

多壁碳纳米管填充聚苯乙烯复合体系的动态流变特性*

管爱枝^{1,2} 宋义虎^{1**} 谭业强¹ 郑强^{1**}

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

(² 浙江科技学院机械与汽车工程学院 杭州 310023)

摘要 应用两相模型探讨多壁碳纳米管(MWCNTs)填充聚苯乙烯(PS)复合体系的动态流变特性. 结果表明,体系线性黏弹行为与PS本体的应变放大效应及MWCNTs填料相的弛豫密切相关. 在不同温度下,应变放大因子(A_f)随MWCNTs体积分数(φ)的变化规律符合扩散控制的粒子串聚集(CCA)模型. $\varphi < 0.020$ 时, MWCNTs分散较均匀,温度变化对 A_f - φ 关系无显著影响. φ 较高时, MWCNTs形成聚集体, A_f 随温度升高而显著降低. 填料相特征动态模量(G'_f 与 G''_f)随温度的变化符合Arrhenius关系,且活化能(E'_a 与 E''_a)在 $\varphi = 0.025$ 附近发生不连续变化,说明温度对均匀分散的MWCNTs($\varphi < 0.020$)与MWCNTs逾渗网络($\varphi > 0.025$)的黏弹行为具有不同的影响规律. 复合体系黏弹逾渗现象与导电逾渗密切相关,导电逾渗转变上限浓度范围为 $\varphi = 0.020 \sim 0.025$.

关键词 两相模型, 多壁碳纳米管, 聚苯乙烯, 复合体系, 动态流变特性, 逾渗

随填料体积分数(φ)增加,粒子填充聚合物可从简单的黏性液体转变为高弹性固体. φ 较低时, Einstein方程、Guth-Gold方程及其修正形式可描述固体填料的流体力学增强效应^[1-3]. 然而, φ 足够高且粒子相互接触时,难以直接解析这些流体力学方程,迄今也鲜有建立一个与实际结构相符的理论模型.

粒子填充聚合物的动态储能模量 $G'(\omega)$ 、损耗模量 $G''(\omega)$ 、复数模量 $G^*(\omega)$ 与复数黏度 $\eta^*(\omega)$ 明显高于纯聚合物的对应参数;高填充情况下低频率(ω)区域甚至出现第二平台(second plateau). 这种类液-类固态转变(liquid-like to solid-like transition)的机制与多种因素有关,如粒子表面吸附高分子的链弛豫减缓^[4-7]、粒子间的分子链桥接^[8,9]、低浓度和中等浓度下的粒子网络^[10]、高浓度下粒子间胶粒摩擦作用^[11]和间接接触粒子间润滑效应的破坏^[12],等等.

线性动态流变特性对填充聚合物中粒子填料分散状态有敏感响应^[13]. 为解释线性流变特性随 φ 的变化规律,作者^[14]将屈服和应变放大效应引入填充聚合物,提出两相模型

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

式中, $G^*(\omega)$ 、 $G_m^*(\omega)$ 和 $G_f^*(\omega)$ 分别为填充体

系、高分子基体和填料相聚集体的复数模量. $A_f(\varphi)$ 为应变放大因子^[15],与 ω 无关. 根据微流变模型^[16], $G'_f(\omega, \varphi)$ 具有微弱的 ω 依赖性,而 $G''_f(\omega, \varphi)$ 近似与 ω 无关,即

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

式中, α 为指数, $G'_f(\varphi)$ 为填料相在 $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ 时的储能模量, $G''_f(\varphi)$ 代表填料相的黏性贡献. 假设 $\alpha = 0$,即忽略填料相黏弹响应的 ω 依赖性,我们^[14]发现,方程(1)可描述炭黑(CB)填充高密度聚乙烯(HDPE)与乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)的 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ 、 $|G^*(\omega)|$ 和 $|\eta^*(\omega)|$,但不能很好地解释 φ 对低 ω 区域 $\tan \delta$ 的影响. 本文研究PS/MWCNTs复合体系的动态流变特性,考察两相模型的适用性,解释温度与 φ 对动态流变性的影响机制.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯(PS, 牌号SGM-085, 香港派格公司产品), 其重均分子量(M_w)为 2.21×10^5 , 密度(ρ)为 1.05 g cm^{-3} , 熔融指数(MI) 0.9 g min^{-1} ; 抗氧剂(牌号B215, Ciba-Geigy公司产品), 相对分子量647, 熔点(T_m)为 $180 \sim 185^\circ\text{C}$; 气相沉积

* 2010-03-29 收稿, 2010-06-08 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774085)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10092

法制得的多壁碳纳米管(MWCNTs, 纯度 > 95%, 深圳纳米港有限公司产品), 外径(d) < 10 nm, 长为 1 ~ 2 μm , 比表面积为 40 ~ 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

1.2 样品制备

原料使用前均在 70 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 30 h. 在 190 $^{\circ}\text{C}$ 、50 r/min 下, 采用 XSS-300 转矩流变仪将 PS、MWCNTs、抗氧剂(抗氧剂与 PS 质量比为 2/100)混合 10 min, 将混合料在 190 $^{\circ}\text{C}$ 、14.5 MPa 下热压 10 min, 制成直径 25 mm、厚 1.5 mm 的圆片. 测试前所有试样均经热处理以消除残余应力的影响.

1.3 测试表征

采用先进流变扩展系统(ARES, 美国 Rheometrics 公司)以平板模式测试动态流变行为. 动态频率扫描的条件为 100 ~ 0.03 rad s^{-1} , 应变为 1% ~ 8% (在线性黏弹性范围内).

采用透射电子显微镜(TEM, 型号 JEM-4230, 日本 JEOL 公司)观察超薄切片样品的微观形态.

2 结果和讨论

图 1 给出 180 $^{\circ}\text{C}$ 下 PS/MWCNTs 复合体系 G' 、 G'' 、 $|G^*|$ 、 $|\eta^*|$ 和 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线. 可见, MWCNTs 填充导致模量与黏度在整个 ω 范围内均增大; ϕ 较低时, 体系呈类液态行为, 即低 ω

区域 $G' < G''$; $\phi = 0.035$ 时, 体系呈类固态行为, 即低 ω 区域 $G' \approx G''$, 意味着逾渗网络的形成^[7-19]. 纯聚合物 $\tan\delta$ 斜率为负值, 而复合体系 $\tan\delta$ 随 ϕ 增加而逐步减小, 高填充时 $\tan\delta$ 曲线出现弛豫峰. $\phi \leq 0.030$ 时, 低 ω 区域 $\tan\delta$ 斜率为正, 表明复合体系发生类液-类固转变. ω 较高时, 复合体系高 ω 区域模量和黏度曲线几乎平行于纯聚合物, 说明 MWCNTs 不影响基体的短时弛豫. 在低 ω 区, 模量的 ω 依赖性随 ϕ 增加而逐渐减弱. PS 在低 ω 区域呈长时牛顿黏度平台, 而复合体系不存在牛顿区域, 剪切变稀行为随 ϕ 增加而增强. $\phi \leq 0.010$ 时, 复合体系的线性黏弹行为符合时间-温度叠加(TTS)原理; ϕ 较高时, TTS 原理失效.

图 2 为 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$ 下复合体系 G' 、 G'' 、 $|G^*|$ 、 $|\eta^*|$ 、 $\tan\delta$ 曲线, 动态流变特性总体上与 180 $^{\circ}\text{C}$ 相似.

图 1、图 2 中实线为采用式(1)、(2)拟合动态模量的最佳结果, 表 1 列出所得两相模型参数 A_f (ϕ)、 α 、 $G'_{f1}(\phi)$ 与 $G''_{f0}(\phi)$.

图 3 显示 A_f - ϕ 关系. 可见, 在所研究温度范围内, A_f 随 ϕ 增加而增大. 实际上, A_f 源于刚性填料所导致的瞬态流体力学增强效应^[20, 21]. 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, A_f 随 ϕ 增加而显著变化; 220 $^{\circ}\text{C}$ 时, A_f 变化幅度较小. 另一方面, $\phi < 0.020$ 时, 不同温度下的 A_f

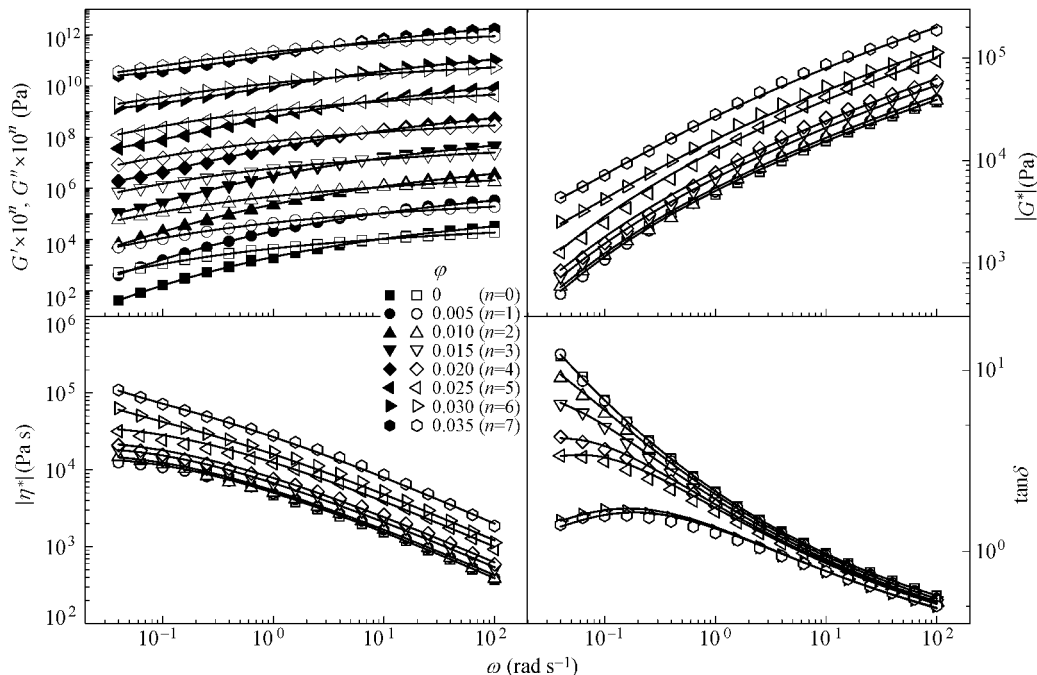


Fig. 1 G' (solid symbol) and G'' (hollow symbol), $|G^*|$, $|\eta^*|$ and $\tan\delta$ against ω for PS/MWCNTs composites at 180 $^{\circ}\text{C}$. The data of G' and G'' are vertically shifted by a factor of 10^6 ; The solid curves are calculated according to Eq. (1) and Eq. (2).

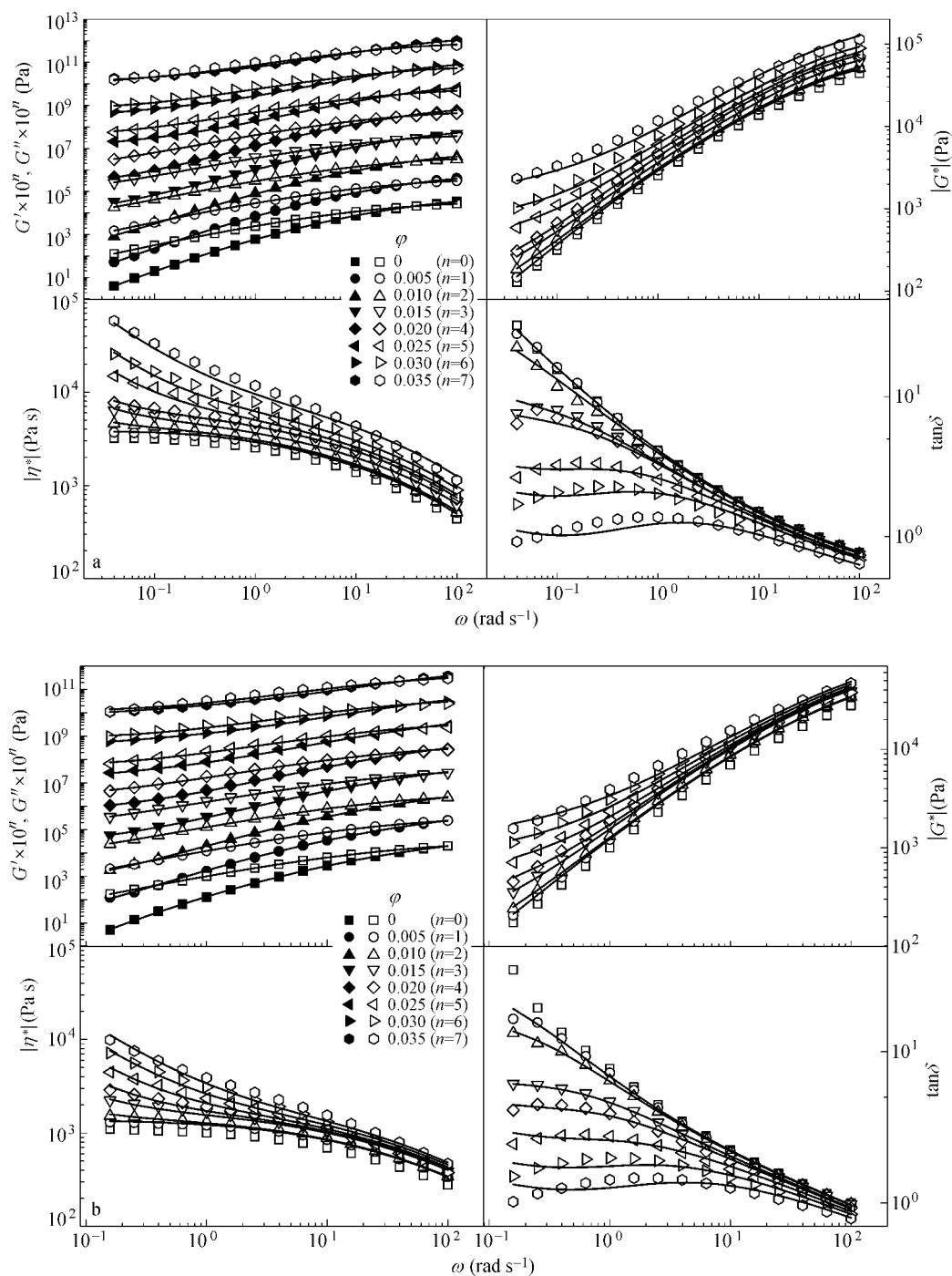


Fig. 2 G' (solid symbol) and G'' (hollow symbol), $|G^*|$, $|\eta^*|$ and $\tan\delta$ against ω for PS/MWCNTs composites at 200°C (a) and 220°C (b). The data of G' and G'' are vertically shifted by a factor of 10^n ; The solid curves are calculated according to Eq. (1) and Eq. (2).

Table 1 Fitting parameters for the two phase model

φ	$A_i(\varphi)$			$G'_{fi}(\varphi)$ (Pa)			$G''_{fd}(\varphi)$ (Pa)			α		
	180°C	200°C	220°C	180°C	200°C	220°C	180°C	200°C	220°C	180°C	200°C	220°C
0.005	1.02	1.16	1.22	2	4	15	4	3	3	0.67	0.70	0.65
0.010	1.08	1.21	1.22	105	40	35	20	38	40	0.60	0.65	0.59
0.015	1.33	1.40	1.41	305	200	140	30	85	115	0.55	0.63	0.55
0.020	1.52	1.64	1.43	600	280	250	45	110	240	0.47	0.60	0.49
0.025	2.40	1.76	1.44	1200	760	550	50	400	500	0.45	0.43	0.43
0.030	2.75	2.00	1.48	3700	1550	1100	580	700	800	0.34	0.38	0.36
0.035	4.55	2.70	1.50	6500	4500	1900	1100	1120	1150	0.32	0.35	0.32

值较接近; φ 较高时, A_f 随温度升高而明显降低, 表明 MWCNTs 在 PS 中的分散是不稳定的, 随温度而发生变化. 在研究温度范围内, 体系以黏性为主 (低 ω 区域 $G' < G''$), 基体弛豫、解吸附易导致 MWCNTs 迁移、团聚. 温度越高, MWCNTs 越易经由扩散而发生团聚^[22]. 对于非对称棒状粒子, A_f 与粒子长径比有关^[6]. $\varphi > 0.020$ 时, MWCNTs 团聚导致高温下团聚体的长径比降低, 团聚体所吸附的 PS 链相对数目减少, 导致应变放大效应减弱. 由表 1 可见, φ 不同的复合体系中, 均存在 $1 > \alpha > 0$, 表明填料相弹性组分具有一定的 ω 依赖性, 即 MWCNTs 表面吸附的 PS 分子参与填料相弛豫. α 随 φ 增加而显著降低, 即填料相弹性组分 ω 依赖性随 φ 增加而逐渐减弱.

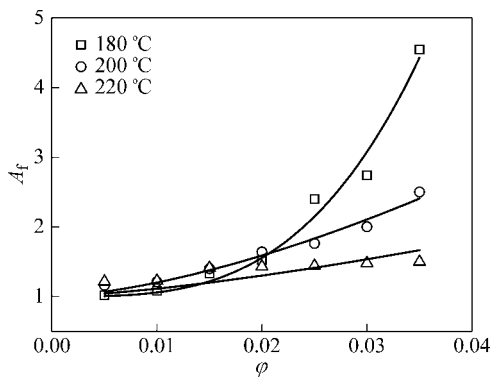


Fig. 3 A_f as a function of ϕ for PS/MWCNTs composites

The solid curves are calculated according to Eq. (3)

对于扩散控制的粒子串聚集 (CCA) 过程, 自相似刚性聚集体的应变放大效应满足 Huber-Vilgis 方程^[22~24]

$$A_f(\varphi) = 1 + C(a_\varphi \varphi)^{\frac{2}{3-d_f}} \quad (3)$$

式中, 变量 C 与初级粒子尺寸、聚集体尺寸、聚集体不规则扩散指数及分维度 d_f 有关. CCA 模型预测 d_f 理论值为 1.80, 不同体系实测 d_f 值大致为 1.5 ~ 2.8^[22, 25~28]. 在图 3 中, 拟合得到 180 °C、200 °C、220 °C 下 d_f 值分别为 2.38 ± 0.09 ($R^2 = 0.9786$)、 1.71 ± 0.14 ($R^2 = 0.97249$)、 1.60 ± 0.04 ($R^2 = 0.49$). 可见, MWCNTs 在高温下团聚造成聚集体分维度降低.

由表 1 还可看出, 在给定温度下, 填料相特征动态模量 G'_{f1} 与 G''_{f0} 均随 ϕ 增加而显著增大. 另一方面, 随温度升高, G'_{f1} 显著降低, 而 G''_{f0} 显著增大, 说明填料相的弹性与黏性组分具有不同的温度依赖性. 图 4 显示 G'_{f1} 与 G''_{f0} 随温度倒数 ($1/T$) 的变化.

G'_{f1} 、 G''_{f0} 均与 $1/T$ 呈线性关系, 符合 Arrhenius 关系

$$G'_{f1} \sim \exp(E'_a/RT) \quad (4)$$

$$G''_{f0} \sim \exp(-E''_a/RT) \quad (5)$$

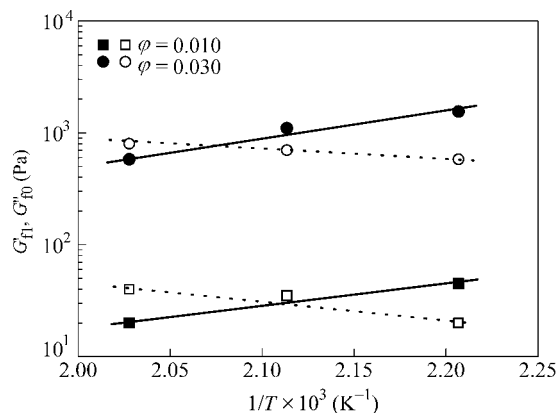


Fig. 4 G'_{f1} (solid symbols) and G''_{f0} (hollow symbols) as a function of reciprocal temperature for PS/MWCNTs composites with $\varphi = 0.010$ and 0.030 respectively

The solid and dotted lines are drawn according to Eq. (4) and Eq. (5)

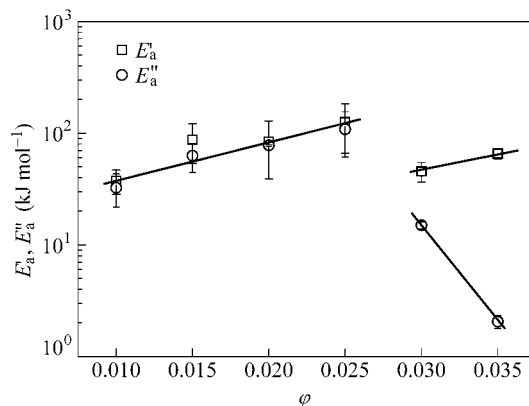


Fig. 5 Activation energies E'_a and E''_a as a function of φ for PS/MWCNTs composites

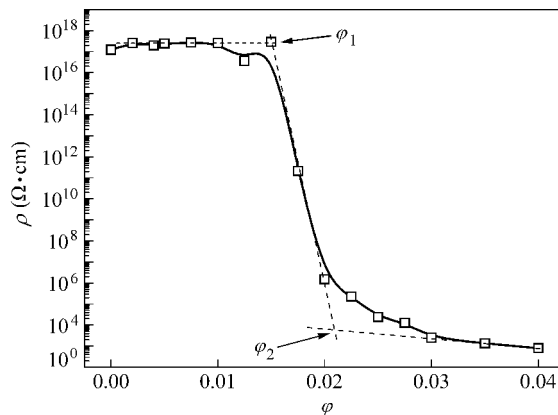


Fig. 6 Volume resistivity ρ as a function of φ for PS/MWCNTs composites at room temperature

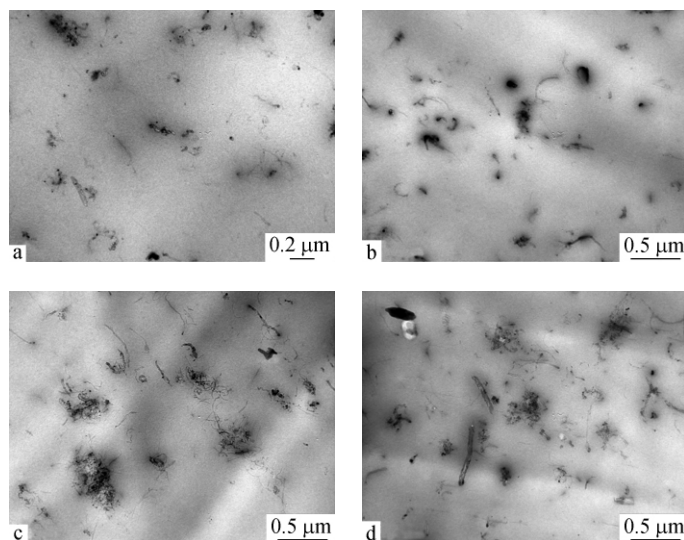


Fig. 7 TEM graphs of PS/MWCNTs composites with $\phi = 0.010$ (a), $\phi = 0.020$ (b), $\phi = 0.030$ (c), and $\phi = 0.035$ (d)

图 5 显示拟合得到的活化能 E'_a 与 E''_a 值. $\phi < 0.025$ 时, E'_a 与 E''_a 均随 ϕ 增加而增大, 二者无显著差异. ϕ 较高时, E'_a 与 E''_a 具有不同的变化趋势, 填料相弹性组分的温度依赖性随 ϕ 增加而变得显著, 而黏性组分的温度依赖性随 ϕ 增加而迅速减弱. 在 $\phi = 0.025$ 附近, E'_a 与 E''_a 的浓度依赖性发生不连续变化.

图 6 给出复合体系室温体积电阻率 ρ 随 ϕ 的变化. 复合体系在 $\phi_1 = 0.015$ 发生绝缘体-半导体转变, 在 $\phi_2 = 0.021$ 发生半导体-导体转变, 呈现典型的逾渗现象^[9,29~33]. 图 7 显示复合体系 TEM 观察结果. $\phi \leq 0.020$ 时, MWCNTs 分散较均匀; ϕ 较高时, MWCNTs 发生团聚而形成聚集体. 可见, MWCNTs 在导电逾渗转变上限 ϕ_2 附近发生团聚, 导致活化能 E'_a 与 E''_a 发生不连续变化.

3 结论

两相模型可较好地描述 PS/MWCNTs 复合体系的动态流变特性. ϕ 较低时, MWCNTs 分散较均匀, 体积电阻率没有明显变化, 且 $\phi < 0.020$ 时, A_f 不随温度而显著变化; ϕ 较高时, MWCNTs 发生团聚, $\tan\delta$ 曲线呈现弛豫峰, 体积电阻率急剧下降, A_f 随温度升高而显著降低. 填料相特征动态模量 (G'_{f1} 与 G''_{f0}) 随温度的变化符合 Arrhenius 关系, 活化能 (E'_a 与 E''_a) 在 $\phi = 0.025$ 附近发生不连续变化. $\phi = 0.020 \sim 0.025$ 对应导电逾渗上临界浓度, 温度对均匀分散的 MWCNTs ($\phi < 0.020$) 与 MWCNTs 逾渗网络 ($\phi > 0.025$) 的黏弹行为具有不同的影响规律.

REFERENCES

- 1 Ahmed A, Jones F R. J Mater Sci, 1990, 25: 4933 ~ 4942
- 2 Kraus G. Adv Polym Sci, 1971, 8: 155 ~ 237
- 3 Osman M A, Atallah A, Schweizer T, Ottinger H C. J Rheol, 2004, 48: 1167 ~ 1184
- 4 Osman M A, Atallah A. Polymer, 2006, 47: 2357 ~ 2368
- 5 Sarvestani A S, Jabbari E. Macromol Theor Simul, 2007, 16: 378 ~ 385
- 6 Aranguren M I, Mora E, DeGroot J V, Macosko C W. J Rheol, 1992, 36: 1165 ~ 1182
- 7 Sternstein S S, Zhu A J. Macromolecules, 2002, 35: 7262 ~ 7273
- 8 Yurekli K, Krishnamoorti R, Tse M F, McElrath K O, Tsou A H, Wang H C. J Polym Sci, Polym Phys, 2001, 39: 256 ~ 275
- 9 Allegra G, Raos G, Vacatello M. Prog Polym Sci, 2008, 33: 683 ~ 731
- 10 Li L, Masuda T. Polym Eng Sci, 1990, 30: 841 ~ 847
- 11 Mansoutre S, Colombet P, van Damme H. Cement Concrete Res, 1999, 29: 1441 ~ 1453
- 12 Ancey C, Jorrot H. J Rheol, 2001, 45: 297 ~ 319
- 13 Bar-Chaput S, Carrot C. Rheol Acta, 2006, 45: 339 ~ 347

- 14 Song Y,Zheng Q,Cao Q. J Rheol,2009,53:1379 ~ 1388
- 15 Mullins L,Tobin NR. J Appl Polym Sci,1965,9:2993 ~ 3009
- 16 Wolthers W,vandenEnde D,Breedveld V,Duits M H G,Potani A A,Wientjes R H W,Mellema J. Phys Rev E,1997,56:5726 ~ 5733
- 17 Wang M J. Rubber Chem Technol,1998,71:520 ~ 589
- 18 Wang Y,Wang J J. Polym Eng Sci,1999,39:190 ~ 198
- 19 Li Wenchun(李文春),Shen Lie(沈烈),Sun Jin(孙晋),Zheng Qiang(郑强),Zhang Mingqiu(章明秋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2):269 ~ 273
- 20 Frohlich J,Niedermeier W,Luginsland H D. Compos Part A-Appl Sci,2005,36:449 ~ 460
- 21 Kluppel M,Schramm J. Macromol Theor Simul,2000,9:742 ~ 754
- 22 Kluppel M. Adv Polym Sci,2003,164:1 ~ 86
- 23 Huber G,Vilgis T A. Kaut Gummi Kunstst,1999,52:102 ~ 107
- 24 Heinrich G,Kluppel M,Vilgis T A. Curr Opin Solid St M,2002,6:195 ~ 203
- 25 Heinrich G,Kluppel M. Filled Elastomers Drug Delivery Systems,2002,160:1 ~ 44
- 26 Kluppel N. Macromol Symp,2003,194:39 ~ 45
- 27 Haas W,Zrinyi M,Kilian H G,Heise B. Colloid Polym Sci,1993,271:1024 ~ 1034
- 28 Potani A A,Derooij R,Vandenende D,Mellema J. J Chem Phys,1995,102:5845 ~ 5853
- 29 Kirkpatrick S. Rev Mod Phys,1973,45:574 ~ 588
- 30 Benguigui L,Yaebowicz J,Narkis M. J Polym Sci,Polym Phys,1987,25:127 ~ 135
- 31 Leisen J,Breidt J. Rubber Chem Technol,1999,72:1 ~ 14
- 32 Bao H D,Guo Z X,Yu J. Chinese J Polym Sci,2009,27(3):393 ~ 398
- 33 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

DYNAMIC RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE/MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES COMPOSITES

GUAN Aizhi^{1,2}, SONG Yihu¹, TAN Yeqiang¹, ZHENG Qiang¹

⁽¹⁾ Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

⁽²⁾ School of Mechanical and Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023)

Abstract Dynamic rheological properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) filled polystyrene (PS) melt were investigated in relation to a two phase model proposed by authors. The linear viscoelastic behavior of the composites is related to the strain amplification effect of the bulky polymer phase far away from the filler inclusions and the relaxation of the filler phase. Dependence of strain amplification factor (A_f) on MWCNTs volume fraction (φ) at different temperatures accords with the diffusion-controlled cluster-cluster aggregation (CCA) model. At $\varphi < 0.020$, MWCNTs are rather homogeneously dispersed in the matrix, and no remarkable change appears in the relation between A_f and φ with increasing temperature. A_f decreases obviously with increasing temperature at higher φ where MWCNTs form cluster aggregates. Characteristic dynamic moduli (G'_{fl} and G''_{fl}) of the filler phase as a function of temperature follow Arrhenius law with the corresponding activation energies (E'_a and E''_a) varying discontinuously at $\varphi = 0.025$, suggesting that the temperature dependence of viscoelasticity of the homogeneously dispersed MWCNTs at $\varphi < 0.020$ is considerably different from that of the MWCNTs percolation network at $\varphi > 0.025$. The viscoelastic percolation is closely related to the conduction percolation, and the discontinuous variations of activation energies in ϕ range from 0.020 to 0.025 appear in the vicinity of the upper limit of the conduction percolation threshold. The dispersion of MWCNTs in the matrix has been verified in transmission electron microscope (TEM) observation.

Keywords Two phase model, Multi-walled carbon nanotubes, Polystyrene, Composites, Dynamic rheological properties, Percolation