

相变过程对等规聚丙烯/炭黑复合材料中填料网络的影响*

黄世琳 刘正英 尹朝露 郇永娟 王宇 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘要 采用柔和混合方法制备出炭黑(CB)填充等规聚丙烯(iPP)复合材料,CB在iPP熔体中可以进行团聚而形成填料网络,采用动态流变-电阻同步测试的方法,研究原位结晶-熔融过程对所形成网络的影响.实验结果表明,经历原位结晶-熔融后复合材料中可以被动态流变实验检测到的填料网络消失,这是由于结晶和熔融过程中都会影响填料网络结构,而熔融过程中网络的破坏更为显著.相变后网络的重建过程说明,相变过程不能完全破坏熔体中形成的团聚结构,填料网络容易重新形成.

关键词 复合材料, 填料网络, 团聚, 动态流变, 相变

聚合物基复合材料某些优异的性能,譬如导电性^[1~3]、导热性^[4]、阻燃性^[5,6]等都与填料网络的出现及特征密切相关.在加工和使用过程中,基体树脂的熔融和结晶会对复合材料中的填料网络产生显著影响,进而影响复合材料的最终性能.因此,研究相变过程中填料网络的变化对复合材料的设计有深刻的指导意义.很多文献报道了导电复合材料的正温度系数效应,即材料的导电性会在基体树脂熔融过程中突然下降,这是因为基体的熔融导致填料网络的破坏^[7].而当基体熔融后,填料粒子又可以进一步团聚而形成新的网络^[8,9].同时有研究表明,结晶过程中也存在着网络的破坏^[9].动态流变实验是研究复合材料中网络结构及其演变过程的有效手段,当填料网络形成后,复合材料熔体表现出非终端弛豫(类固体)行为^[1~3].利用动态流变实验可以进一步研究相变过程对填料网络的影响.

本文通过动态流变-电阻同步测试的方法,研究相变过程(熔融和结晶)对聚合物基导电复合材料中填料网络的影响.首先构筑一种填料粒子良好分散的导电复合材料^[10],通过在流变仪上恒温(熔融态)热处理,让填料粒子在聚合物中形成填料网络;随后研究原位结晶-熔融过程中填料网络的变化.

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯(iPP),牌号 T30S,熔融指数为 2.3 g/10min (230℃, 2.16 kg),粒料,中国兰州石化公司;炭黑(CB, BP 2000),平均粒径 15 nm,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值为 3.3 cm³/g,卡博特公司.

1.2 通过柔和混合法制备 iPP/CB 复合材料

先配置浓度为 0.03 g/mL CB 悬浮液,以 300 W 的超声功率对悬浮液超声分散 20 min.在聚合物熔融挤出过程中,把悬浮液以一定的速度从双螺杆挤出机(同向旋转双螺杆挤出机,SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司)的二次加料口注入到聚合物熔体中,悬浮液中液体高温蒸发后,CB 粒子均匀分布于树脂基体中^[10],得到 CB 质量分数为 6 wt% 的复合材料.挤出料条造粒干燥后,通过平板硫化机(XLB 型,青岛亚东橡机集团有限公司)压制成型,在 200℃、10 MPa 的条件下热压 5 min,获得测试试样.

1.3 动态流变-电阻同步测试实验

采用应力控制型流变仪(AR 2000ex,美国 TA 仪器公司),应用平行板夹具,直径为 25 mm.采用 Keithley 6517B 测量电阻.由于流变仪上下夹具都与其它部分绝缘,所以可以引入细铜线(对动态流变测试产生的影响可以忽略),在上下夹具之间施加一定的电压(0.5 V)并测量电流.

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-04-11 收稿, 2011-05-19 修稿; 教育部博士点基金(基金号 20100181110029)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11097

首先试样在流变仪中进行 1 h 的时间扫描,温度为 200℃,频率为 0.63 rad/s,应变量为 0.1%,目的是实时监测 CB 粒子在 iPP 熔体中自发团聚形成填料网络^[8,9]的过程;随后进行原位结晶-熔融实验,试样以 5 K/min 的降温速度从 200℃降温至 100℃,随即以 5 K/min 的升温速度从 100℃升温至 200℃,分别记录储能模量与电阻率随时间的变化曲线.实验中试样温度从 200℃降到 100℃,虽然没有结晶完成,但主结晶已完成,下文结晶特指主结晶.对恒温热处理前后以及原位结晶-熔融前后的试样进行频率扫描,用以探究填料网络的存在,频率范围为 0.06 ~ 628 rad/s,应变量为 0.5%.

1.4 示差扫描量热法(DSC)分析

称取约 5 mg 试样,采用美国 TA 公司 Q20 型 DSC 仪器进行测试.氮气保护下快速升温至 200℃,平衡 5 min 消除热历史;然后以 5 K/min 的速度降温至 100℃,随即以 5 K/min 的速度升温至 200℃.

2 结果与讨论

2.1 iPP/CB 导电复合材料中填料网络的形成

图 1 是复合材料恒温热处理过程中体积电阻率和储能模量随时间的变化曲线.从图中可以看出,复合材料的电阻率在恒温热处理过程中随时间的增加而单调下降,同时,储能模量也随时间单调上升.这和文献中报道的实验结果^[8,9]相吻合,都是因为在聚合物熔体中,CB 粒子可以进行扩散运动并发生不可逆的团聚,进而完善网络结构,故表现为导电性和弹性效应的增强.

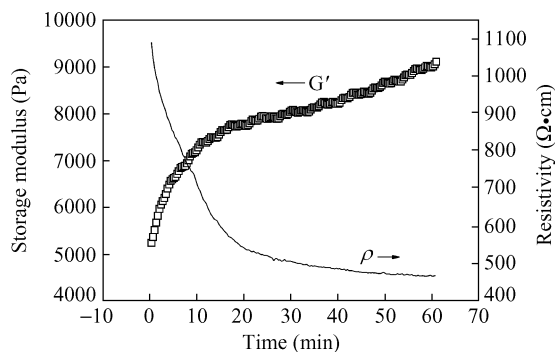


Fig. 1 Evolution of the storage modulus and the electrical resistivity of the composite melt containing 6 wt% CB

图 2 比较了恒温热处理前后试样动态流变参数的频率依赖性.从图 2(a)中可以看出,纯 iPP

熔体储能模量(G')的低频频率依赖性大致满足 $\lg G' \propto 2 \lg \omega$,而加入 CB 粒子后,复合材料熔体的储能模量显著提高,但在低频区并没有出现显著的平台现象,这说明复合材料中并不存在可以被动态流变实验检测到的填料网络结构.而经过恒温热处理后复合材料熔体在低频区的储能模量有所增加,同时也显著地出现了低频平台,可以看出,体系中形成了填料网络.从图 2(b)中损耗因子($\tan \delta$)随频率变化的趋势可以看出,初始制备的复合材料熔体的损耗因子随着频率的上升而单调下降,这和纯 iPP 熔体的变化趋势一致,说明熔体中不存在网络结构,而当复合材料熔体经历过 1 h 的恒温热处理后,在频率扫描中的低频区,损耗因子随着频率的增大而增大,这说明 CB 粒子在 iPP 熔体中形成了可以被动态流变实验检测到的填料网络^[3, 11-14].

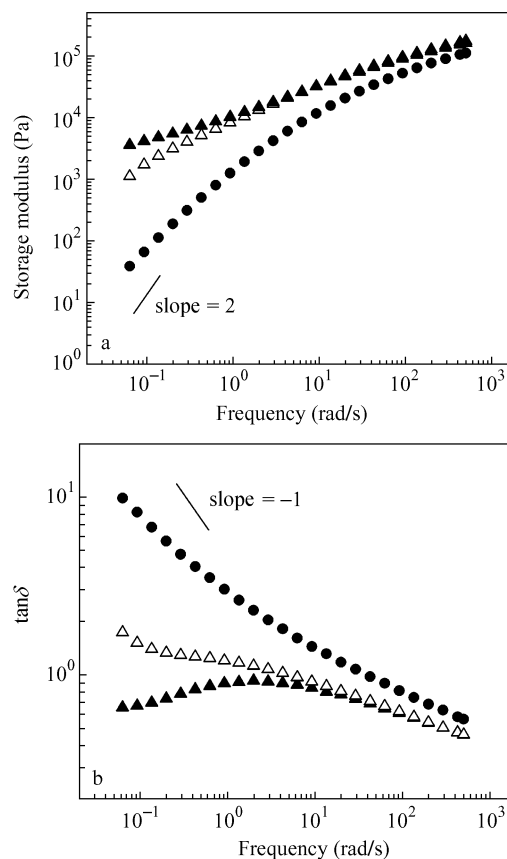


Fig. 2 Frequency dependence of the storage modulus and the loss tangent ($\tan \delta$) for the neat iPP melt and for the composite melt before and after melt annealing for 1 h
● Neat iPP melt; △ Composite melt before melt annealing; ▲ Composite melt after melt annealing

从图 1、2 中可以看到,初始试样中已经存在导电网络(未经恒温热处理试样的体积电阻率达

$10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), 但此时动态流变实验中却未检测出网络, 这归因于流变网络和导电网络机理上的区别^[15]. 另外, 我们在实验中也发现, 虽然网络结构可以通过恒温热处理获得, 但这个网络受基体相变的影响很大. 下面利用原位结晶-熔融实验, 实时监测相变过程中填料网络的变化.

2.2 基体相变对 iPP/CB 复合材料中填料网络的影响

通过动态流变-电阻同步测试的方法, 在流变仪上进行原位结晶-熔融实验, 可实时监测树脂基体相变过程对复合材料填料网络的影响. 图 3 是 iPP/CB(6 wt%) 复合材料试样经过 1 h 等温热处理(200℃)后进行原位结晶(图 3(a))-熔融(图 3(b))过程中的储能模量及体积电阻率随时间变化的曲线. 从图 3(a)中可以看出, 试样降温过程中, 当温度降至 134℃(接近 DSC 实验中得到的结晶起始温度, 见图 4)时, 试样的储能模量迅速上升, 这是因为材料中发生了结晶^[16], 形成一个由无规聚合物链连接的聚合物晶片网络, 这个网络中晶片的生长, 使储能模量在结晶过程中快速增长. 与此同时, 基体结晶也使电阻率提高, 这说明结晶过程会影响填料网络结构, 使网络中某些连接点断开. 结晶过程对填料网络的影响可能是由于晶片的生长对填料产生排斥力^[17,18], 而导致填料粒子网络中较弱的连接点被破坏.

图 3(b)给出 iPP/CB(6 wt%) 复合材料熔体原位熔融过程中的电阻率和储能模量的变化曲线. 从图中可看出, 储能模量呈现两个平台区和一个转变区, 转变区对应的温度范围是 140~170℃(对应于聚合物基体的熔融, 见图 4 中的 DSC 升温曲线), 而在约 162℃时储能模量的下降幅度最大(此时聚合物基体熔融最为迅速, 见图 4); 在转变区开始时, 电阻率开始上升, 在 150℃左右上升最为显著, 而当储能模量下降最明显时, 电阻率达到最高值, 随后电阻率就开始快速下降. 储能模量的两个平台区分别代表熔融前后的模量, 而转变区反映了熔融过程模量的变化, 模量的迅速下降说明 iPP 晶区发生快速熔融. 从熔融过程中电阻率的变化可以看出, 熔融过程会对填料网络产生破坏, 这是由于熔融过程中基体的膨胀会撑开网络中比较弱的连接点^[9]. 而当晶体熔融到一定程度后(不需要完全熔融), CB 粒子就可以在基体中运动并重新构建网络.

从原位结晶-熔融过程中电阻率的变化趋势

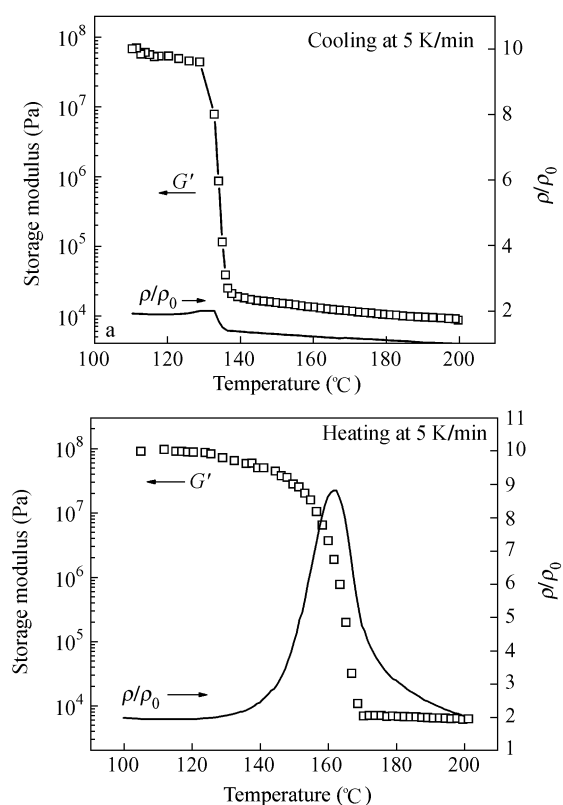


Fig. 3 Evolution of the storage modulus and the relative resistivity (ρ/ρ_0) during *in situ* crystallization and melting a) *in situ* crystallization; b) *in situ* melting; The resistivity at time zero is indicated as ρ_0 .

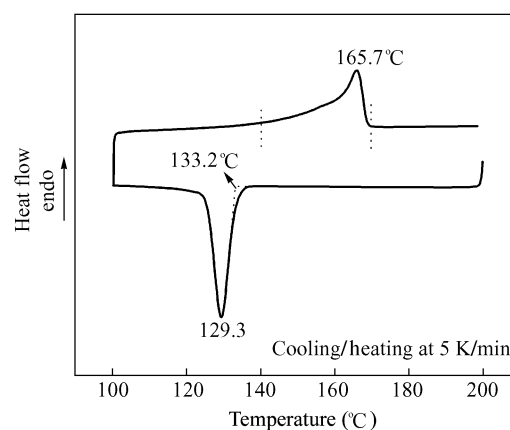


Fig. 4 DSC cooling and heating curves for the iPP/CB composite with 6 wt% CB

可以看出, 结晶过程对网络结构的影响(相对电阻率上升到 2)较小, 而熔融过程对网络结构的破坏比较明显(相对电阻率从 2 上升到 9). 这可能是因为结晶过程中的温度逐渐下降, 体系黏度迅速下降, CB 粒子的重排比较困难, 同时结晶过程是一个体积收缩过程, 会阻碍填料网络的破坏; 而

熔融过程基体迅速膨胀,可以使填料网络中更多的弱连接点被撑开,以致电阻率迅速上升。

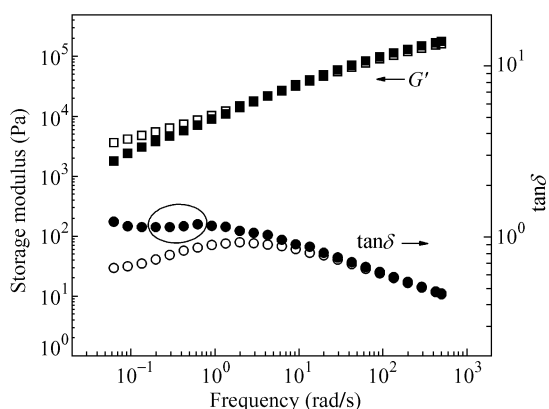


Fig. 5 Frequency dependence of the storage modulus (G') and the loss tangent ($\tan\delta$) before (hollow symbols) and after (solid symbols) *in situ* crystallization and melting

图5给出原位结晶-熔融前后复合材料熔体的动态流变性能,考察相变前后复合材料中填料网络的特点,其中空心点和实心点分别代表原位结晶-熔融前后试样的储能模量和损耗因子。可以看出,在经历原位结晶-熔融后,试样在低频区的储能模量降低,相同频率下的损耗因子变大。说明材料的损耗特性更加明显了,即材料黏弹性中弹性部分的贡献变小了。相变后所进行的频率扫描中储能模量在低频区的平台结构变得不明显,同时前3个损耗因子的数值并没有随着频率的上升而上升,说明在经历结晶-熔融后,复合材料熔体中并不存在可以被动态流变实验检测到的填料网络,这和恒温热处理1 h后的复合材料熔体有着显著的区别。这进一步说明基体的相变过程可以破坏复合材料中的填料网络结构。但同时也可以看出,在原位结晶-熔融实验后对试样进行的频率扫描中就可以检测到新的填料网络(频率扫描中的第4~7个点有上升的趋势,见图5中圆圈标示的点),说明经过相变后试样中的填料网络能较快地重建。

比较相变前后填料网络构建情况的差异,有利于进一步了解相变过程对网络产生的影响。从

图6中可以看出,经历过原位结晶-熔融后复合材料熔体的储能模量显著下降,这归因于聚合物基体的相变引起填料网络的破坏。但相变后储能模量仍高于试样的初始模量,这说明,热处理过程中构建的网络结构并不会由于基体的相变而完全破坏。保留下来的团聚结构可以在聚合物熔体中较快地形成新的网络,这也说明为什么我们在相变后的频率扫描中就能检测出网络结构。同时可以看出,相变后进行1 h的热处理,储能模量可以完全恢复并且超越相变前的数值,这也证明了破坏后的网络可以在熔体中重建并进一步完善。

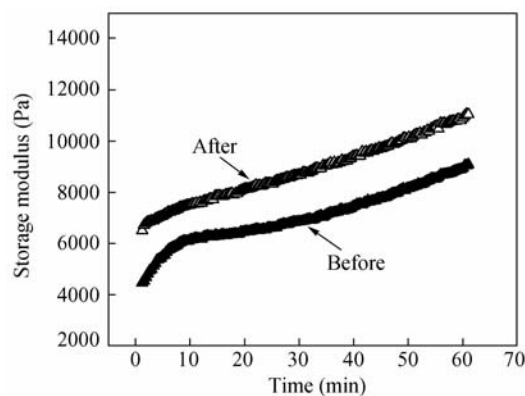


Fig. 6 Comparison of the development of the storage modulus before and after *in situ* crystallization and melting

3 结论

本文研究了相变过程对复合材料中填料网络的影响。通过动态流变-电阻同步测试可以看出,聚合物基体的结晶和熔融过程都对填料网络产生影响,熔融过程中填料网络的破坏更为显著。经过原位结晶-熔融后,能够被动态流变实验检测到的填料网络消失,但它重新形成的速度比较快。结晶过程中的网络破坏归因于片晶的生长撑开了网络中的某些弱连接点,而熔融过程中的网络破坏是由于基体的迅速膨胀导致更多网络节点的破坏。相变后网络的重建过程说明,相变过程不能完全破坏熔体中形成的团聚结构,填料网络容易重新形成。

REFERENCES

- 1 Du F, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 9048 ~ 9055
- 2 Potschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin S, Lellinger D. *Polymer*, 2004, 45(26): 8863 ~ 8870
- 3 Wu G, Zheng Q. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42(7): 1199 ~ 1205
- 4 Moissala A, Li Q, Kinloch I A, Windle A H. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(10): 1285 ~ 1288
- 5 Kashiwagi T, Du F, Douglas J F, Winey K I, Harris R H, Shields J R. *Nat Mater*, 2005, 4(12): 928 ~ 933
- 6 Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan S R, Pack W, Rafailovich M, Yang Y, Grulke E, Shields J, Harris R, Douglas J. *Polymer*, 2008, 49(20): 4358 ~ 4368
- 7 Hindermann-Bischoff M, Ehrburger-Dolle F. *Carbon*, 2001, 39(3): 375 ~ 382
- 8 Wu G Z, Asai S, Zhang C, Miura T, Sumita M. *J Appl Phys*, 2000, 88(3): 1480 ~ 1487
- 9 Deng H, Skipa T, Zhang R, Lellinger D, Bilotti E, Alig I, Peijs T. *Polymer*, 2009, 50(15): 3747 ~ 3754
- 10 Liu Zhengying(刘正英), Yu Runze(于润泽), Yang Mingbo(杨鸣波), Feng Jianming(冯建民), Yang Wei(杨伟), Yin Bo(尹波). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2007, (1): 53 ~ 58
- 11 Cassagnau P, Melis F. *Polymer*, 2003, 44(21): 6607 ~ 6615
- 12 Wu G, Lin J, Zheng Q. *Polymer*, 2006, 47(7): 2442 ~ 2447
- 13 Xu D H, Wang Z G, Douglas J F. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 815 ~ 825
- 14 Winter H H, Mours M. *Adv Polym Sci*, 1997, 134: 165 ~ 234
- 15 Skipa T, Lellinger D, Böhm W, Saphiannikova M, Alig I. *Polymer*, 2010, 51: 201 ~ 210
- 16 Pogodina N V, Winter H H. *Macromolecules*, 1998, 31(23): 8164 ~ 8172
- 17 Zhang W, Dehghani-Sanij A A, Blackburn R S. *J Mater Sci*, 2007, 42(10): 3408 ~ 3418
- 18 Khan J, Harton S E, Akcora P, Benicewics B C, Kumar S K. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5741 ~ 5744

INFLUENCE OF PHASE TRANSITION ON THE FILLER NETWORK IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE/CARBON BLACK COMPOSITES

HUANG Shilin, LIU Zhengying, YIN Chaolu, GAO Yongjuan, WANG Yu, YANG Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065)

Abstract The influence of phase transition on the filler network in the isotactic polypropylene/carbon black (*i*PP/CB) composite was studied. The combination of dynamic rheological and electrical measurements was used to monitor the evolution of the conductive resistivity and storage modulus of the composite during melt annealing and *in situ* crystallization and melting. In order to obtain a composite with a good filler dispersion state and with a strong tendency of filler aggregation, the mild blending method was used to fabricate the composite. An *i*PP/CB composite containing 6 wt% CB was used. The results suggest that the CB particles can aggregate and form a filler network in the composite during melt annealing, while the formed filler network could be affected by the phase transition (crystallization and melting) of the polymer matrix. In the crystallization process, the resistivity of the composite increases slightly, indicating that the growing lamellae can maneuver the filler particles and break some weak linkages in the filler network. In the melting process, the resistivity of the composite increases significantly, revealing the expansion of the polymer matrix leads to the significant breakdown of the filler network. After *in situ* crystallization and melting, the filler network which can be detected by the dynamic rheological experiment disappears, demonstrating that the phase transition breaks the filler network. The different developments of the storage modulus before and after phase transition show that the phase transition process cannot destroy all the aggregation structure which has formed in the previous melt annealing process. The filler network can be reconstructed quickly after *in situ* crystallization and melting.

Keywords Composite, Filler network, Aggregation, Dynamic rheology, Phase transition