

MWCNTs 与疏水纳米 SiO₂ 填充 PMMA/PS 共混物的导电与动态流变行为*

黄真芝 宋义虎** 谭业强 郑 强**

(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)

摘 要 以多壁碳纳米管(MWCNTs)为导电填料、疏水纳米二氧化硅(SiO₂)为非导电填料,填充不相容聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚苯乙烯(PS) (1/1, V/V)共混物,制备(PMMA/SiO₂)/(PS/MWCNTs)四元导电高分子复合材料(CPC),研究其导电逾渗与动态流变行为,并与 PMMA/(PS/MWCNTs)三元 CPC 进行对比. 发现三元、四元 CPC 具有类似的导电逾渗行为,且逾渗阈值显著低于 PS/MWCNTs 二元 CPC. 在四元 CPC 中, SiO₂ 粒子可细化相区尺寸,提高熔体模量,但不影响熔体热处理过程中的依时性动态导电逾渗行为. MWCNTs 与 SiO₂ 均显著影响熔体热处理中的依时性模量逾渗行为,分别缩短、延长四元 CPC 相粗化起始时间,但均延长相粗化时间区间.

关键词 多壁碳纳米管, 疏水纳米二氧化硅, 聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯共混物, 逾渗, 动态流变特性

增加导电填料含量可提高导电高分子复合材料(CPC)电导率,但往往导致加工性能与导电稳定性变差^[1~5]. 如何在低导电粒子含量下提高电导率与导电行为稳定性,是高性能 CPC 制备加工的关键. 以导电粒子填充不相容共混物来制备三元 CPC,是降低逾渗阈值(ϕ_c)、提高导电性的有效方法. 另一方面,纳米粒子具有增黏、机械阻隔作用,可调控界面 Ostwald 熟化与高分子液滴聚并,促进不相容高分子共混物形成细化结构^[6, 7]. 控制纳米粒子填充不相容高分子复合体系的结构稳定性,是富有挑战的课题. 作者^[8]研究混料顺序对碳黑(CB)填充聚丙烯/聚苯乙烯(PS)共混物结构及其稳定性的影响时发现, CB 粒子可降低恒温相粗化速率,但不能抑制相粗化. 而对双填料双基体复合体系的结构和稳定性的研究还尚不多见. 本文以不相容聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/PS (1/1, V/V)共混物为基体,以 MWCNTs、疏水纳米 SiO₂ 分别为导电、非导电填料,制备(PMMA/SiO₂)/(PS/MWCNTs)四元 CPC (以二甲苯、甲酸选择性刻蚀法^[9]证实, MWCNTs 和 SiO₂ 分别分布于 PS 和 PMMA 相),考察填料对逾渗阈值、相形态、线性流变特性的影响,并与 PS/MWCNTs 二元 CPC, PMMA/(PS/MWCNTs)三元 CPC 进行对比.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚苯乙烯(PS, 680A, 香港陶氏公司产品), 重均分子量 2.21×10^5 , 密度(ρ) 1.05 g cm^{-3} , 熔融指数(MI) 0.9 g min^{-1} ; 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, IF850, 乐喜石油化学有限公司产品), $\rho = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, MI 1.25 g min^{-1} ; 抗氧剂(B215, Ciba-Geigy 公司产品), 相对分子量 647, 熔点 $180 \sim 185^\circ\text{C}$; 多壁碳纳米管(S-MWCNT 1020, 纯度 $> 95\%$, 深圳纳米港有限公司产品), 外径 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 长 $1 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$, 比表面积 $40 \sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 疏水纳米 SiO₂ (DNS-3, 河南王屋科技公司产品), 平均粒径 $5 \sim 15 \text{ nm}$, 比表面积 $(200 \pm 25) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 表观密度 2 g cm^{-3} ; 甲酸、二甲苯, 分析纯. 原料使用前均在 75°C 真空烘箱中干燥 12 h.

1.2 样品制备

采用转矩流变仪在 200°C 、 60 r/min 下将 PS、PMMA、抗氧剂(基体质量的 1%)混合 5 min, 加入 MWCNTs, 混合 5 min, 制备 PMMA/(PS/MWCNTs)三元 CPC; 同法制备 PS/MWCNTs 二元 CPC; 将 PMMA/SiO₂ 复合物、抗氧剂混合 5 min, 加入 PS、抗氧剂, 混合 5 min, 加入 MWCNTs, 混合 5

* 2012-05-17 收稿, 2012-07-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073136)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

min, 制备 SiO₂ 体积分数为 5 vol% 的 (PMMA/SiO₂)/(PS/MWCNTs) 四元 CPC.

将混合料在 200℃、14.5 MPa 下热压 10 min, 制成直径 7.9 mm、厚 1.0 mm 的圆片样品. 同条件下制备长 35 mm、宽 12 mm、厚 1.0 mm 的矩形样条, 其上下表面热敷铜网, 用于室温电阻 (低阻部分) 测试. 同法制备直径 25 mm、厚 1.2 mm 的圆片样品, 用于室温电阻 (高阻部分) 测试. 测试前所有样品均经热处理, 消除残余应力.

1.3 测试表征

1.3.1 室温电阻率测量

室温 (25℃) 电阻值低于、高于 120 MΩ 时, 分别采用数字万用表 (Escort-3146A, Schmidt Sci. Taiwan Ltd., China)、高阻仪 (ZC36 型, 10 ~ 14 A、10¹⁷ Ω、250 V, 上海强佳电气有限公司) 测量.

1.3.2 动态流变测量

采用先进流变扩展系统 (ARES-2, 美国 TA 公司) 以平板模式测试动态流变行为. 动态频率 ω 扫描在 1% 应变幅度 (线性黏弹区) 下进行.

1.3.3 形态观察

将试样在液氮中脆断, 用甲酸刻蚀断面 15 min (除去 PMMA 相), 干燥后断面喷金, 采用扫描电子显微镜 (SEM, 型号 S4800, 日本 Hitachi 公司) 在 3.0 kV 加速电压下进行形态观察. 采用透射电子显微镜 (TEM, 型号 JEM-1230, 日本 JEOL 公司) 观察超薄切片样品的微观形态.

2 结果与讨论

2.1 导电逾渗行为

图 1 给出了二元、三元、四元 CPC 室温体积电阻率 (ρ) 与 200℃、0.016 rad s⁻¹ 下 CPC 储能模量 (G')-MWCNTs 体积分数 (φ_{CNT}) 关系曲线. 由图可见, φ_{CNT} 较低时, ρ 基本不变; $\varphi_{\text{CNT}} > \varphi_1$ (逾渗转变下限) 时, MWCNTs 开始在 PS 相中形成连续导电通路, ρ 急剧下降^[10]; $\varphi_{\text{CNT}} > \varphi_2$ (逾渗转变上限) 时, ρ 随 φ_{CNT} 基本保持不变. 二元、三元、四元 CPC 的 φ_1 分别为 4.8 vol%, 1.4 vol%, 1.4 vol%; φ_2 分别为 7.2 vol%, 3.8 vol%, 2.4 vol%. 在逾渗转变区 ($\varphi_1 \sim \varphi_2$), ρ 变化达 12 个数量级, 呈现典型的逾渗现象^[11-13]. 三元、四元 CPC 的逾渗阈值 (φ_1, φ_2) 远低于二元 CPC, 但二者逾渗曲线的差异不显著. 此外, G' 随 φ_{CNT} 增加而升高, 但在导电逾渗区间并没有出现 G' 突变.

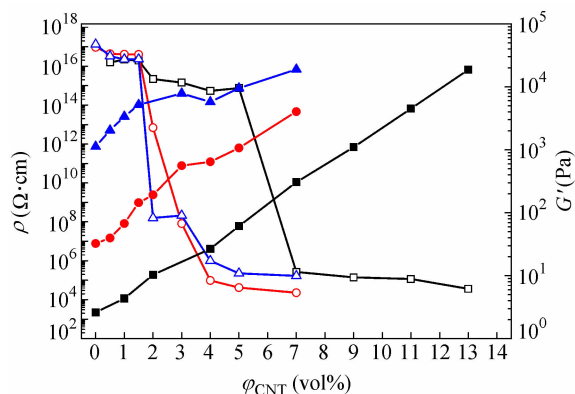


Fig. 1 Electric resistivity (ρ) at room temperature (hollow symbols) and storage modulus (G') at 0.016 rad s⁻¹ at 200℃ (filled symbols) as a function of volume fraction of MWCNTs (φ_{CNT}) for binary (squares), ternary (circles), quaternary composites (triangles)

2.2 共混物的相形态

分别采用二甲苯、甲酸选择性刻蚀^[9]证实 PS、PMMA 相, 发现二甲苯溶液呈黑色, 而甲酸溶液呈白色, 说明 MWCNTs、SiO₂ 分别分布于 PS、PMMA 相. 正因如此, SiO₂ 的存在与否并不显著影响 MWCNTs 在 PS 相中的逾渗行为, 导致图 1 所示三元、四元 CPC 逾渗曲线基本一致. 图 2 给出了三元、四元 CPC 的 TEM 形貌观察图, 其中黑色、白色区域分别对应 PS、PMMA 相. 对比三元、四元 CPC 的 PMMA 相形貌可知, SiO₂ 在 PMMA 中分布均匀. 图 2(e) 与 2(f) 插图分别给出了含 4.0 vol% MWCNTs 的三元、四元 CPC 的高倍 TEM 照片, 其中既存在大长径比的孤立 MWCNTs, 也存在相互搭接的 MWCNTs, 且 MWCNTs 在四元 CPC 的 PS 相中分散更均匀. 随 φ_{CNT} 增加, PS、PMMA 相区尺寸减小. 与三元 CPC 相比, 四元 CPC 相区尺寸进一步降低. 图 3 给出了甲酸刻蚀 PMMA 后 CPC 的 SEM 形貌观察图. 在所研究填料含量下时, 不相容 PMMA/PS 共混体系形成共连续相形态, 具有平滑的相界面^[8], 相区尺寸分布宽. 纳米 SiO₂ 粒子可显著提高 PS 相黏度, 且固态 MWCNTs、SiO₂ 粒子在聚合物熔体中具有机械阻隔作用, 可减缓熔体混合过程中纤维断裂或液滴回缩等松弛过程, 显著降低相区尺寸^[6,7,9]. 其结果与 TEM 观察结果一致.

2.3 动态流变行为的频率依赖性

图 4 给出了 CPC 在 200℃ 下储能模量 (G')、损耗模量 (G'')、损耗因子 ($\tan\delta$) 与频率 (ω) 的依赖关系曲线. MWCNTs 填充导致二元 CPC 模量在

整个 ω 范围内均增大, $\tan\delta$ 降低, 且低 ω 区 G', G'' 的 ω 依赖性随 φ_{CNT} 增加而逐渐减弱. φ_{CNT} 较低时, 体系呈类液行为 (低 ω 区 $G' < G''$); $\varphi_{\text{CNT}} \geq 7$ vol% 时, 低 ω 区出现模量平台, $\tan\delta$ 曲线出现弛豫峰, 表明二元 CPC 发生类液-类固转变^[14]; $\varphi_{\text{CNT}} = 13$ vol% 时, 二元 CPC 呈类固态行为 (低 ω 区 $G' = G''$)^[15-17]. 在高 ω 区, 模量曲线几乎平行于纯 PS, 说明 MWCNTs 不影响 PS 短时弛豫.

PS/PMMA 共混物形成相分离结构, 低 ω 区

出现模量平台, $\tan\delta$ 曲线显示界面松弛峰. 三元 CPC 随 φ_{CNT} 增加亦发生类液-类固转变, $\varphi_{\text{CNT}} = 7$ vol% 呈类固行为. 在四元 CPC 中, PMMA 相含 SiO_2 , $\varphi_{\text{CNT}} = 0$ vol% 时体系即呈类固行为 (低 ω 区 $G' > G''$, $\tan\delta < 1$). 随 φ_{CNT} 增加, 四元 CPC 模量进一步增加, $\tan\delta$ 降低. 随 φ_{CNT} 增加, 二元 ($\varphi_{\text{CNT}} \geq 7$ vol%)、三元、四元 CPC 的 $\tan\delta$ 峰均向高频移动, 说明 MWCNTs 逾渗网络与相结构弛豫均加快.

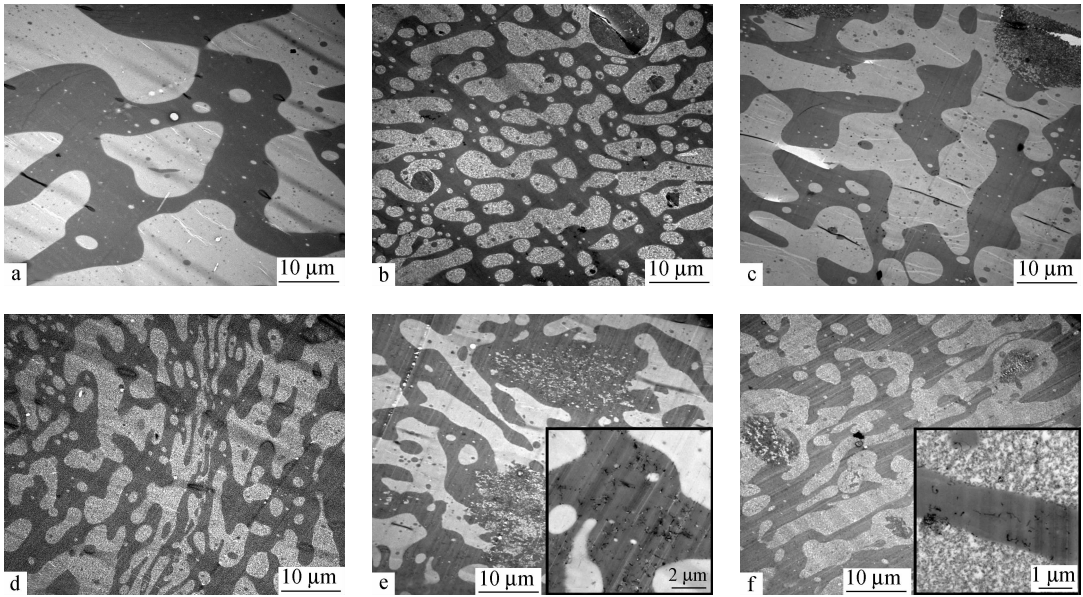


Fig. 2 TEM micrographs of ternary ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (a), 1.5 (c) and 4.0 vol% (e)) and quaternary composites ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (b), 1.5 (d) and 4.0 vol% (f))

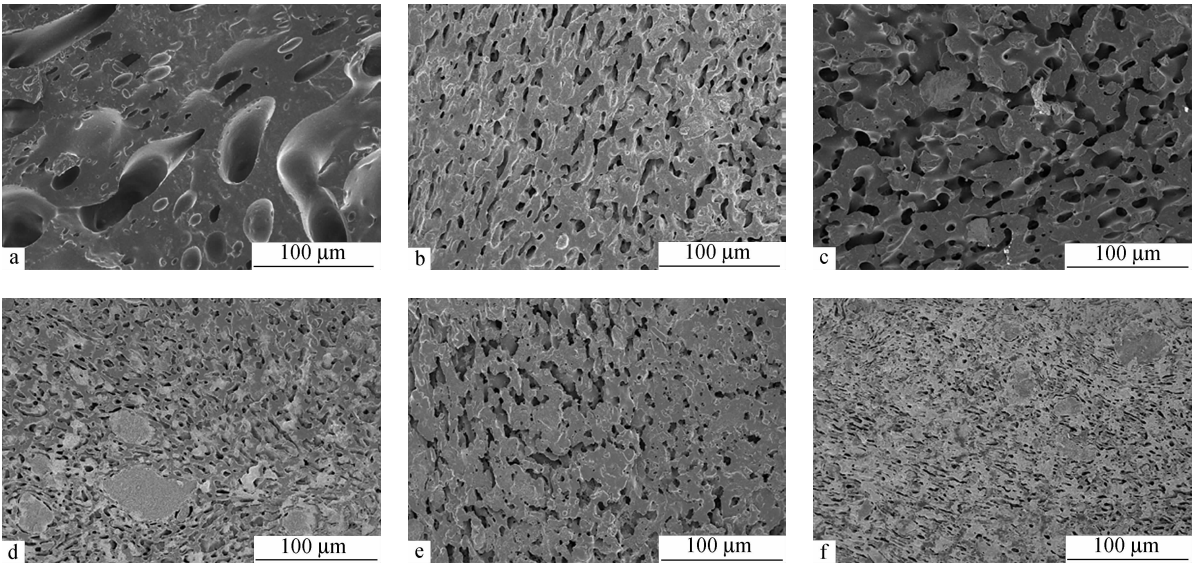


Fig. 3 SEM micrographs of ternary ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (a), 1.5 (c) and 4.0 vol% (e)) and quaternary composites ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (b), 1.5 (d) and 4.0 vol% (f)) after removing PMMA by formic acid extraction

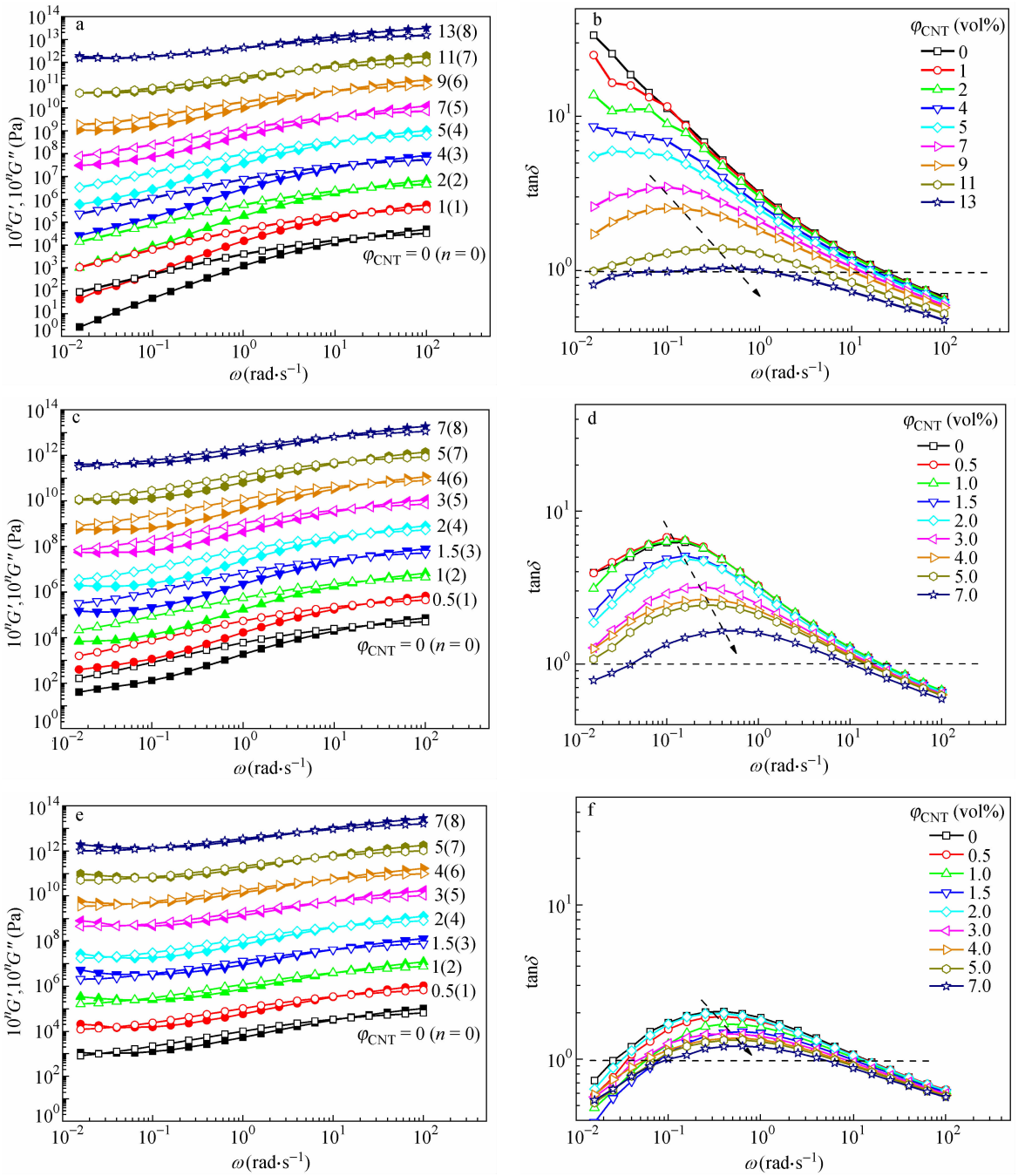


Fig. 4 Storage modulus (G' , solid symbols), loss modulus (G'' , hollow symbols) and loss tangent ($\tan\delta$) as a function of frequency (ω) for the binary (a, b), ternary (c, d) and quaternary composites (e, f) at 200°C

2.4 动态流变行为的时间依赖性

图 5 给出了 200°C 下三元、四元复合材料 G' , ρ 随热处理时间 (t) 的变化. 复合体系存在过剩界面自由能, 处于热力学非平衡态. 热处理过程中, PMMA 与 PS 相发生相粗化, 同时填料粒子在其富集相内发生聚集, 以降低界面自由能. 相粗化与粒子聚集均造成 CPC 熔体 G' 随 t 而增加, 呈依时性动态模量逾渗 (time-dependent dynamic modulus

percolation, t-DMP) 行为. 同时, MWCNTs 在 PS 相中聚集并形成三维逾渗网络^[8,18], 导致 ρ 随 t 而降低, 呈依时性动态导电逾渗 (time-dependent dynamic conduction percolation, t-DCP) 行为^[19,20]. 图 6 给出了 t-DMP 和 t-DCP 特征时间随 ϕ_{CNT} 的变化曲线. PMMA/PS 共混物的 t-DMP 主要发生在快速相粗化区间 $t_{\text{G1}} \sim t_{\text{G2}}$, 且 G' 在 $t > t_{\text{G2}}$ 时迅速达到平衡. 在二元 CPC 中, t_{G1} 随 ϕ_{CNT} 增加而降低, t_{G2} 则呈相反的变化趋势. 另外, $t > t_{\text{G2}}$ 时, 三元

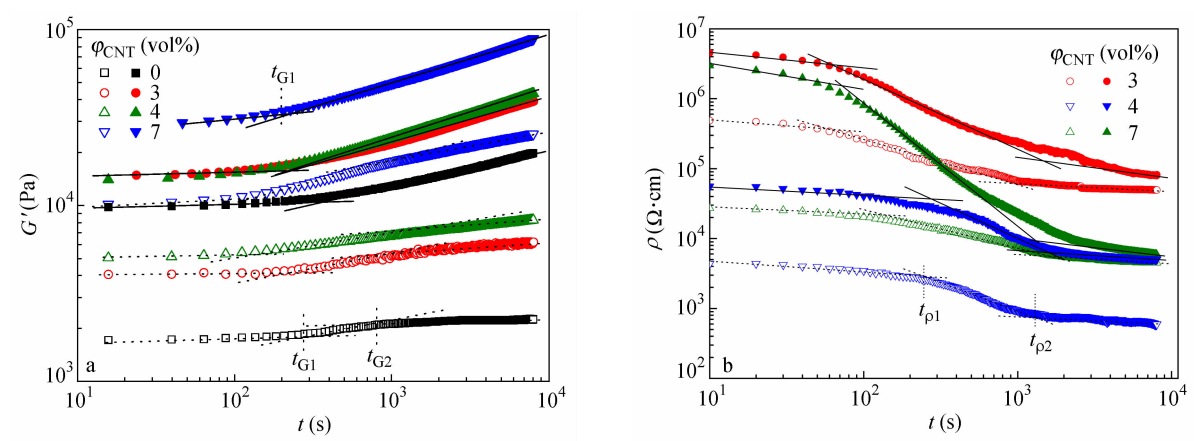


Fig. 5 Storage modulus (G' , a) and resistivity (ρ , b) as a function of time (t) for the ternary (hollow symbols) and the quaternary composites (filled symbols) with $\varphi_{\text{CNT}} = 3$ vol% (circles), 4 vol% (up-triangles), and 7 vol% (down-triangles) annealed at 200°C. Also shown in (a) are the G' evolution curves of the PMMA/(PS/MWCNTs) (hollow square) and the (PMMA/SiO₂)/(PS/MWCNTs) composites (solid square).

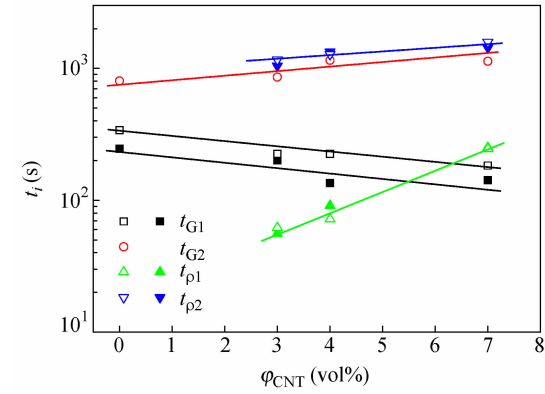


Fig. 6 Characteristic times for t-DMP and t-DCP of the ternary (hollow symbols) and the quaternary composites (filled symbols)

CPC 存在慢速相粗化区, G' 随 t 缓慢增加. 三元 CPC 的 t-DCP 主要发生在 MWCNTs 聚集区间 $t_{p1} \sim t_{p2}$, 且 ρ 在 $t > t_{p2}$ 时达到平衡, 说明长时慢速相粗化与 MWCNTs 聚集无关. $\varphi_{\text{CNT}} = 3$ vol% 或 4 vol% 时, $t_{p1} < t_{G1}$, MWCNTs 聚集的临界时间早于相粗化; $\varphi_{\text{CNT}} = 7$ vol% 时, 相粗化的临界时间早于 MWCNTs 聚集.

MWCNTs 在四元 CPC 中的聚集区间 ($t_{p1} \sim t_{p2}$) 几乎与三元 CPC 相同. 这说明, SiO₂ 的存在可显著提高 PMMA 相黏度, 但不影响 MWCNTs 在 PS 相中的聚集行为. 另一方面, 与三元 CPC 相比, SiO₂ 可延迟四元 CPC 的相粗化 (t_{G1} 增加, t_{G2} 超出观察时间范围). MWCNTs 可降低相粗化临界

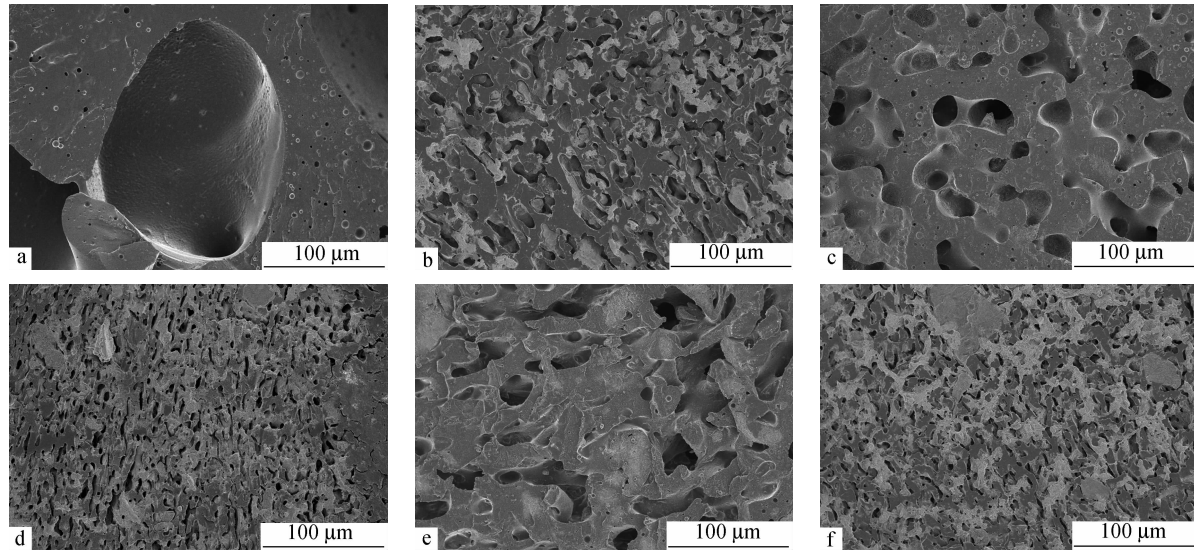


Fig. 7 SEM micrographs of the ternary ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (a), 1.5 (c) and 4.0 vol% (e)) and quaternary composites ($\varphi_{\text{CNT}} = 0$ (b), 1.5 (d) and 4.0 vol% (f)) annealed at 200°C for 8000 s. The micrographs were taken after removing PMMA by formic acid extraction.

时间,但延缓相粗化过程,表现为 t_{G1} 随 φ_{CNT} 而降低, t_{G2} , t_{G1} 间隔随 φ_{CNT} 而增加.

图 7 给出了经 200℃ 热处理 8000 s 的三元、四元 CPC 的 SEM 形貌观察图.与图 3 相比,热处理导致相同组成 CPC 的相区尺寸大幅度增加^[21].在三元 CPC 中,热处理后相区尺寸随 φ_{CNT} 增加而降低.对比三元、四元 CPC 则发现,SiO₂ 可显著抑制热处理所导致的相粗化程度.然而,如图 5 所示,三元、四元 CPC 并不是动力学稳定的,热处理过程中 t-DMP 与 t-DCP 行为相互影响,造成

其导电特性与黏弹性发生显著变化.

3 结论

与三元 CPC 相比较,四元 CPC 中的 SiO₂ 粒子可细化相区尺寸,提高熔体复模量,但不影响室温导电逾渗行为与熔体热处理过程中的依时性动态导电逾渗行为.MWCNTs 与 SiO₂ 均显著延长热致相粗化的时间区间,但分别缩短、延长 CPC 的相粗化起始时间.

REFERENCES

1 Strumpler R, Glatz-Reichenbach J. J Electroceram,1999,3(4):329 ~ 346

2 Yi X S, Wu G Z, Ma D. J Appl Polym Sci,1998,67(1):131 ~ 138

3 Hopkins A R, Reynolds J R. Macromolecules,2000,33:5221 ~ 5226

4 Gubbels F, Jerome R, Teyssie Ph. Macromolecules,1994,27:1972 ~ 1974

5 Liu Z H, Song Y H, Shangguan Y G, Zheng Q. J Mater Sci,2007,42(8):2903 ~ 2906

6 Veenstra H, Verkoijen P C J, van Lent B J J, van Dam J, de Boer A P, Nijh A P H J. Polymer,2000,41(5):1817 ~ 1826

7 Potschke P, Paul D R. Polym Reviews,2003,43(1):87 ~ 141

8 Tan Y Q, Song Y H, Cao Q, Zheng Q. Polym Int,2011,60:823 ~ 832

9 Liu Wenjuan(刘文娟), Huang Yajiang(黄亚江), Wu Dongsheng(吴冬生), Gao Lingqiang(高灵强), Yang Qi(杨其), Li Guangxian(李光宪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(6):553 ~ 559

10 Al-Saleh M, Sundararaj U. Eur Polym J,2008,44:1931 ~ 1939

11 Wu G, Lin J, Zheng Q, Zhang M Q. Polymer,2006,47(7):2442 ~ 2447

12 Kirkpatrick S. Rev Mod Phys,1973,45:574 ~ 588

13 Bao H D, Guo Z X, Yu J. Chinese J Polym Sci,2009,27(3):393 ~ 398

14 Guan Aizhi(管爱枝), Song Yihu(宋义虎), Tan Yejiang(谭业强), Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(2):224 ~ 229

15 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

16 Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. Polym Bull,1991,25:265 ~ 271

17 Wang M. Rubber Chem Technol,1998,71(3):520 ~ 589

18 Cao Q, Song Y H, Tan Y Q, Zheng Q. Polymer,2009,50:6350 ~ 6356

19 Wu G Z, Asai S, Sumita M. Macromolecules,2002,35:1708 ~ 1713

20 Zhang C, Wang P, Ma C A, Wu G Z, Sumita M. Polymer,2006,47:466 ~ 473

21 Li J Q, Ma G Q, Sheng J. J Polym Sci B: Polym Phys,2010,48:1349 ~ 1362

ELECTRICAL CONDUCTION AND DYNAMIC RHEOLOGY OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND HYDROPHOBIC NANOSILICA-FILLED IMMISCIBLE POLY(METHYLMETHACRYLATE)/POLYSTYRENE BLENDS

Zhen-zhi Huang, Yi-hu Song, Ye-qiang Tan, Qiang Zheng

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,

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

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and hydrophobic nanosilica (SiO_2) were used as conductive and nonconductive fillers to fill immiscible poly(methylmethacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) (1/1 in volume) blends to prepare (PMMA/ SiO_2)/(PS/MWCNTs) quaternary conductive polymer composites (CPCs). Conductive percolation at room temperature and melt dynamic rheology of the quaternary CPCs were investigated and were compared with PMMA/(PS/MWCNTs) ternary CPCs containing 5 vol% SiO_2 . The ternary and the quaternary CPC exhibited similar percolation behavior with percolation threshold of MWCNTs volume fractions much smaller than that of PS/MWCNTs binary CPC. SiO_2 particles could reduce the phase size and improve the melt complex modulus without influence the time-dependent dynamic conductive percolation during melt annealing. MWCNTs and SiO_2 have different effects on the time-dependent dynamic modulus percolation during annealing of quaternary CPCs. It is believed that MWCNTs and SiO_2 accelerated and decelerated the onset time for phase coarsening, respectively, while both significantly extended the time interval of phase coarsening. Morphological observation revealed that degree of phase coarsening decreased with increasing volume fraction of MWCNTs in ternary CPC during melt annealing. The presence of SiO_2 could greatly restrain the coarsening in quaternary CPC.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes, Hydrophobic nanosilica, PMMA/PS blends, Percolation, Dynamic modulus percolation, Dynamic rheological properties