

纤维状填料/HDPE 复合体系的导电渗流与流变渗流行为的关系*

杜 森 傅华康 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系 杭州 310027)

摘 要 研究了纤维状导电材料不锈钢纤维(SSF)填充高密度聚乙烯(HDPE)导电复合体系的导电渗流与流变渗流行为之间的关系,并与颗粒状导电颗粒炭黑(CB)/HDPE 导电复合体系进行了比较.发现当 SSF 含量极低(0.3 vol%)时,SSF/HDPE 体系即发生导电渗流现象,且导电渗流转变区域极窄;而仅当 SSF 含量达到 4.8 vol%时,该复合体系才表现出流变渗流现象,这一结果与 CB/HDPE 体系及纳米级导电纤维填充体系截然不同.此外,通过正温度系数效应的研究发现 SSF 形成的导电通路稳定性高于 CB/HDPE 体系.我们认为,SSF/HDPE 体系呈现的这些特点均与 SSF 较大的直径及长径比且其导电通路及流变渗流网络的形成机理不同有关.

关键词 不锈钢纤维, 复合体系, 导电渗流, 流变渗流

导电高分子复合材料的电阻率(ρ_v)不随导电颗粒体积分数成比例变化,而当导电颗粒的体积分数(φ)增大到某一临界值时,其 ρ_v 突然降低多个数量级;此后,随 φ 的增加 ρ_v 缓慢降低,这种现象称为渗流效应.相应的 φ 称为导电渗流阈值,与导电颗粒的形状和尺寸存在密切联系^[1].形态学上可将导电填料分为颗粒状(长径比 ≈ 1)与纤维状(长径比 $\gg 1$)两种.研究表明,当所添加导电颗粒的半径越小、长径比越大时,导电渗流阈值越低.因此在提高复合材料的导电性能方面,纤维状导电填料比颗粒状填料具有更大的应用潜力.另一方面,除存在导电渗流行为外,复合导电高分子材料在结构形态上还表现出流变(或黏弹)渗流行为,即随着 φ 的增加,低频率(ω)区域复合体系的模量突然增大,该现象称为流变渗流现象或黏弹渗流现象,相对应的 φ 称为流变渗流阈值^[2].对于颗粒状填料如炭黑/高分子复合体系导电渗流行为和流变渗流行为之间的关联已有报道^[2],而关于具有一定长径比的纤维状导电填料/高分子复合体系的导电渗流和流变渗流行为之间的关联研究甚少.需要指出的是,由于流变渗流行为反映复合体系内形态结构的变化,研究纤维状填料/高分子复合体系导电渗流与流变渗流行为之间的关系有助于考察体系结构对导电性能的影响规律.

本文拟考察纤维状导电颗粒/聚合物复合体

系的导电渗流与流变渗流行为之间的关系,并对纤维状导电填料和颗粒状导电填料填充高分子材料的导电性能与流变行为进行关联比较,探寻纤维状填料/高分子复合体系形态结构与导电性能之间的关系.选用的纤维状导电填料为金属纤维——不锈钢纤维(SSF),是近十几年得到大规模开发与应用的—种导电纤维材料,具有优良的导电、导热和加工性能^[3].颗粒状导电填料选用的炭黑,是目前应用最广、用量最大的颗粒状导电填料,其体积电阻率为 $0.1 \sim 10.0 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[4,5].聚合物基体是高密度聚乙烯.

1 实验部分

1.1 实验原料

高密度聚乙烯(HDPE),牌号 5000S,中国扬子石油化工有限公司生产, $T_m = 128^\circ\text{C}$; 不锈钢纤维(SSF),湖南惠同新材料有限公司,直径 $35 \mu\text{m}$,密度 7.63 g/cm^3 ,长度约为 3 cm .使用前在水中超声振荡 10 min ,除去表面污垢,干燥后直接使用;炭黑((B)N550,卡博特公司产品),平均粒径 77 nm ;抗氧剂(B215, Ciba-Geigy Corp)的相对分子量 $M = 647$, $T_m = 180 \sim 185^\circ\text{C}$.由文献^[6]可知,表面处理虽有利于改善填料与聚合物基体间的相互作用,但其导电性能却因表面处理剂的覆盖而下降.故在本文中未对 SSF 采用进一步的表面处理.

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿; 2009-02-18 收稿, 2009-03-16 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

1.2 制备方法

1.2.1 复合物制备 将 HDPE、SSF 与加工助剂按一定的配比混合,于 50℃ 的烘箱中放置 24 h 后取出,在温度为 160℃ 的双辊混炼机上混炼约 10 min.然后在模压温度为 165℃ 的平板硫化机上压成薄膜,切粒后用双螺杆挤出机挤出,得到条状复合物。

1.2.2 导电性能测试样品制备 先将条状复合物压制成长 × 宽 × 厚为 35 mm × 13 mm × 1.5 mm 的样片,然后趁热覆盖铜网作为引出电极。

1.2.3 流变行为测试样品制备 将条状复合物用平板硫化机压制直径为 25 mm,厚为 1.5 mm 的圆片即可。

1.3 性能测试

1.3.1 导电性能测试 常温下采用 4530 智能数字万用表(电阻 $R < 10^8 \Omega$)和 ZC36 高阻仪($R > 10^8 \Omega$)测量电阻.每组试样测试 5 个样品,每个样品在不同位置测 3 次,求取平均值。

1.3.2 流变行为测试 采用先进流变扩展系统(ARES,美国 Rheometrics 公司)的平行板模式进行测试.首先在高频下进行应变扫描,确定线性区域.动态频率扫描范围为 0.01 ~ 100 rad/s,应变设定为 1% ~ 5%。

1.3.3 形貌观察 将试样放入液氮中淬断,断面喷金.采用扫描电子显微镜(JSM-5510LV,日本东京 JEOL 公司)进行观察。

2 结果与讨论

2.1 导电渗流行为

图 1 给出了 SSF 填充 HDPE 体系的体积电阻率(ρ_v)随填料含量(φ)变化的曲线,即导电渗流曲线.可以看到,当 SSF 含量为 0.12 vol% 时,复合体系的 ρ_v 从纯 HDPE 的 $1.41 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降了约 13 个数量级至 $10^{3.4} \Omega \cdot \text{cm}$;随着 φ 继续增加, ρ_v 下降趋于平缓;当 φ 达到 4.8 vol% 时, ρ_v 为 $3.1 \Omega \cdot \text{cm}$.也就是说,在 $\varphi = 0.12 \text{ vol\%} \sim 4.8 \text{ vol\%}$ 范围内, ρ_v 仅下降了约 3 个数量级.同时该复合体系中,仅出现了一个临界体积分数即 $\varphi_c \approx 0.3 \text{ vol\%}$.为便于比较,图 1 同时给出了 CB/HDPE 复合体系的导电渗流曲线,其 ρ_v 随 CB 含量增加呈现两个特征转变:当 $\varphi = 5.0 \text{ vol\%}$ (记为 φ_{c1})时,复合材料由绝缘体转变为半导体;当 φ 达到 12.0 vol% (该值称为 φ_{c2})时,复合材料由半导体转变

为良导体;当 $\varphi > \varphi_{c2}$, ρ_v 随 φ 变化不显著.当 $\varphi = 15 \text{ vol\%}$ 时, $\rho_v = 101 \Omega \cdot \text{cm}$. φ_{c1} 与 φ_{c2} 间较窄的区域即为导电渗流转变区^[7].可知,CB/HDPE 的 φ_{c1} (或 φ_{c2})远高于 SSF/HDPE 的 φ_c ,这一结果与长径比较大的纤维状导电填料的导电渗流阈值低于长径比为 1 的颗粒状导电填料的预测一致^[8].值得注意的是,SSF/HDPE 体系的 φ_c 极低,且仅出现一个临界体积分数 φ_c ,而 CB/HDPE 体系则表现出两个明显的导电渗流转变点 φ_{c1} 和 φ_{c2} .这可能是由于该 φ_c 极低,以至于掩盖了 φ_{c1} ;可以认为, $\varphi_{c1} \approx 0$,而 φ_c 对应 φ_{c2} .对于 CB/HDPE 体系而言,其导电渗流区域宽度($\varphi_{c2} - \varphi_{c1}$)约为 7 vol%,而 SSF/HDPE 的渗流区域宽度仅为 0.3 vol%.可见,SSF/HDPE 体系的导电渗流转变区非常窄。

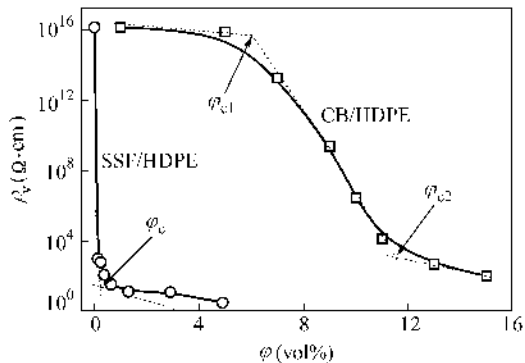


图 1 Effect of conducting particles loading on the electrical property of SSF/HDPE and CB/HDPE composites

文献[9]报道 SSF/HDPE 的渗流阈值 φ_{c1} 约为 6 vol%, φ_{c2} 约 9 vol%, $\varphi_{c2} - \varphi_{c1}$ 约为 3 vol%.虽大大高于本文的 0.3 vol%,但其渗流阈值及渗流区域宽度仍低于 CB/HDPE 体系. Bridge 等^[10]通过金属纤维在基体中的螺旋状态分布与螺旋半径的关系建立了一个预测金属纤维填充热塑性基体的导电渗流阈值的模型,

$$V_{pt} \approx \pi(\pi^2 + 1)^{1/2} [r/D] 2 \quad (1)$$

其中, V_{pt} (体积分数)与为金属纤维填充体系的导电渗流阈值, r 为纤维的直径, D 为基体中纤维的螺旋半径.本文中 SSF 的直径 r 约为 35 μm ,经在光学显微镜下观察,其在 HDPE 中的螺旋半径 D 约为 200 μm ,则代入式(1)中计算得 $V_{pt} \approx 0.32 \text{ vol\%}$,与实验得到的导电渗流阈值 0.30 vol% 相近.该结果表明,SSF/HDPE 体系的导电渗流阈值与 SSF 的螺旋分布半径有关.同时,式(1)也显示金属纤维 r 的减小及 D 的增加,均会使 V_{pt} 减小。

从图 1 中还可看到,在 $\varphi > \varphi_c$ 区域,随着 SSF 含量增加, ρ_v 继续减小但变化幅度不大.此区域 SSF/HDPE 复合材料的 ρ_v 与体系内部形成的导电通道的数量及分布有关.可以做一个近似估计,如果将每根 SSF 纤维看作是欧姆电路中的并联电阻中的一个,则 n 根纤维的总电阻 $R_{\text{sum}} = R/n$. SSF 含量从 0.12 vol% 增加到 4.8 vol% 时,增加了 40 倍,则其电阻降低 40 倍,故复合体系的 ρ_v 应减小 40 倍;而图中 ρ_v 下降了近 490 倍.这表明,SSF 间的缠结大大增加了导电通道数,降低了电阻,从而降低了复合体系的 ρ_v .此外,CB 和 SSF 与 HDPE 间不同的相互作用也使得两复合体系的导电通路呈现不同的特点.CB 与 HDPE(表面张力约为 0.03 N/m)均属于碳系有机物,同时由于 CB 颗粒特殊的结构,使其可以大量吸附高分子链,宏观上表现为 CB 与 HDPE 间具有较强的相互作用,CB 颗粒部分地或全部被聚合物大分子所黏附包裹;CB 粒子间聚合物层的厚度,导致在 CB 含量较低时粒子间相互接触的概率减小^[11],导电通道的导电性大大减弱.CB 含量越高,自聚体间平均距离越小,但相互接触的自聚体之间仍有厚度为 2 nm 的聚合物夹层^[12],此时 CB 颗粒形成的导电通道由于隧道效应而导电, ρ_v 显著下降.SSF(表面张力为 0.046 N/m)与 HDPE 基体的浸润性较差,导致纤维表面黏附的聚合物很少(见图 2),使得 SSF 接触点间的聚合物层较薄甚至导致金属纤维间的直接接触.SSF 的起始长径比约为 860,即使经过双辊混炼机及双螺杆挤出机加工后,SSF 的长径比仍可高达约 100.SSF 极低的电阻及大的长径比,使复合体系产生导电渗流现象并无需通过物理接触形成一个贯穿基体的致密的三维立体网络,只要基体局部存在由单根或几根金属纤维直接接触或缠结形成非致密网络(如图 3 所示)即可.这不仅使 SSF/HDPE 体系的导电渗流阈值非常低,且渗流区域很窄.需要指出的是,与 CB/HDPE 复合体系相比较,SSF/HDPE 体系中 SSF 纤维由于与 HDPE 间的弱相互作用,在 HDPE 中分布均匀性较差,但可能正是由于这种不均匀,使 SSF/HDPE 体系的导电渗流阈值极低.

2.2 导电网络的稳定性

导电网络的稳定性对导电高分子复合材料导电性能的稳定性至关重要.如前所述,SSF/HDPE 复合体系的导电通路主要是 SSF 间的搭接及缠

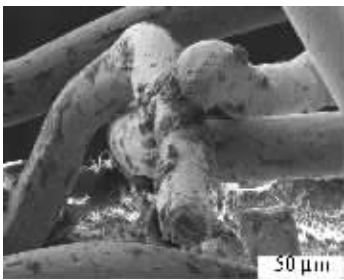


Fig. 2 SEM image about the fracture surface of SSF/HDPE composites with 4.8 vol% SSF

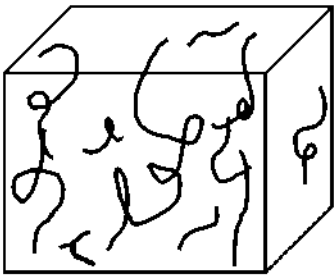


Fig. 3 The lapping structure of SSFs in HDPE matrix

绕,其导电机制不符合隧道效应,而是由 SSF 直接导电所致.虽然 SSF 在 HDPE 中分布并不均匀,但在宏观使用过程中,并不影响其作为一个整体材料的导电性.正是由于导电机制的不同,使得 SSF/HDPE 与 CB/HDPE 复合体系的导电通路稳定性存在差异.我们认为,如果基体结构或形态发生变化,SSF/HDPE 复合体系中的导电通路具有比 CB 导电网络更高的稳定性.本文用复合体系正温度系数电阻(PTC)效应的强度以及发生 PTC 效应时的临界温度,间接地表征体系内导电网络的稳定性.选择的导电填料含量分别为约 φ_c (或 φ_c)及 $\varphi > \varphi_c$,图 4 给出了两复合体系的 PTC 曲线.可见,无论是在 φ_c 附近(对 CB/HDPE 体系来说是 φ_c)还是高于 φ_c ,与 CB/HDPE 相比较,SSF/HDPE 体系产生 PTC 效应时的温度较高,这表明复合体系中 SSF 所形成的导电网络比 CB 所形成的导电网络更加稳定.另一方面,SSF/HDPE($\varphi = 4.8$ vol%)的 PTC 强度为 5.8(定义为发生 PTC 效应前后的电阻率之差的対数),而 CB/HDPE($\varphi = 17.8$ vol%)的 PTC 强度为 6.8.这也意味着对于开关材料而言,SSF/HDPE 复合体系可能不太适合,但也从某种程度上反应了 SSF 形成的导电通路不易被破坏,且在发生 PTC 效应后仍可保持较低的电阻率.这与 SSF 长径比较大,可相互缠结而形成较稳定的导电通路有关.

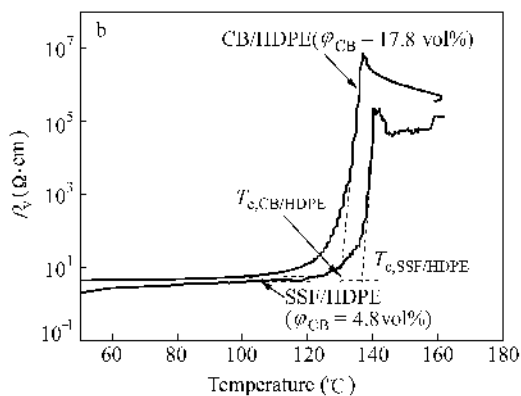
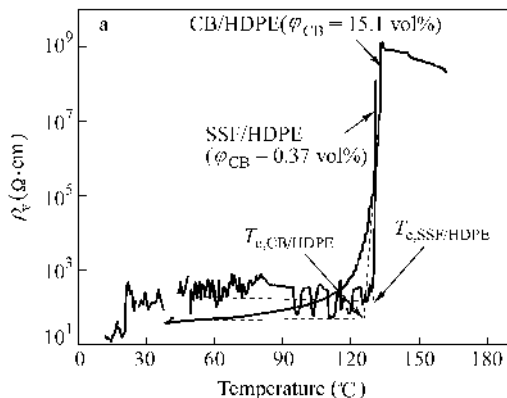


Fig. 4 Temperature dependence of the resistivity of SSF/HDPE and CB/HDPE composites

2.3 流变渗流行为

填充聚合物在小应变作用下的动态黏弹响应是其内部微观结构及其变化的反映,同时也与聚合物特殊的黏弹弛豫行为有关^[13].随着填充物用量的增加,填充类聚合物基复合材料低频区域的流变行为往往会表现出渗流现象,即低频区域体系动态储能模量(G')发生突变,其对应的填料含量称为流变渗流阈值.这一过程是复合体系由“类液体”行为向“类固体”行为的转变,转变后体系的动态模量对频率(ω)依赖性的减弱^[14].对于颗粒状(CB或石墨)导电填料填充体系,我们^[2]利用动态流变学的方法研究了CB/HDPE复合材料的动态黏弹行为,发数现复合体系各动态黏弹函数对填料含量具有强烈的依赖性,并存在3个流变渗流阈值 φ_c 、 φ_r 、 φ_s (其中 φ_c 为低频区域出现模量平台时的填料浓度; φ_r 则定义为相对动态模量 G'_c/G'_p 出现临界值时的填料浓度,而 φ_s 为动态损耗正切 $\tan\delta \sim \omega$ 关系曲线出现峰值时的填料浓度).将导电渗流行为与流变渗流行为关联,发现 φ_c 与导电渗流阈值的上限 φ_{c2} 近似,体现了复合材料内部完善的网络结构的形成,而 φ_r 则与电渗流阈值的下限 φ_{c1} 近似,也就是CB/HDPE复合体系内导电渗流阈值与流变渗流阈值相近.我们认为,这是由于CB/HDPE体系的导电通道的形成是以CB在结构上形成网络为前提的.而具有一定长径比的纤维状导电填料填充体系的情况较为复杂.有文献报道^[15],单壁纳米碳管(SWNTs)填充聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)体系的流变渗流阈值低于导电渗流阈值,研究表明这与产生流变渗流与导电渗流时所需的管-管间距不同有关.形成导电渗流网络时的管-管间距小于5 nm,而产生流变渗

流网络与基体聚合物大分子的均方回转半径($\langle S^2 \rangle$)有关.对于文献中的PMMA, $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 约为18 nm,故形成导电渗流网络所需的SWNTs体积分数(或质量分数)较高,而形成流变渗流时所需SWNTs的体积分数较低.本文研究的复合体系中,基体HDPE的分子链 $\langle S^2 \rangle$ 可从(2)式中求得^[15],

$$\langle S^2 \rangle = aM^b \quad (2)$$

其中,常数 a 与 b 分别为0.0713,1.0098, M 为分子量.本文采用的HDPE的分子量约为 2.0×10^4 ,用(2)式可得其无规分子链线团的直径 $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 约为7.9 nm,则可预测,SSF/HDPE复合体系的导电渗流阈值与流变渗流阈值应非常相近.

图5给出了不同SSF含量SSF/HDPE体系的 G' 和 $\tan\delta$ 与 ω 的关系.可知,随着SSF含量的增加, G' 逐渐增大;在SSF含量低于4.8 vol%时, G' 增加幅度较小,在低频区域存在 $\lg G' \propto 2\lg\omega$,这表明在低于此含量时,SSF的加入仅使复合体系的模量稍有增加,而几乎不影响SSF/HDPE体系基体大分子的弛豫.当SSF的添加量达到4.8 vol%时,在低频区域 G' 增加幅度明显加大,且偏离了 $\lg G' \propto 2\lg\omega$ 线性关系,出现一个类似固体的“第二平台”特征.另一方面, $\tan\delta$ - ω 关系曲线在高频区域几乎重合,而在低频区域, $\tan\delta$ 随SSF含量的增加不断减小.表明随着SSF的增加,复合体系的黏性成分降低,而弹性成分增大.当SSF含量达到4.8 vol%时,在0.01~0.1 rad/s之间出现了一个损耗峰,这可能是由于SSF相互之间发生缠结导致了 G' 增加趋势加大^[16].为了更清晰地表示SSF/HDPE填充体系的流变渗流行为,图6给出了低 ω 区域内一定 ω 下 G' 与SSF体积分数 φ 的关系曲线.可以看出,当SSF的含量低于2.9 vol%时, G' 变化不明显,而当SSF的含量高于2.9 vol%

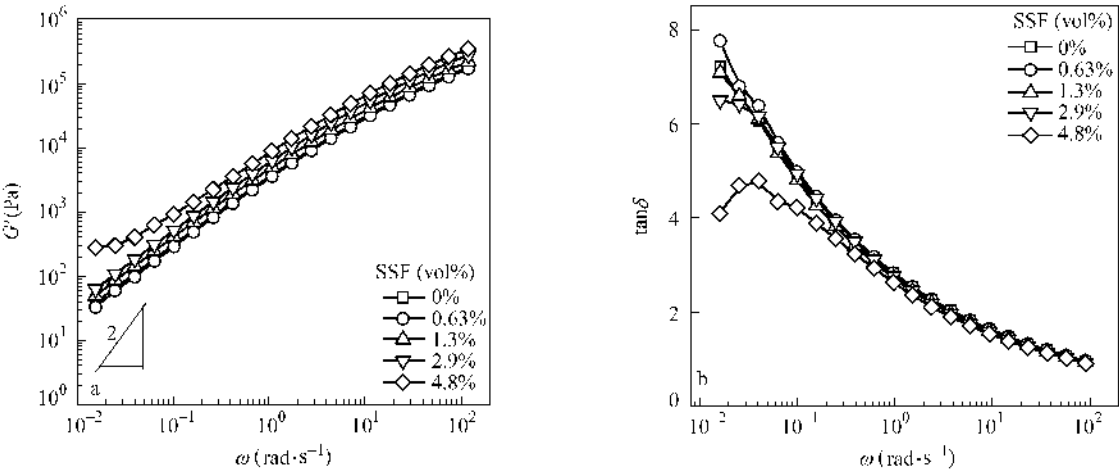


Fig. 5 Effect of SSF volume fraction on (a) storage modulus(G') and (b) loss tangent($\tan\delta$) of SSF/HDPE composites at 160 °C

时, G' 开始大幅度上升. 可以认为, 此含量下体系发生了流变渗流, 其流变渗流阈值近似为 4.8 vol%. 由于加工性能及设备所限, 本实验所用 SSF 的体积含量最高为 4.8 vol%. 可以预计, 进一步提高 SSF 用量会使体系低 ω 区域 G' 急剧增加, 该体系也会呈现如 CB/HDPE 体系的 2 个流变渗流阈值.

如前所述, SSF/HDPE 复合体系的导电渗流阈值仅为 0.3 vol%, 可见导电渗流阈值与流变渗流阈值在数值上差异很大, 这与前面的预测不同. 其原因可能与 SSF 大的直径及长径比有关. 本文使用的 SSF 直径为 35 μm (文献的 SWNTs 仅为几 nm), 该数值远远高于聚合物基体 HDPE 的

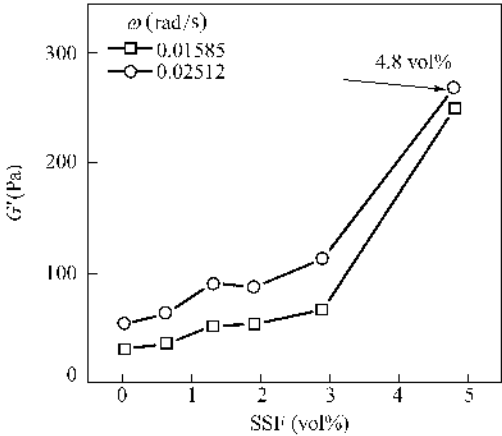


Fig. 6 Effect of SSF volume fraction on G' at the frequency of 0.01585 rad/s and 0.02512 rad/s

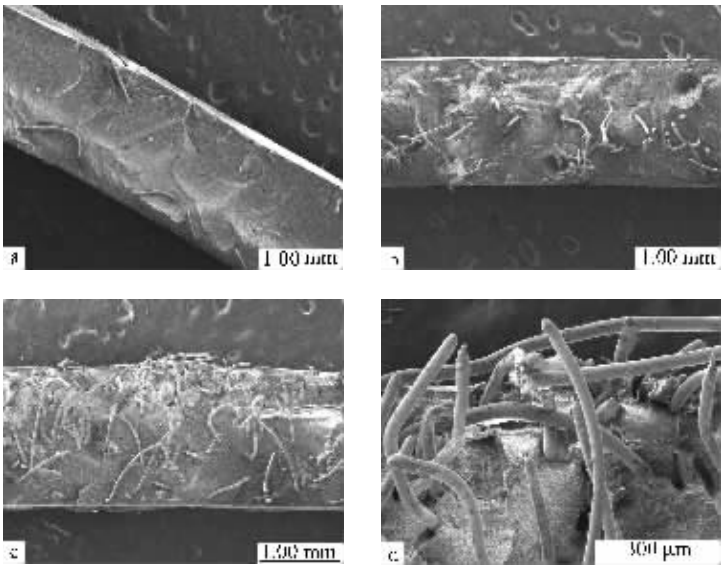


Fig. 7 SEM fracture surface images of HDPE/SSF composites
a) 0.37 vol% SSF; b) 1.3 vol% SSF; c), d) 4.8 vol% SSF

$2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (7.9 nm). 可以预计, 如果 SSF 的直径小至几 nm, 其流变渗流阈值有可能低于导电渗流阈值. 需要指出, 低 ω 区域的黏弹行为反映的是高分子长链段乃至整个大分子链的运动, SSF 与 HDPE 间相互作用较弱, SSF 对于 HDPE 分子链松弛行为的影响也较弱. 仅当 SSF 含量足够高, 以至于 SSF 间相互缠结形成网络结构时, 才有可能限制聚合物分子链的运动, 影响 HDPE 基体的长时松弛行为. 而 SSF/HDPE 复合体系导电通道并不是以 SSF 在 HDPE 中形成网络结构为前提的. 较长的单根 SSF 纤维也可形成导电通道, 而在结构上仍可以单根存在, 并非一定与其它纤维缠结形成网络结构. 图 7 给出了不同 SSF 含量复合体系的 SEM 照片. 可以看到, 当 SSF 含量分别为 0.37

vol% 和 1.3 vol %, SSF 相互间未发生缠结, SSF 间距较大, 不能改变基体的低 ω 黏弹行为, 但该含量用量却高于导电渗流阈值(图 1 中的 φ_c). 只有当 SSF 含量为 4.8 vol% 时, SSF 间开始形成缠结结构, 大大限制了基体的低频黏弹行为, 但该值却远远高于导电渗流阈值 φ_c .

3 结论

与 CB/HDPE 体系具有相近的导电渗流阈值与流变渗流阈值不同, 纤维状 SSF 填充 HDPE 体系的导电渗流阈值与流变渗流阈值相差较大, 导电渗流阈值远低于流变渗流阈值, 这与此体系中特殊的导电通道形成方式有关.

REFERENCES

1 HeYiyan(何益艳), Wu Xueyan(吴雪艳), Du Shiguo(杜仕国). *Plastics Science & Technology*(塑料科技), 2004, (3): 50 ~ 54

2 Wu Gang(吴刚). *Study on Structure and Dynamic Viscoelastic Properties of Filled Conductive Polymers*(填充类导电复合材料结构与动态黏弹行为研究), Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2004

3 Fang Kun(方钊), Cao Chuanbao(曹传宝), Zhu Hesun(朱鹤孙), Wang Qun(王群). *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2006, 34 (1): 5 ~ 7

4 Huang Xin(黄兴). *China Plastics*(中国塑料), 2000, 14 (12): 17 ~ 21

5 Qi Xingguo(齐兴国), Ding Naixiu(丁乃秀), He Meiling(何美玲), Huang Zhaoge(黄兆阁), Li Wei(李伟), Liu Guangye(刘光烨). *Engineering Plastics Application*(工程塑料应用), 2006, (7): 21 ~ 24

6 Tang Songting(谭松庭), Zhang Mingqiu(章明秋), Zeng HanMin(曾汉民). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2001, 17(6): 118 ~ 121

7 Yi Xiaosu(益小苏). *Function principle of filled conductive polymer composites*(复合导电高分子材料的功能原理). Beijing(北京): National defense industry Press (国防工业出版社), 2004

8 Liu Jinshi(刘金世), Xue Qingzhong(薛庆忠). *Journal of the University of Petroleum, China*(石油大学学报), 2005, 29(1): 140 ~ 143

9 Fang Wuyi(范五一). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 1997, 13(2): 104 ~ 108

10 Bridge B, Folkes M J. *J Mater Sci*, 1989, 24 (4): 1479 ~ 1481

11 Li Fushen(李福桑). *Non-metal Functional Conductive Materials*(非金属导电功能材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007

12 Zhu shu(朱姝), Zheng Qiang(郑强), Zhou Jianfeng(周剑锋), Song Yihu(宋义虎), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (1): 82 ~ 86

13 Cao Yanxia(曹艳霞), Du Miao(杜淼), Zheng Qiang(郑强). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2003, 19(3): 17 ~ 20

14 Lakadawala K, Salovey R. *Polym Eng Sci*, 1988, 28(14): 877 ~ 887

15 Du F M, Scogna R C, Zhou W, Brand Stijn, Fischer J E, Winey K I. *Macromolecules*, 2004, 37: 9048 ~ 9055

16 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

RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRICAL CONDUCTIVE AND RHEOLOGICAL PERCOLATIONS FOR FIBRES/HDPE COMPOSITES

DU Miao, FU Huakang, ZHENG Qiang

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,

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

Abstract The linear viscoelastic behavior and electrical conductivity of high-density polyethylene (HDPE) filled with stainless steel fibers (SSF) were investigated and compared with those of carbon black (CB) filled HDPE composites system. It is found that CB/HDPE composites show two electrical conductivity percolation values (φ_{c1} and φ_{c2}) and a wide percolation range. However, SSF/HDPE composites present an extremely low threshold of the electrical conductivity percolation (only 0.3 vol%) and a narrow percolation range. Only one conductivity percolation value (φ_c) was observed. The speciality of conductivity percolation behavior of SSF/HDPE composites owes to the formation of conducting channels of SSF/HDPE composites. It is well recognized that the rheological percolation threshold is identical to the percolation threshold of electrical conductivity for CB/HDPE composites. Whereas, for SSF/HDPE composites, dynamics storage modulus (G') becomes almost independent of frequency in the low frequency region as the SSF loading increases up to 4.8 vol%, suggesting an onset of solidlike behavior in SSF/HDPE composites. By plotting G' versus SSF loading, the rheological threshold is determined as 4.8 vol%, which is much lower than the percolation threshold of electrical conductivity, *i. e.* 0.3 vol%. Additionally, the positive temperature coefficient (PTC) effect was measured for SSF/HDPE and CB/HDPE composites. It reveals that the conductivity channels formed by SSF show a higher stability than those formed by CB particles in HDPE matrix. The difference in the percolation threshold and the stability of conductivity channels are understood in terms of the larger L/D of SSF and the particular conductive mechanism of SSF/HDPE composites

Keywords Stainless steel fiber, Composites, Electrical conductivity percolation, Rheological percolation