

多壁碳纳米管填充高密度聚乙烯复合材料的 导电性和动态流变行为*

李文春^{1,2} 沈 烈¹ 孙 晋¹ 郑 强^{1,2**} 章明秋³

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550025)

(³中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 对多壁碳纳米管/高密度聚乙烯(MWNTs/HDPE)复合材料的导电性和动态流变行为进行了研究.发现复合材料的复数粘度 η^* 随 MWNTs 含量 φ 的增大而增大.当 $\varphi > 3 \text{ wt}\%$ 时, η^* 发生突变,在低 ω 区域表现为非牛顿流体行为,出现强烈的剪切变稀现象.将其称为流变渗流现象,对应的填料含量即渗流阈值 φ_c .在动态储能模量(G')、损耗模量(G'')与频率(ω)关系曲线上,随 φ 增加出现“第二平台”,第二平台的出现表明 MWNTs 与 MWNTs 之间、MWNTs 与聚合物之间存在相互缠结形成网络的结构.同时发现,在 $\tan \delta \sim \omega$ 曲线上的低 ω 区出现凹谷.认为这是由于 MWNTs 长链结构在低 ω 时伸长/收缩, MWNTs 与 MWNTs 相互接触形成了次级网络造成的.经过不同时间热处理后的 ω 扫描以及动态间扫描的结果证实了这种结构的存在.研究结果表明复合材料的流变渗流阈值与电渗流阈值相一致(均在 3% ~ 5% 之间),动态流变行为与导电性存在一定的相关性.

关键词 多壁碳纳米管, 高密度聚乙烯, 导电性, 动态流变行为, 渗流

碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)具有独特的力学、电学性能、极高的纵横比(高达 100 ~ 1000)以及纳米尺寸,与聚合物复合有望得到高硬度、高强度和良好电导率的复合材料,在研究和工业领域引起了高度的重视^[1~4].

近年来,多组分高分子体系(包括粒子填充体系)动态流变学研究备受关注^[5,6].在小应变条件下,动态流变行为的测定不会破坏材料的结构,同时能够得到动态储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、损耗因子 $\tan \delta$ 等与结构相关的信息.在低 ω 区域随填料含量的增加, G' 、 G'' 增加,与 ω 关系曲线上出现“第二平台”现象.平台特征的出现被认为是由于形成了诸如团聚、骨架、网络等高度有序结构以及相分离的缘故^[7,8].相关研究涉及了多相、粒子填充以及非均相聚合物等体系^[9~11],迄今关于 CNTs 填充高分子体系的相关研究报道,尤其是有关流变行为的报道很少.本文在评价导电性的同时,利用小应变条件下的动态流变特征对高聚物结构变化的敏感性,考察多壁碳(纳米管)(MWNTs)填充高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的流变行为.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE 5000S, 扬子石化公司), $MI = 0.09 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, ($\rho = 0.954 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $T_m = 128^\circ\text{C}$; 抗氧剂(B215, Ciba-Geigy Corp.), 相对分子量 = 647, $T_m = 180 \sim 185^\circ\text{C}$; 多壁碳纳米管(由浙江大学无机材料微结构实验室提供), 外径为 20 ~ 30 nm, 长度为几微米到数十微米, 通过气相沉积方法制得, 纯度 95%.

1.2 试样制备

原料在使用前均经干燥处理.将一定的比例 MWNTs、HDPE 在 Hakke 转矩流变仪中混炼(155°C , $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min), 然后用热压(165°C , 10 MPa, 15 min)制成矩形(100 mm × 100 mm × 1.5 mm)薄片, 在其两个相对面上压上铜网作为电极.同时压制直径为 25 mm, 厚度为 1.5 mm 的圆片, 用于动态流变行为的测试.所有试样在测试之前都经过热处理以消除残余应力的影响.

1.3 测试

所有电阻的测试均在厚度方向进行,测得的是试样的体积电阻,然后由 $\rho = R_v \cdot S/L$, 换算成电阻率 ρ (式中 R_v 为体积电阻, S 为面积, L 为样

* 2004-11-03 收稿, 2005-01-12 修稿; 国家自然科学基金重点项目(项目号 50133020)、国家杰出青年基金(基金号 50125312)及国家自然科学基金(基金号 50373037)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhenqiang@zju.edu.cn

品厚度). 室温电阻在 $10^8 \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内用 ZC36 型高阻仪测量, 低阻用 4530 智能数字万用表测量.

动态流变采用先进流变扩展系统 (ARES, 美国 Rheometrics 公司) 进行测试 (平行板模式). 频率扫描的条件为, 应变 0.1%, 此时在材料的线性粘弹性范围内, 温度 140°C . 时间扫描条件, $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$, 应变为 0.1%, 温度 140°C .

将试样在液氮中脆断, 采用 JSM-5510LV 型 SEM 观察断面形态.

2 结果与讨论

2.1 导电行为

图 1 给出了 MWNTs 填充 HDPE 复合体系电阻率 ρ 与 MWNTs 质量百分数 φ 的关系. 在较低 φ 时, 随着 φ 的增加 ρ 基本不变. 当 φ 达到约 3% 时, ρ 发生了几个数量级的突变, 达到 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 复合体系由绝缘转变为半导状态. 这一突变是由于形成了 MWNTs 导电网络结构, 即通常所指的电渗流转变^[12]. 当 $\varphi > 3\%$ 时, 随着 φ 的增加 ρ 略有下降.

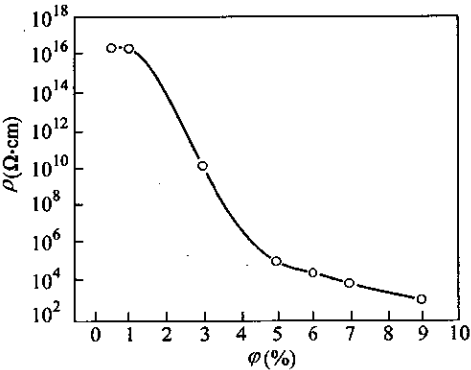


Fig. 1 Volume resistivity ρ versus MWNTs content φ of MWNTs/HDPE composites

2.2 流变行为

图 2 为复合体系 η^* 与 ω 的关系曲线. φ 较低时, 复合体系具有与纯的聚合物基体相似的频率依赖性, 在低 ω 区域出现牛顿平台. 而当 $\varphi > 3\%$ 时, 低 ω 区域的牛顿平台消失, η^* 具有强烈的 ω 依赖性, 随着 ω 的增加出现剪切变稀现象. 此外, η^* 随着 φ 的增加而升高. 当 φ 较低时, η^* 增加的并不明显; 但当 $\varphi > 3\%$ 时, η^* 明显增加, 发生突变. 我们将此称为流变渗流现象^[13]. 与电渗流 (图 1) 相比, 发现流变渗流阈值与电渗流阈值几乎一致. 我们认为, 主要是由于流变渗流和电渗

流均源于体系内部网络结构的形成.

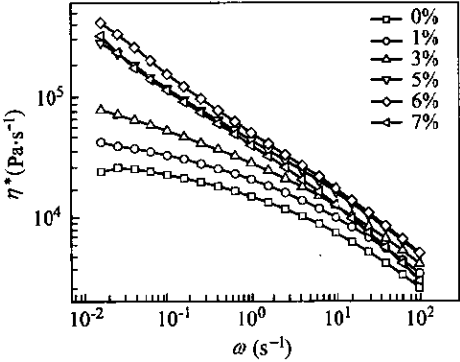


Fig. 2 Complex viscosity η^* versus frequency ω of MWNTs/HDPE composites with different MWNTs content φ

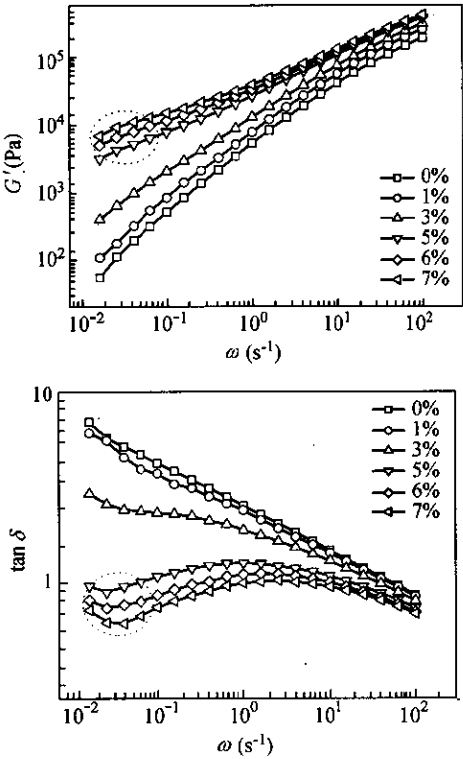


Fig. 3 G' and $\tan \delta$ versus ω for MWNTs/HDPE composites with different φ measured by frequency sweep method from low to high at 140°C

图 3 为 ω 由低向高扫描方式下, 复合体系 G' 、 $\tan \delta$ 与 ω 的关系曲线. 可见, 在 $\omega \rightarrow 0$ 的末端区, G' 与 ω 的关系偏离了经典的线性弹性理论的所给出的关系^[14] $\lg G' \propto 2 \lg \omega$. 随着 φ 的增加, G' 、 $\tan \delta$ 的 ω 依赖性逐渐降低, 当 $\varphi > 3\%$ 时, 出现了所谓的“第二平台”. 随着 φ 的增加, 低 ω 区域的平台高度显著增加, 且向更高 ω 延伸. 表明 MWNTs 与 HDPE 及 MWNTs 之间相互作用, 形成网络结构. 另一方面, 从 $\tan \delta \sim \omega$ 曲线可见, 随 φ

的增加, $\tan\delta$ 值明显减小, 而且 $\tan\delta \sim \omega$ 关系在特定 φ 下 ($>3\%$) 出现峰值, 且峰值向高 ω 区域偏移. 我们认为 $\tan\delta$ 值降低和峰值的出现, 是体系有序结构的松弛行为所致.

此外, 当 $\varphi > 3\%$ 时, 在 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线的低频区域 ($10^{-2} < \omega < 10^{-1}$) 出现凹谷. 这可能是由于 MWNTs 的纳米尺寸效应以及 MWNTs 自身、MWNTs 与 HDPE 之间的相互缠结, 导致形成的微弱的次级网络, 使 G' 增加趋势加大, 由此根据 $\tan\delta = G''/G'$, 相应地在 $\tan\delta \sim \omega$ 曲线上出现凹谷.

为了进一步揭示这一流变特征的成因, 图 4 给出了 ω 由高向低扫描方式下, 复合体系 G' 、 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线. 与图 3 比较, 发现在末端区 $\tan\delta \sim \omega$ 曲线上的凹谷消失, 在 $G' \sim \omega$ 曲线上也

未出现极大值. 认为这是因为在两种扫描方式下, 试样经受了不同热力历史的缘故. ω 从高向低扫描时, 低 ω 区域试样经历的热处理时间比 ω 从低向高扫描的时间要长, 此间, MWNTs 可充分伸长/收缩. 为证实这一点, 对经不同热历史后的试样按相同方式扫描. 将试样置于 140°C 平行板中间, 保持不同时间后再进行 ω 扫描. 由图 5 可见, 经不同热历史后, $G' \sim \omega$ 曲线的变化不明显, 而 $\tan\delta \sim \omega$ 曲线变化明显. 放置 30 min 后凹谷仍然存在, 但放置 45 min 后凹谷消失了. 这说明热历史使次级网络破坏. 这进一步证实了具有柔性长链拓扑结构特征的 MWNTs 不同于通常的填充体系如炭黑 (CB)、碳纤维 (CF)、石墨 (GP), MWNTs 自身、MWNTs 与 HDPE 之间存在互相缠结, 形成次级网络, 且这种次级网络是不稳定的.

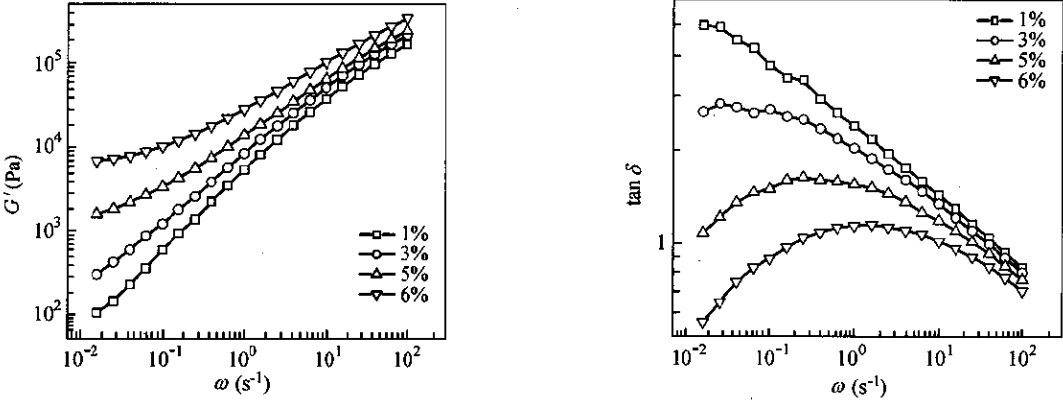


Fig. 4 G' and $\tan\delta$ versus ω for MWNTs/HDPE composites with different φ measured by frequency sweep method from high to low at 140°C

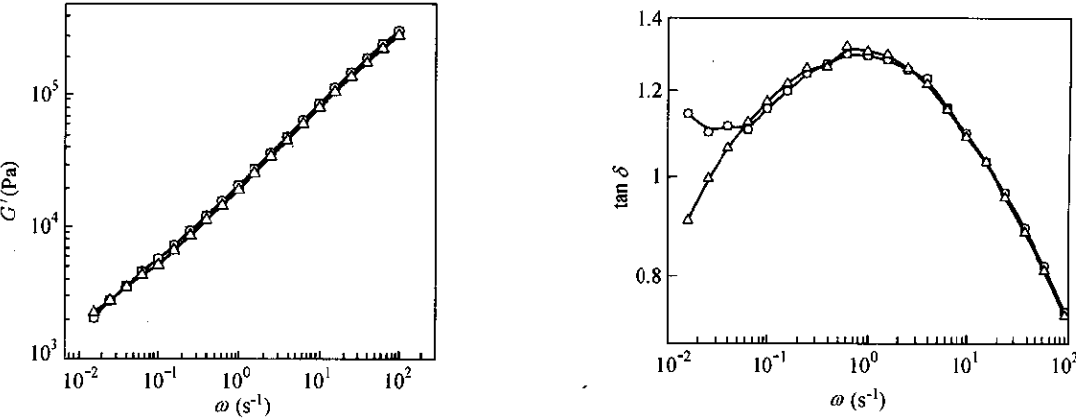


Fig. 5 G' and $\tan\delta$ versus ω for MWNTs/HDPE composites containing 5% MWNTs after different holding time at 140°C
□ 0 min; ○ 30 min; △ 45 min

图 6 给出了 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随时间的变化曲线. 可见, G' 、 G'' 随时间延长逐渐增大, 后趋于恒定. G' 增大的幅度大于 G'' 增大的幅度, 这体现在

$\tan\delta$ 随时间的变化关系先下降, 后趋于恒定. G' 、 G'' 及 $\tan\delta$ 随时间的演变过程说明在动态时间扫描的过程中体系内有网络结构形成. 这也再次证

明是由于大长径比的 MWNTs 伸长/收缩,形成了次级缠结网络.经过一定时间链松弛,呈现恒定的动态力学特性.

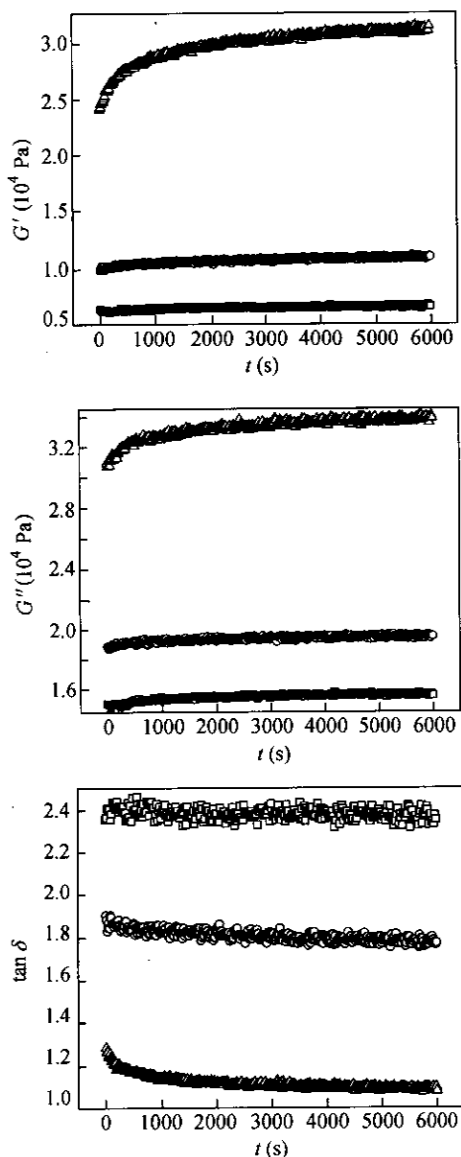


Fig. 6 Evolution of G' , G'' and $\tan\delta$ during the time sweep for MWNTs/HDPE composites containing different MWNTs at 140°C
□ 1%; ○ 3%; △ 6%

2.3 形态结构

图 7(a)给出的是纯 MWNTs 的 SEM 照片.可以看出,MWNTs 相互缠绕,呈聚集体.图 7(b)给出的是 6% MWNTs 填充 HDPE 复合体系的 SEM 照

片.可见,MWNTs 以聚集体形式分布在聚合物基体中,且存在聚集体间的相互连结.此外,MWNTs 以不同方式分布在聚合物基体中,长链纤维状的是面内分布的 MWNTs,长度可达十几微米.可见,熔融共混方式对大长径比的 MWNTs 无显著影响,大长径比 MWNTs 在基体内部相互贯穿,缠结,产生类似互穿网络结构.认为 MWNTs 在 HDPE 中的这种分布方式是 MWNTs/HDPE 体系呈现上述独特流变行为的主要因素.

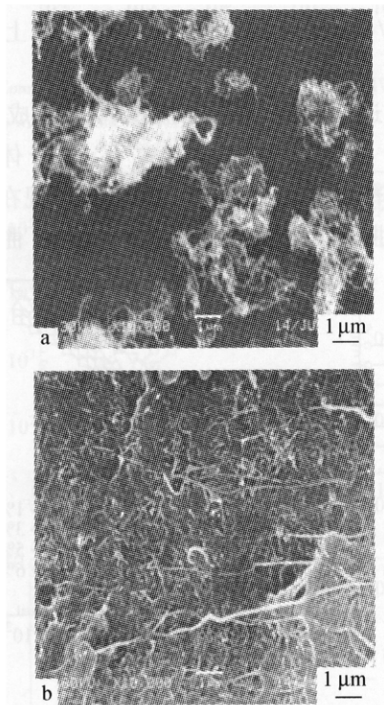


Fig. 7 SEM photograph of (a) pure MWNTs (b)6% MWNTs filled HDPE composites

上述研究结果表明,动态流变测试对微观结构的变化非常敏感.随 φ 的增加,低 ω 区域第二平台的出现,缘于 MWNTs 与 MWNTs、MWNTs 与 HDPE 相互作用,内部形成的物理网络结构.不同的扫描方式导致 $\tan\delta \sim \omega$ 关系曲线形状的不同,是缘于其试样经历不同热历史后结构发生了变化.流变渗流阈值与电渗流阈值相一致,表明了微观结构与导电性能之间存在一定的联系.但是这种关系的定量描述,尚需进一步深入研究.

REFERENCES

- 1 Tang B Z, Xu H Y. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2569 ~ 2576
- 2 Fan J H, Wan M X, Zhu D B, Chang B H, Pan Z W, Xie S S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(11): 2605 ~ 2610
- 3 Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. *Adv Mater*, 2000, 12(10): 750 ~ 753
- 4 Haggenueller R, Gommans H H, Rinzler A G, Fischer J E. *Chem Phys Lett*, 2000, 330(3/4): 219 ~ 225

- 5 Zheng Q, Du M, Yang B, Wu G. *Polymer*, 2001, 42: 5743 ~ 5747
- 6 Du Miao(杜淼), Wang Liqun(王利群), Zheng Qiang(郑强). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, 23(5): 961 ~ 964
- 7 Takahashi M, Li L, Masuda T. *J Rheol*, 1989, 33(5): 709 ~ 723
- 8 Wu Gang(吴刚), Zheng Qiang(郑强), Jiang Lei(江磊), Song Yihu(宋义虎). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2004, 25(2): 357 ~ 360
- 9 Han C D, Kim J K. *Polymer*, 1993, 34(12): 2533 ~ 2539
- 10 Zheng Q, Cao Y X, Du M. *Chinese J Polym Sci*, 2004, 22(4): 363 ~ 570
- 11 WU G, Zheng Q. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 1199 ~ 1205
- 12 Benguigui L, Yacubowicz J, Narkis M. *J Polym Sci, Part B: Polym. Physics*, 1987, 25: 127 ~ 135
- 13 Pötschke P, Fornes T D, Paul D R. *Polymer*, 2002, 43: 3247 ~ 3255
- 14 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley Press, 1980. 56 ~ 62

ELECTRICAL AND DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF MULTIWALLED NANOTUBES-FILLED HIGH-DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES

LI Wenchun^{1,2}, SHEN Lie¹, SUN Jin¹, ZHENG Qiang^{1,2}, ZHANG Mingqiu³

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

(² National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550025)

(³ Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Studies on the dynamic rheological behaviors and electrical properties for multiwalled nanotubes filled high-density polyethylene composites were carried out. An obvious shear thinning phenomenon in η^* vs ω was found for composites of MWNTs content beyond 3%. A specific viscoelastic behavior, *i. e.* the so-called “second plateau”, appeared at low frequency region in cases of $\varphi > 3\%$. This phenomenon could be regarded as a rheological threshold, and could be attributed to the formation of some kind network structure due to MWNTs aggregation and the interaction between MWNTs and polymer matrix. A minimum was found in the low ω region for the $\tan\delta \sim \omega$ curves, which also was believed to be induced by the formation of network structure. Results of dynamic frequency sweep after heat treatment of different time length and results of dynamic time sweep approved the previous postulation. Ultimately, the rheological threshold coincided with the electrical percolation threshold which was found for the composites containing MWNTs of 2 wt% and 3 wt%.

Key words MWNTs, HDPE, Electrical properties, Rheological behavior, Percolation threshold