 牌号 GPPS680A, 香港陶氏公司产品),数均分子量 204.1×10^3 , 熔融指数 0.85 g min^{-1} ;抗氧剂(牌号 B215, Ciba-Geigy 公司产品),相对分子量 647,熔点 $180^\circ\text{C} \sim 185^\circ\text{C}$;气相生长碳纤维(VGCF, 牌号 PR-24, Applied Science 公司产品),直径 $(100 \pm 40) \text{ nm}$,长约 $30 \mu\text{m}$ 。

1.2 样品制备

原料使用前均在 80°C 鼓风干燥箱中干燥 24 h。采用 Haake 转矩流变仪(Thermo Haake PolyLab System),密闭式混合器内配置轧辊转子,控制转速(30、60、120 r/min),VGCF、PS 及抗氧剂(1 wt%)在 190°C 下混炼一定时间(2.5 ~ 10 min)后,在 190°C 热压制备试样,用于动态流变与导电性测试。

1.3 样品测试

将模压试样在液 N_2 中脆断,断面喷金后用扫

* 2011-12-29 收稿,2011-02-28 修稿;国家自然科学基金海外青年学者合作研究基金(基金号 50728302)资助项目;** 通讯联系人,

E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10376

描电子显微镜 (SEM, JSM-5510LV, 日本电子公司) 观察断面处 VGCF 的分布. 采用热重分析仪 (Pyris 6 TGA, Perkin Elmer 公司) 于 600°C 、 N_2 环境中烧蚀去除 PS 基体, 残余物在丙酮中超声分散, 滴于碳膜铜网上, 用 SEM 观察 VGCF 长度. 采用 ESCORT 3136A 智能数字万用表 (台湾富贵公司)、ZC36 高阻仪 (上海精密仪器仪表有限公司产品) 测量试样室温电阻. 在 200°C 、 0.5% 应变下采用模块化高级旋转流变仪 (Modular Advanced Rheometer System, MARS, Thermal Fisher Ltd., USA) 在平行板模式下进行动态流变测试.

2 结果与讨论

2.1 VGCF/PS 复合体系逾渗行为

图 1 给出加工工艺对 VGCF/PS 复合材料室温体积电阻率 (ρ) 与填料体积分数 (φ) 关系的影响. 复合体系呈现典型的导电逾渗行为^[16-18], 但加工工艺显著影响逾渗曲线. 190°C -30 r/min-2.5 min 条件下所制备的体系在逾渗阈值 $\varphi_c = 1.3 \text{ vol}\%$ 时即发生逾渗转变. 190°C -30 r/min-5 min、 190°C -30 r/min-10 min、 190°C -60 r/min-10 min 条件下所制备体系的逾渗曲线相似, $\varphi_c = 2.2 \text{ vol}\%$. 进一步增强剪切作用, 190°C -120 r/min-10 min 条件下所制备的体系在更高 VGCF 含量下发生逾渗转变, $\varphi_c = 3 \text{ vol}\%$, 且 $\varphi > \varphi_c$ 时复合体系导电性明显降低. $\varphi = 4 \text{ vol}\%$ 时, 加工工艺所导致的导电性能差异达 5 个数量级以上, 190°C -

30 r/min-2.5 min、 190°C -120 r/min-10 min 条件下所制备的体系 (分别为 $1.4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 与 $2.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, 其它 3 个条件下所制备复合材料 ρ 在 $1.0 \sim 7.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. 可见, 剪切作用越大, 作用时间越长, 填充体系逾渗阈值越大, 高填充量下导电性越差. Lee^[19] 对 VGCF 填充高密度聚乙烯 (HDPE) 的研究也得到类似结果. 导电性能随剪切作用的增强而降低这一现象, 在其他导电粒子 (如炭黑、碳管、碳纤维) 填充体系中均有报道^[20-22].

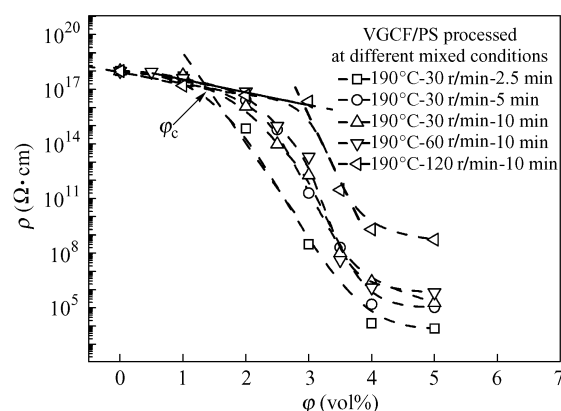


Fig. 1 Volume resistivity ρ at room temperature as a function of VGCF volume fraction φ for VGCF/PS composites processed under different mixed conditions

2.2 VGCF 的尺寸与分布

复合材料的导电性与填料相结构密切相关. 图 2 给出 190°C -30 r/min-2.5 min、 190°C -30

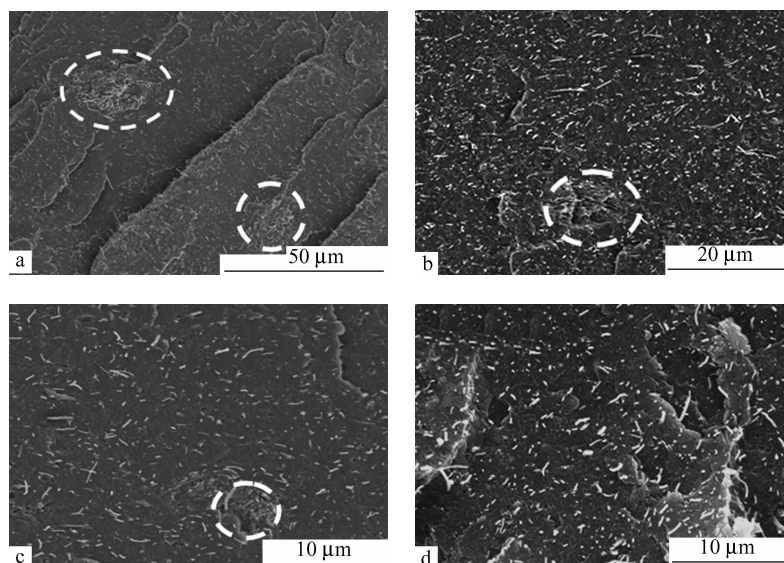


Fig. 2 SEM micrographs of VGCF/PS composites ($\varphi = 4 \text{ vol}\%$) mixed at (a) 190°C -30 r/min-2.5 min, (b) 190°C -30 r/min-5 min, (c) 190°C -30 r/min-10 min and (d) 190°C -120 r/min-10 min

The dash-white circle are used as guide for the eye to show the agglomerates.

r/min-5 min、190℃-30 r/min-10 min、190℃-120 r/min-10 min 条件下所制备复合体系($\varphi = 4$ vol%)断面的 SEM 图像. 可见,大部分区域内, VGCF 较均匀地分散于 PS 基体中. 然而,低转速加工工艺(190℃-30 r/min-2.5 min, 190℃-30 r/min-5 min, 190℃-30 r/min-10 min)下所制备的试样中仍有 VGCF 聚集体存在. 由图 2(a)、(b)与(c)可知, VGCF 聚集体尺寸随共混时间增加而显著减小. 进一步增加共混转速, 190℃-120 r/min-10 min 条件下所制备的试样中, VGCF 分散程度提高, 未观察到聚集体结构. 在加工过程中, 剪切作用使 VGCF 分散于基体的同时, 往往造成 VGCF 长度大幅度降低. 图 3 给出加工工艺对 VGCF 长度分布的影响. 原始 VGCF 长度约为 35 μm ; 经加工后, VGCF 遭到严重破坏. 即使采用 190℃-30 r/min-2.5 min 这样低的剪切作用加工工艺, 试样中 VGCF 长度已降至约 15 μm . 进一步增加混合转速或延长混合时间, 造成 VGCF 长度降至 10 ~ 12 μm 左右. 在所采用的最大剪切作用加工工艺(190℃-120 r/min-10 min)试样内部, VGCF 长度约 10 μm . 联系加工工艺对 VGCF 填充体系导电性能的影响可知, VGCF 在低转速、短时间加工工艺(如 190℃-30 r/min-2.5 min)下所制备试样中大体均匀分散, 彼此缠结程度大, 形成较完善的导电网络结构, 导电性好. 相反, 在较强剪切作用的混合条件下, VGCF 分散程度提高, 聚集体数目降低, 导电性能显著降低.

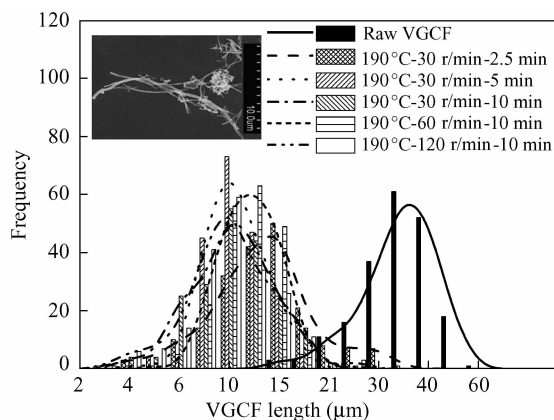


Fig. 3 Histograms of VGCF length distribution in composites ($\varphi = 4$ vol%) before and after being processed at different mixing conditions

The inset image is a representative SEM micrograph of residual VGCF after PS decomposed.

2.3 VGCF/PS 复合体系的动态流变特性

图 4(a) 给出复合材料黏弹参数 G' 、 G'' 、 $|G^*|$ 、 $|\eta^*|$ 、 $\tan\delta$ 的 ω 依赖性. 在整个 ω 区域内, 填充体系的模量与黏度均高于纯基体的对应值. φ 较低时, 填充体系呈类液行为(低 ω 区 $G'' > G'$); $\varphi = 5$ vol% 时, 填充体系呈类固行为(低 ω 区域 $G'' \approx G'$). 在高 ω 区域, 填充体系 $\tan\delta$ 曲线与基体基本重合. 在低 ω 区域 ($\omega < 1$ rad/s), $\tan\delta$ 随 φ 增加而降低. 由 $|\eta^*|$ - ω 关系曲线可知, 复合体系的牛顿区消失, 剪切变稀行为随 φ 增加而增强.

选择 VGCF 长度差异不大、分散状态不同的复合材料(190℃-30 r/min-5 min、190℃-120 r/min-10 min 加工工艺条件下制备)作为模型体系, 考察两相模型的适用性, 确立 VGCF 分散状态与复合材料动态流变特性间的关联. 采用两相模型拟合图 4 中的实验数据, 发现该模型可很好地描述 VGCF/PS 复合材料的动态流变特性. 图 5 显示拟合所得 A_f 参数随 φ 的变化. A_f 源于刚性粒子所导致的流体力学增强效应, 随 φ 增加而显著增大. 采用 Guth-Gold 方程^[13]

$$A_f(\varphi) = 1 + 0.67k\varphi + 1.62(k\varphi)^2 \quad (3)$$

拟合棒状粒子填充体系的 A_f - φ 关系, 拟合结果如图 5 中曲线所示. k 值与 VGCF 聚集体长径比有关. 190℃-30 r/min-5 min、190℃-120 r/min-10 min 条件下所制备复合体系, k 值分别为 15.0 ± 0.35 、 13.7 ± 0.34 .

图 6 显示 $G'_{fl}(\varphi)$ 、 $G''_{fl}(\varphi)$ 随 φ 的变化曲线. $G'_{fl}(\varphi)$ 、 $G''_{fl}(\varphi)$ 与 φ 的关系满足幂率方程

$$G'_{fl} \propto \varphi^x, \quad G''_{fl} \propto \varphi^y \quad (4)$$

根据最小二乘拟合, 190℃-30 r/min-5 min、190℃-120 r/min-10 min 条件下所制备复合材料的 x 值分别为 2.63、2.05, y 值分别为 2.73、2.26. 可见, φ 相同, 加工工艺显著影响填料相结构. 低转速、短时间加工工艺所制备复合材料的 G'_{fl} 、 G''_{fl} 值显著高于高转速、长时间加工工艺所制得的复合材料, 且 G'_{fl} 、 G''_{fl} 对 φ 更为敏感. 排除加工工艺对 VGCF 长径比的影响, 由 30 r/min 增至 120 r/min, 混合时间由 5 min 增至 10 min, VGCF 的分散程度大幅度提高, 导致 k 值降低, 高于 φ_c 时导电性变差. Pegel 等^[23] 发现, 低转速加工工艺所制得的碳纳米管填充聚碳酸酯中存在碳纳米管聚集体结构.

图 7 综合了 VGCF/PS 复合材料($\varphi = 4$ vol%)电导率($1/\rho$)、模量与加工工艺间的关

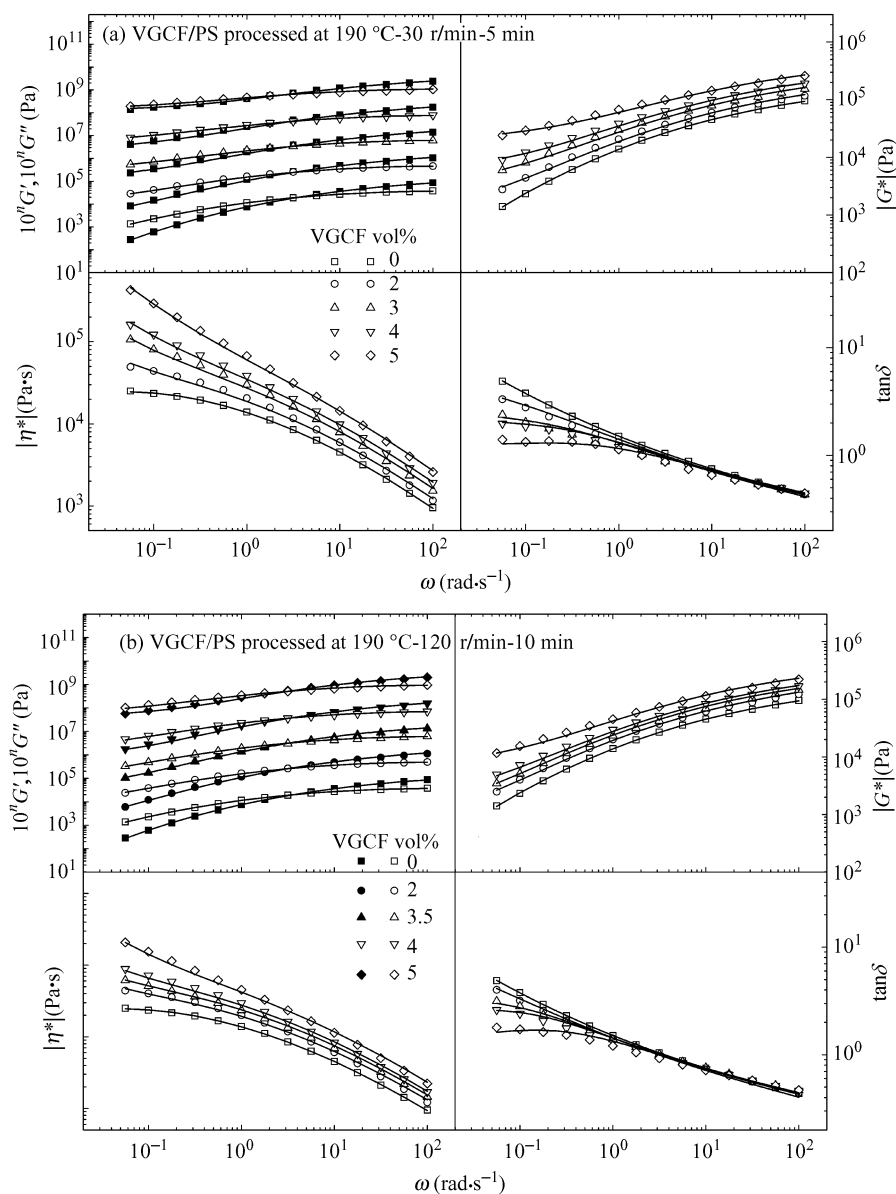


Fig. 4 G' (solid symbol) and G'' (hollow symbol), $|G^*|$, $|\eta^*|$ and $\tan\delta$ as a function of ω at 200°C for VGCF/PS composites processed at mixing condition of (a) 190°C-30 r/min-5 min and (b) 190°C-120 r/min-10 min

The data of G' and G'' are vertically shift by a factor of 10^n ; The solid curves are calculated according to Eq. (1) and Eq. (2).

系. 低剪切速率、短共混时间条件下, 导电网络结构较完善, 复合材料电导率 ($1/\rho$) 与粒子相特征模量 G'_n 、 G''_0 较高.

3 结论

加工工艺显著影响 VGCF/PS 的导电性与流变行为. 经混合加工制样后, 复合材料中 VGCF 长度显著变短. 调控加工工艺 (转速、共混时间) 可获得不同 VGCF 分散状态与聚集程度的复合体

系. 采用低转速 (30 r/min)、短时间 (2.5 min) 加工工艺制备试样, VGCF 大体上均匀分散又彼此缠结, 形成较为完善的网络结构, 复合材料导电性好. 根据两相模型, 复合材料的动态流变特性与填料相结构密切相关. 与高转速 (120 r/min)、长时间 (10 min) 条件相比, 在低转速 (30 r/min)、短时间 (5 min) 混合条件下所制得的复合体系的 A_f 值较高, 填料相特征模量较高, 且填料相特征模量随 φ 的变化更为显著.

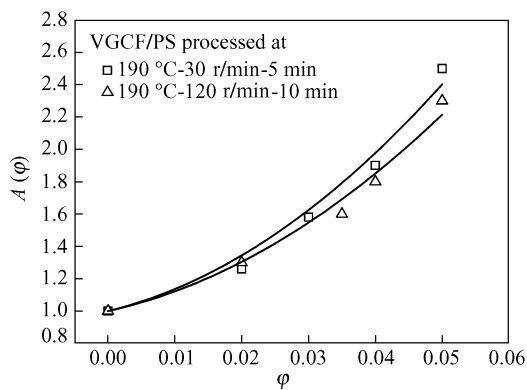


Fig. 5 A_f versus φ for VGCF filled PS processed at different mixing conditions

The straight lines are drawn according to Eq. (3).

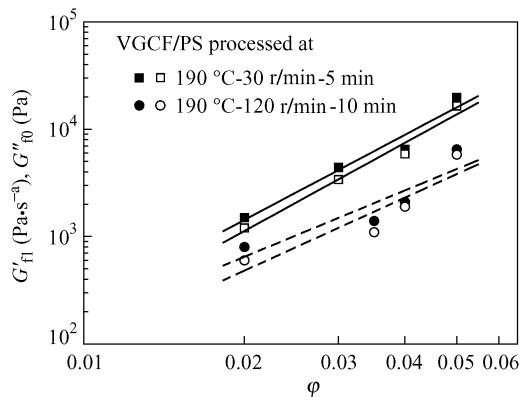


Fig. 6 G'_{f1} (solid symbol) and G''_{f0} (hollow symbol) versus φ for VGCF filled PS processed at different conditions

The straight lines are drawn according to Eq. (4).

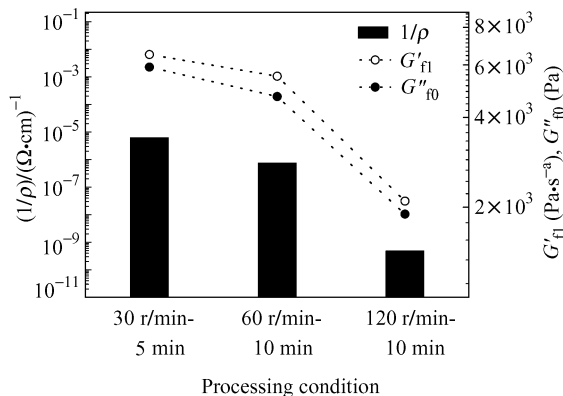


Fig. 7 Volume electrical conductivity ($1/\rho$), G'_{f1} and G''_{f0} for VGCF filled PS ($\varphi = 4 \text{ vol\%}$) processed at different mixing conditions

REFERENCES

- Zeng J J, Bethany S, Johnson W S, Schiraldi D A, Kumar S. Composites, Part B, 2004, 35: 173 ~ 178
- Lozano K, Yang S Y, Jones R E. Carbon, 2004, 42: 2329 ~ 2366
- Ma H M, Zeng J J, Realf M L, Kumar S, Schiraldi D A. Compos Sci Technol, 2003, 63: 1617 ~ 1628
- Xie Hongfeng (谢鸿峰), Liu Binghua (刘炳华), Sun Qing (孙清), Yuan Zuanru (袁钻如), Shen Jianyi (沈俭一), Cheng Rongshi (程榕时). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (6): 891 ~ 895
- Han Chunshao (韩春韶), Fu Yaqin (傅雅琴), Ni Qingqing (倪庆清). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (2): 167 ~ 172
- Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3842 ~ 3844
- Zhang Q H, Lippits D R, Rastogi S. Macromolecules, 2006, 39: 658 ~ 666
- Du F M, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. Macromolecules, 2004, 37: 9048 ~ 9055
- Wu G, Zheng Q. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 2004, 42: 1199 ~ 1205
- Mitchell C A, Bahr J L, Arepalli S, Tour J M, Krishnamoorti R. Macromolecules, 2002, 35: 8825 ~ 8830
- Song Y H, Zheng Q. Polymer, 2010, 51: 3262 ~ 3268
- Kluppel M, Schramm J. Macromol Theory Simul, 2000, 9: 742 ~ 754
- Mullins L, Tobin N R, J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2993 ~ 3009
- Chanchal N, Basu S P, Bhowmick A K. Plast Rubber Process Appl, 1989, 12: 147 ~ 151
- Wolthers W, Vandenende D, Breedveld V, Duits M H G, Potanin A A, Wientjes R H W, Mellema J. Phys Rev E, 1997, 56: 5726 ~ 5733
- Webbing B. Kunststoffe, 1986, 76: 930 ~ 936

- 17 Leboeuf M, Ghamri N, BruléCoupez B, Coupez T, Vergnes B. *Rheol Acta*, 2008, 47: 201 ~ 212
- 18 Kota A K, Cipriano B H, Duesterberg M K, Gershon A L, Powell D, Raghavan S R, Bruck H A. *Macromolecules*, 2007, 40: 7400 ~ 7406
- 19 Lee S, Jeon Y P. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2980 ~ 2987
- 20 Feller J F, Petitjean E. *Macromol Symp*, 2003, 203: 309 ~ 315
- 21 Das N C, Chaki T K, Khastgir D. *Carbon*, 2002, 40: 807 ~ 816
- 22 Thostenson E T, Chou T W. *Carbon* 2006, 44: 3022 ~ 3029
- 23 Pegel S, Potschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin S M, Lellinger D. *Polymer*, 2008, 49: 974 ~ 984

EFFECT OF MIXING CONDITION ON ELECTRICAL PERCOLATION AND DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIOR FOR VAPOR GROWN CARBON FIBER FILLED POLYSTYRENE COMPOSITES

ZHAO Li^{1, 2}, YANG Hongmei², SONG Yihu², Hu Guo-hua³, ZHENG Qiang^{1, 2}

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

(³ Laboratory of Chemical Engineering Sciences, Nancy Université, CNRS-ENSIC-INPL,

1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France)

Abstract Electrical percolation and dynamic rheological behavior of vapor grown carbon fiber (VGCF) filled polystyrene (PS) prepared at different processing conditions have been studied. Low-shear mixing condition facilitated formation of filler network, and as a result, resulted in composites with low percolation threshold and low volume resistivity above threshold. On the other hand, the description of the rheological behaviors of VGCF filled PS was achieved by fitting using the two phase model proposed by the authors. The results revealed that, at low rotation rate and short time mixing conditions (30 r/min, 5 min), the composites can be characterized by high values of A_i as well as characteristic moduli (G'_{f1} and G''_{f0}) of the filler phase. Moreover, the processing-microstructure-properties relationship of VGCF filled PS was established. Increasing rotation speed from 30 r/min to 120 r/min and mixing time from 5 min to 10 min led to better VGCF dispersion, poorer electrical conductivities and lower characteristic moduli for composites with filler content above percolation threshold. It is suggested that the two phase model proposed by authors is a good probe of the state of the filler microstructure.

Keywords Vapor grown carbon fiber, Polystyrene, Dynamic rheological behavior, Mixing conditions, Electrical percolation