

等规聚丙烯/炭黑等温结晶过程中流变与 导电行为的关联与同步测试*

刘志华 宋义虎 郑强** 曹青

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用流变-导电行为同步测试方法,研究了等规聚丙烯(*i*PP)/炭黑(CB)复合体系的等温结晶行为,发现当 CB 体积含量 φ_{CB} 远高于渗流转变上限时,其体系的流变行为与导电性能均在某一特征时间处发生突变,电阻突变的特征时间短于动态储能模量(G')或法向应力(F_N)突变的特征时间,表明结晶诱导期存在 CB 粒子运动,促使 CB 粒子在晶粒尺寸增长期形成渗流网络;另一方面,与静态方法相比较,动态方法所测特征时间较短,表明动态方法对体系结晶结构变化的响应较静态方法更为灵敏.

关键词 流变-导电行为同步测试,等规聚丙烯/炭黑复合材料,等温结晶

在小应变下,动态流变测定不影响材料本身结构^[1],且对大分子结构的改变具有敏感响应^[2~7],是研究液-固转变点的有效手段. Carrot 等^[8]采用动态流变方法研究了高密度聚乙烯(HDPE)的等温结晶行为.在保持试样厚度不变的情况下,结晶所导致的体积收缩对试样两端流变仪平行板产生拉应力.在等温结晶后期,体积收缩在平行板上产生的拉应力甚至大于动态测试中高频区域的剪切应力.在结晶过程中,导电粒子在无定形相富集并形成三维渗流网络,复合材料的导电性能发生了相应变化.因此,流变与导电同步测试既可获得基体结晶对复合材料动态流变行为的影响,也可获得基体结晶对导电粒子分布的影响.我们^[9]已初步建立了结晶高分子/炭黑(CB)导电复合材料熔融态流变-导电行为同步测试方法.迄今,有关结晶性导电高分子复合材料等温结晶过程中流变-导电行为同步测试的系统工作尚鲜见报道.本文采用动态与静态两种同步测试模式,研究等规聚丙烯(*i*PP)/CB 复合材料等温结晶过程的动态流变与导电行为.与此同时,结合示差扫描量热仪 DSC 分析,考察 CB 含量和结晶温度对 *i*PP 等温结晶行为的影响.

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯(*i*PP,牌号为 T300,上海石化

工厂产品), $M_w = 3.3 \times 10^5$, $M_n = 8.0 \times 10^4$, $T_m = 176^\circ\text{C}$ (10 K/min).

炭黑(CB, N550), 平均粒径 = 77 nm, BET 表面积 = 43 m²/g, DBP 吸附值 = 1.21 cm³/g, I₂ 吸附值 = 43 mg/g.

抗氧化剂(B215, Ciba-Geigy Corp. 产品), $M_w = 647$, $T_m = 180 \sim 185^\circ\text{C}$.

1.2 试样制备

原料均在 80℃鼓风干燥箱中干燥至少 12 h. 将填料、抗氧化剂与基体(抗氧化剂质量含量 = 0.5 wt%)采用 Hakke 混合机在 190℃、60 r/min 转速下混炼 10 min, 在 190℃、14.5 MPa 压力下热压制备厚直径 7.9 mm、厚度 1.2 mm 的圆形试样,用于流变-导电同步测试.部分试样趁热压上铜网用于室温电阻率(ρ)的测定.

1.3 测试

采用二电极法测试样品室温电阻^[10~12].采用高阻仪测量(ZC36型,上海精密科技有限公司)在 200~1000 V 电压下测量电阻在 10⁸ Ω 以上样品的室温电阻,采用智能数字万用表(ESCORT 3136A,台湾富贵公司)在 10 V 电压下测量低阻试样的室温电阻.

采用 DSC(Q100,美国 TA 公司)进行等温结晶时间扫描.首先在 210℃恒温试样 5 min 以消除热历史,然后快速降温至设定温度,记录热流随时间的变化.

采用先进流变扩展系统 (ARES, TA 公司, 美国) 按平行板模测试流变行为. 动态时间扫描在频率 1 rad/s、应变 0.1% 下进行, 静态时间扫描在零应变下进行. 为消除热与应力历史, 首先将试样在 210℃ 恒温 5 min, 然后快速降温至设定温度 (降温时间在 2 min 内) 进行等温结晶实验, 其过程中温度偏差不得超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. 等温结晶过程中同步测定样品电阻的实验装置示意图见图 1.

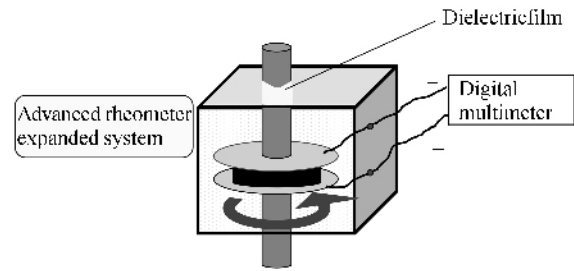


Fig. 1 Scheme of simultaneous measurement of rheological and conductive behavior

2 结果与讨论

2.1 导电渗流行为

图 2 给出 iPP/CB 导电复合体系室温体积电阻率与 CB 体积含量 (φ_{CB}) 间的关系. 通常, 随 φ_{CB} 增加, ρ 呈现两个特征转变^[13-17]. 在 $\varphi_1 = 0.035$ 时, 体系开始向非绝缘体转变; 在 $\varphi_2 = 0.06$ 时, 体系渗流转变结束.

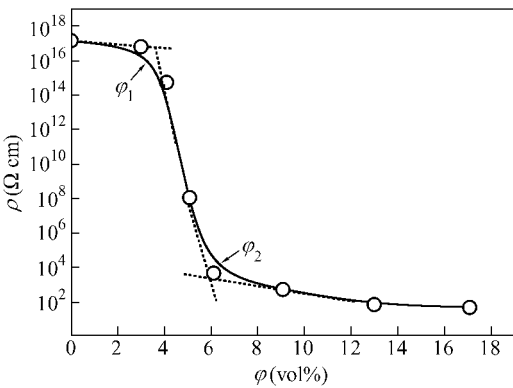


Fig. 2 Volume resistivity ρ as a function of CB volume fraction φ_{CB} for iPP/CB composites at room temperature

2.2 DSC 分析

图 3 给出 iPP/CB 复合体系相对结晶度 X_t 随结晶时间 t 的变化曲线. 可见, t 随结晶温度 (T_c) 的降低、 φ_{CB} 的增加而明显缩短^[18-21].

在 Avrami 模型中, X_t 可表示为

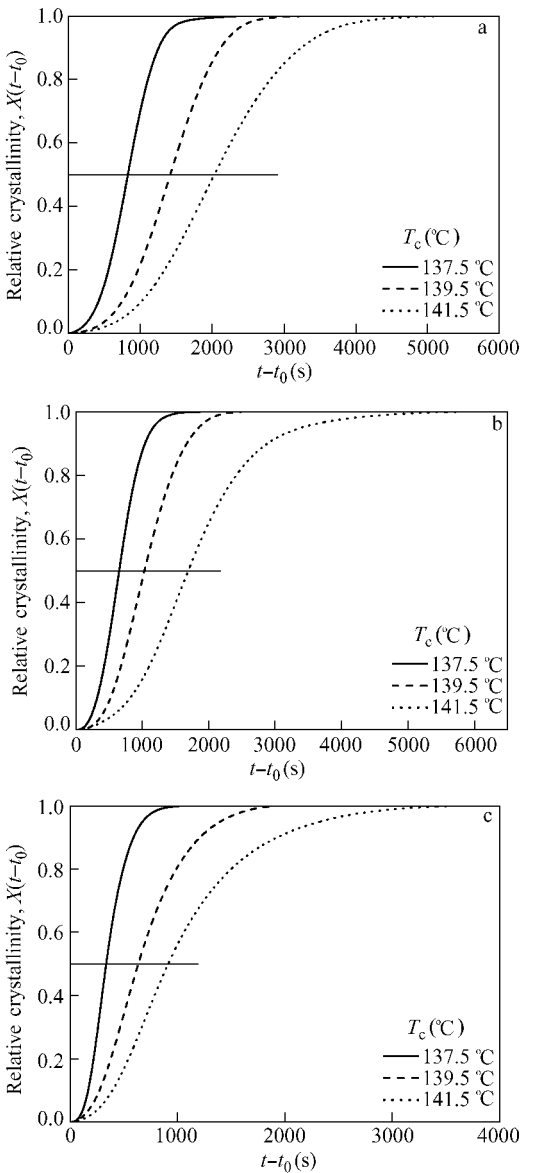


Fig. 3 Relative crystallinity $[X(t - t_0)]$ as a function of time $(t - t_0)$ for iPP/CB composites
a) $\varphi_{CB} = 0.09$; b) $\varphi_{CB} = 0.13$; c) $\varphi_{CB} = 0.17$

$$X_t/X_{\infty} = 1 - \exp(-k_t^n) \tag{2-1}$$

式中, k 为等温结晶速率常数, n 为 Avrami 指数. X_{∞} 为结晶时间无穷大时相对结晶度. 半结晶时间 $t_{1/2}$ 为

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \tag{2-2}$$

Avrami 模型适用于 iPP/CB 复合体系等温结晶. 表 1 给出了由 Avrami 方程分析得到的结晶参数. 其中, $t_{1/2}$ 从 X_t - t 图直接读取, $t_{1/2}$ 由式 (2-2) 求得. 可见二者数值接近. Avrami 指数 (n) 等于生长维数与成核过程的时间维数之和. 由于 CB 的异相成核作用, 时间维数为零, 故 n 即为晶体生长

维数.由表 1 可见体系 $n = 2 \sim 3$.此外,随着 φ_{CB} 的增加, n 值更接近于 2,表明 φ_{CB} 较大时,结晶以二维生长为主^[22].

Table 1 Avrami parameters t_0 , n , $\lg k$, $t_{1/2}$ and $t_{1/2}'$ of iPP/CB composites

φ_{CB}	T_c (°C)	t_0 (s)	n	$\lg k$	$t_{1/2}$ (s)	$t_{1/2}'$ (s)
0.09	137.5	106	2.64	-7.92	870	814
	139.5	154	2.48	-8.11	1607	1416
	141.5	179	2.64	-8.87	1993	2016
0.13	137.5	67	2.64	-7.85	647	646
	139.5	101	2.52	-7.65	1056	1031
	141.5	121	2.61	-8.58	1684	1682
0.17	137.5	44	2.04	-5.29	327	324
	139.5	64	2.20	-6.33	638	625
	141.5	113	2.31	-6.97	888	898

图 4 给出 $t_{1/2}'$ 随 T_c 与 φ_{CB} 的变化曲线.由图可见, $t_{1/2}'$ 值随 T_c 降低与 φ_{CB} 增加而逐渐变小. $t_{1/2}'$ 随 T_c 的降低而逐渐接近,与 Mucha 等^[18] 报道的现象一致.

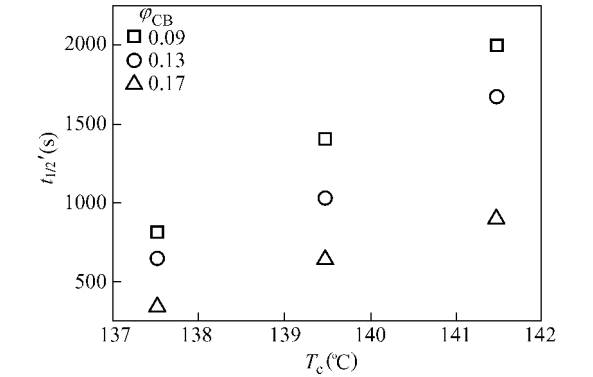


Fig. 4 Half time of crystallization $t_{1/2}'$ as a function of crystallization temperature T_c for iPP/CB composites

2.3 动态模式下动态流变-导电行为同步测试研究

图 5 给出 $\varphi_{CB} = 0.09$ 时 iPP/CB 复合体系在相同等温结晶条件下的 3 次重复实验结果,表明动态流变-导电同步测试的结果具有较好的重现性.

图 6 给出 iPP/CB 复合体系在等温结晶过程中动态储能模量 (G') 与相对电阻 (R/R_0) 随时间 t 的同步变化关系曲线.可见, $G'-t$ 曲线可分为诱导期 (a'b 段, aa' 段模量增大由温度波动引起)、晶核形成期 (bc 段)、晶粒尺寸增长期 (cd 段) 与晶粒尺寸趋于稳定期 (de 段)^[8]. 成核速率 (由 bc 段速率表征) 与晶粒尺寸增长速率 (由 cd 段斜率表征)

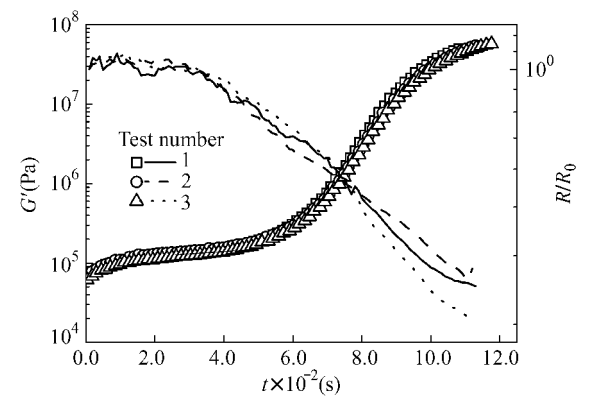


Fig. 5 Reproducibility of three experiments for iPP/CB composites ($\varphi_{CB} = 0.09$) at $T_c = 137.5^\circ\text{C}$, $\omega = 1$ rad/s and $\gamma = 0.1\%$ (symbol = G' , line = R/R_0)

均随 T_c 升高而减小.图 7 比较了不同 φ_{CB} 的 iPP/CB 复合体系在 137.5 °C 下 $G'-t$ 关系曲线.可见,在同一结晶温度下, φ_{CB} 几乎不影响 $G'-t$ 曲线中 cd 阶段斜率,表明 φ_{CB} 对晶粒尺寸增长速率影响不显著.

在等温结晶过程中, R/R_0 随 t 的变化也可分为 4 段, (1) 保持不变; (2) 缓慢降低; (3) 急剧降低; (4) 趋于稳定. R/R_0 变化与体系中 CB 网络结构随基体结晶的变化有关.在结晶诱导期, 体系中已有 CB 网络结构几乎不变, 在晶核形成期, 无定形相体积分数减小, 导致 CB 粒子团聚, R/R_0 值开始降低.在晶粒尺寸增长期, 无定形相体积分数急剧减小, 致使大量 CB 粒子参与渗流网络的形成, R/R_0 迅速减小.在晶粒尺寸趋于稳定期, 基体结晶度与无定形相体积分数趋于定值, 故 R/R_0 值趋于定值.

定义如图 6 所示的 a'b、cd 两直线交点所对应时间为特征时间 (t_G), 类似由 R/R_0-t 曲线可得到另一特征时间 (t_{RG}). 表 2 给出 iPP/CB 复合体系在不同 T_c 下的 t_G 和 t_{RG} 及由 DSC 数据得到相应相对结晶度 X_G 和 X_{RG} . 可以看出, 随 φ_{CB} 的增加和 T_c 的降低, t_G 与 t_{RG} 增大. $\varphi_{CB} = 0.09$ 时, t_G 与 t_{RG} 接近, 处于晶核形成期, 且 X_G 与 X_{RG} 相近. $\varphi_{CB} = 0.13$ 或 0.17 时, $G'-t$ 与 R/R_0-t 曲线的变化趋势不存在严格对应, t_{RG} 处于结晶诱导期, $t_{RG} \ll t_G$ 此时, X_G 与 X_{RG} 相差较大. 可见, $\varphi_{CB} \gg \varphi_2$ 时, CB 导电通路相对较多, R/R_0 值在结晶诱导期即可敏感反映 CB 网络的结构变化.

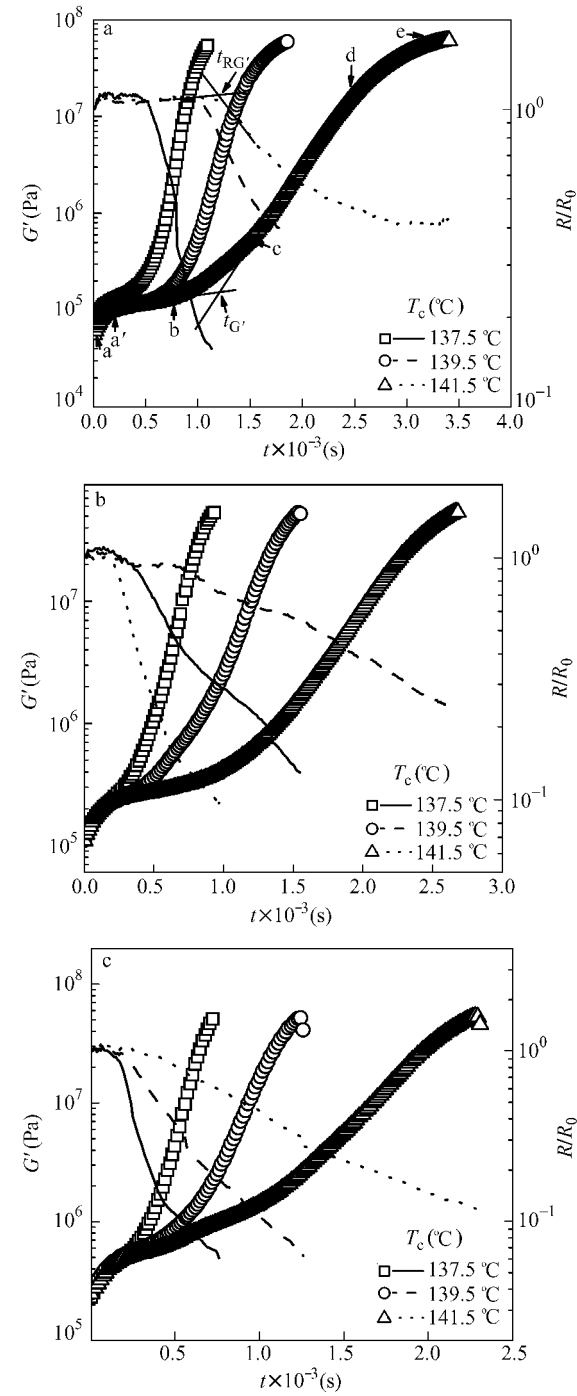


Fig. 6 Effect of CB content φ_{CB} and crystallization temperature T_c on isothermal crystallization of iPP/CB composites at $\omega = 1$ rad/s and $\gamma = 0.1\%$
a) $\varphi_{CB} = 0.09$; b) $\varphi_{CB} = 0.13$; c) $\varphi_{CB} = 0.17$

2.4 静态模式下动态流变-导电性能同步测试研究

图 8 给出 iPP/CB 复合材料($\varphi_{CB} = 0.09$)在相等同温结晶条件下的 3 次重复实验结果,显示静态流变测试具有较好的重复性.另一方面,由于

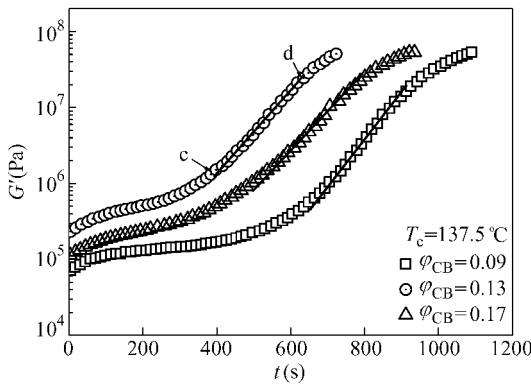


Fig. 7 Comparison of $G'-t$ curves of iPP/CB composites with different φ_{CB} at 137.5 °C

CB 粒子在基体中分散性的差异,3 次同样条件下所测定 R/R_0-t 略有不同,但其变化趋势一致,大致在相同特征时间处发生突变.

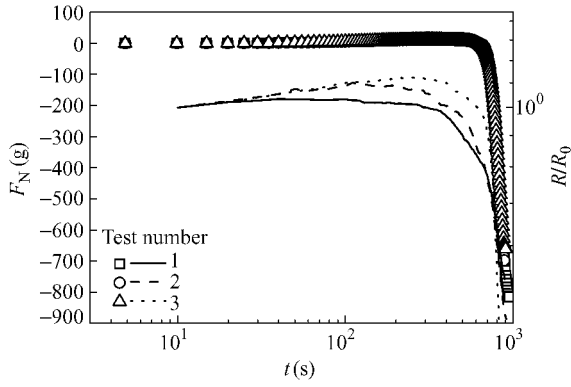


Fig. 8 Reproducibility of three experiments for iPP/CB composites ($\varphi_{CB} = 0.09$) at $T_c = 137.5$ °C ($F_N =$ symbol, $R/R_0 =$ line)

图 9 给出 iPP/CB 样品在不同温度下的法向拉力 F_N 与 R/R_0 随 t 的同步变化曲线.如图所示,类似于动态模式,采用切线交点法定义 F_N 与 R/R_0 突变所对应的结晶特征时间 t_F 与 t_{RF} .可见,随着结晶的进行, F_N 在 t_F 处开始急剧增大; R/R_0 先缓慢增加,在 t_{RF} 处开始急剧减小.

表 2 给出了 iPP/CB 复合体系在不同 T_c 下的特征时间(t_F 与 t_{RF})及由 DSC 数据得到相应特征时间下的相对结晶度(X_F 和 X_{RF}). $\varphi_{CB} = 0.09$ 时, t_F 与 t_{RF} 较为接近,且 X_F 与 X_{RF} 相近. $\varphi_{CB} = 0.13$ 与 0.17 时, $t_{RF} \ll t_F$, 且 $X_{RG} \ll X_G$. 可见,静态测试结果与动态测试模式类似,高 φ_{CB} 时,导电响应可灵敏地反应结晶诱导期 CB 网络的形成情况.比较静态与动态模式下的特征时间,发现

Table 2 Characteristic time and corresponding relative crystallinity as a function of CB concentration and crystallization temperature for *i*PP/CB composites

φ_{CB}	$T_{\text{c}}(^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{c}}(\text{s})$	X_{c}	$t_{\text{RG}}(\text{s})$	X_{RG}	$t_{\text{F}}(\text{s})$	X_{F}	$t_{\text{RF}}(\text{s})$	X_{RF}
0.09	137.5	561	0.12	513	0.10	696	0.23	690	0.22
	139.5	931	0.11	1015	0.15	1170	0.22	1022	0.15
	141.5	1345	0.14	1167	0.09	2070	0.43	1986	0.40
0.13	137.5	454	0.16	196	0.01	608	0.35	293	0.04
	139.5	777	0.20	286	0.01	971	0.36	385	0.02
	141.5	1174	0.18	646	0.04	1632	0.40	749	0.06
0.17	137.5	325	0.38	175	0.05	376	0.49	215	0.04
	139.5	661	0.46	192	0.02	702	0.50	249	0.04
	141.5	859	0.36	317	0.02	1348	0.58	394	0.05

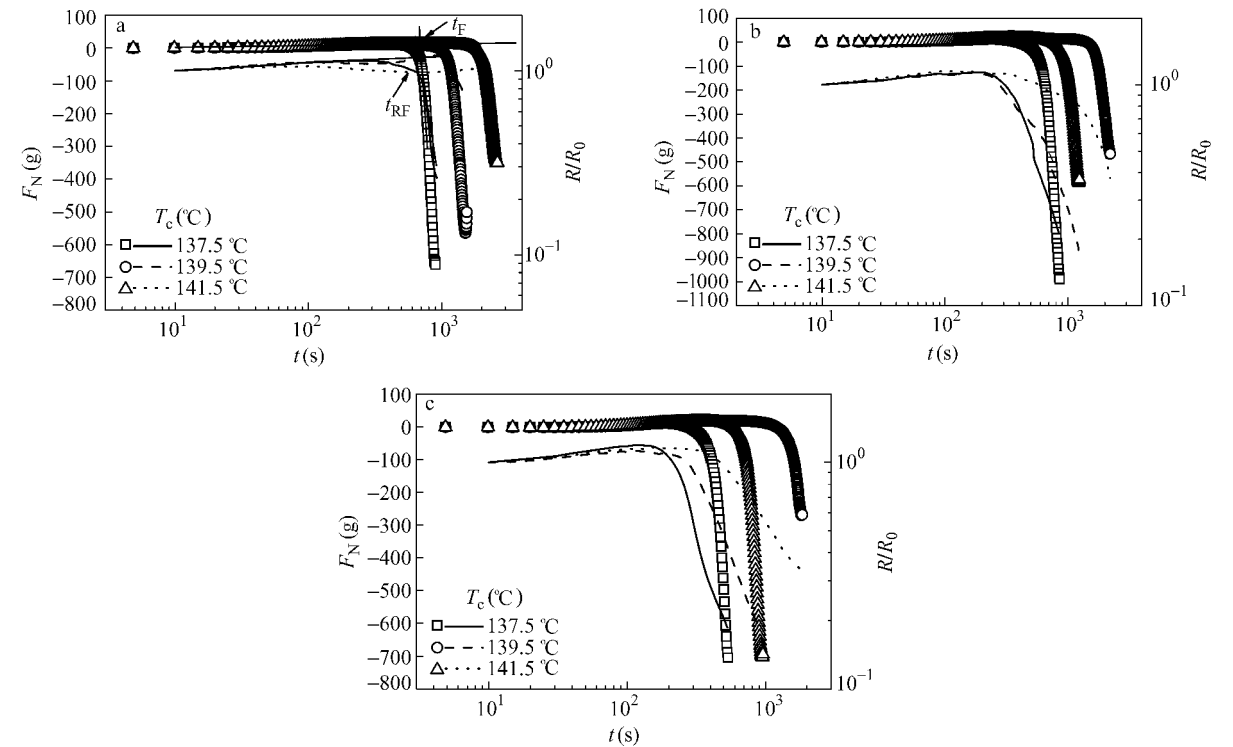


Fig. 9 Normal force F_{N} and relative resistance R/R_0 as a function of time t for *i*PP/CB composites at zero strain
a) $\varphi_{\text{CB}} = 0.09$; b) $\varphi_{\text{CB}} = 0.13$; c) $\varphi_{\text{CB}} = 0.17$

$t_{\text{G}} < t_{\text{F}}, t_{\text{RG}} < t_{\text{RF}}$, 这意味着动态较静态模式对结构变化响应更灵敏.

3 结论

在等温结晶条件下,等规聚丙烯(*i*PP)/炭黑(CB)复合材料的流变行为与导电性能均发生了

相互关联的变化,且均在特征时间值处发生了突变,电阻突变的特征时间短于动态储能模量(G')或法向应力(F_{N})突变的特征时间,动态方法所测特征时间短于静态方法,即导电行为为较流变性能、动态方法较静态方法对体系结晶结构变化的响应更为灵敏.

REFERENCES

1 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York :Carl Hanser,1989.131 ~ 174
2 Hu Hongguo(胡洪国),Zheng Qiang(郑强),Taoxiaole(陶小乐). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2004,25 3985 ~ 987
3 Zheng Qiang(郑强),Hu Hongguo(胡洪国). Journal of Functional Materials(功能材料),2004,35 1 ~ 3
4 Wu Gang(吴刚),Zheng Qiang(郑强),Jiang Lei(江磊),Song Yihu(宋义虎). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),

2004,25 357 ~ 360

5 Chen Chunrong(陈春荣),Zheng Qiang(郑强),Hu Hongguo(胡洪国). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2004,25 : 1969 ~ 1971

6 Zheng Q,Zuo M. Chinese J Polym Sci,2005,23 341 ~ 354

7 Cao Yanxia(曹艳霞),Zheng Qiang(郑强),Du Miao(杜森). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 408 ~ 412

8 Carrot C,Guillet J. Rheol Acta,1993,32 566 ~ 574

9 Liu Z H,Song Y H,Zhou J F,Zheng Q. J Mater Sci,2007,42 8757 ~ 8759

10 Dai Kun(戴坤),Xu Xiangbin(许向彬),Li Zhongming(李忠明),Lu Ai(卢爱),Yang Mingbo(杨鸣波). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2005,(5) 201 ~ 204

11 Lin Jing(林静),Liu Limin(刘丽敏),Li Changjiang(李长江),Ran Jun(冉君),Li Fugang(李福刚). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2000,(3) 107 ~ 109

12 Hu Shan(胡珊),Shen Shangyue(沈上越),Dai Lei(戴雷),Huang Yanqiu(黄焱球). New Chemical Materials(化工新型材料),2007,(12) 14 ~ 15

13 Probst N. Conducting Carbon Black. In Donnet J B,Bansal R C,Wang M J,eds. Carbon Black. New York Marcel Dekker,1993. 271 ~ 272

14 Zhou J F,Song Y H,Zheng Q,Wu Q,Zhang M Q. Carbon,2008,46 679 ~ 691

15 Miyasaka K,Watanabe K,Jojina E. J Mater Sci,1982,17 1610 ~ 1615

16 Medalia A I. Rubber Chem Technol,1986,59 432 ~ 454

17 Malliaris A,Turner D J. J Appl Phys,1971,42 614 ~ 618

18 Mucha M,Marszlek J,Fidrych A. Polymer,2000,41 4137 ~ 4142

19 Macha M,Krolkowski Z. J Therm Anal Calorim,2003,74 549 ~ 557

20 Wang K,Mai K,Zeng H. Appl Polym Sci,2000,78 2547 ~ 2553

21 Inaba N,Sato K,Suzuki S,Hashimoto T. Macromolecules,1986,19 1690 ~ 1695

22 Velasco J I,De Sajia J A,Martinez A B. J Appl Polym Sci,1996,61 125 ~ 132

STUDY ON CORRELATION BETWEEN RHEOLOGICAL AND CONDUCTIVE
BEHAVIOR THROUGH SIMULTANEOUS MEASUREMENTS DURING
ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION FOR CARBON BLACK
FILLED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

LIU Zhihua, SONG Yihu, ZHENG Qiang, CAO Qing

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

Abstract The kinetics of isothermal crystallization for isotactic polypropylene (iPP) containing different volume fraction (φ_{CB}) of carbon black (CB) was evaluated by using differential scanning calorimetry (DSC) at 137.5°C, 139.5°C and 141.5°C with moderate rates of crystallization. Simultaneous measurements of rheological and conduction behaviors were performed to probe the process of isothermal crystallization in dynamic and static modes. It was found that when CB volume fraction φ_{CB} was 0.09, the characteristic time for sharp resistance variation was comparable to those for shape changes in storage modulus (G') or normal force (F_N). At φ_{CB} of 0.13 and 0.17 above the upper limit of percolation transition, however, the characteristic time resulted from resistance was much less than those from G' or F_N , which could be explained by the formation of the percolation network during the induction period of crystallization. On the other hand, for all φ_{CB} and crystallization temperatures, the characteristic time from dynamical method was less than that from the static one, which indicated that the dynamical method was more sensitive to the structural transformation than the static one. It was suggested that rheological and electrical simultaneous measurements endowed us a novel approach to probe the formation of percolation network involving in crystallization of polymer matrix.

Keywords Simultaneous measurement of rheological and conduction behaviors, Isotactic polypropylene, Carbon black, Composites, Isothermal crystallization