

低剪切混合方法制备炭黑/聚丙烯纳米复合材料及其电性能研究*

李 尉 刘正英 冯建民 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 采用一种在低剪切应力场下纳米复合材料的加工方法,制备得到纳米炭黑(CB)粒子在聚丙烯(PP)中以纳米尺度分散的聚合物导电复合材料.扫描电镜观察表明 CB 粒子在纳米复合材料中以纳米尺度存在,并均匀的分布在 PP 基体中.电性能测试发现,通过这种低剪切混合方法得到的纳米复合材料具有非常低的导电逾渗阈值($v_c = 2.49 \text{ vol\%}$)和较高的临界电阻指数($t = 5.82$),很大的偏离了普适逾渗理论.基于隧道逾渗模型对体系的电导率进行了模拟,并对 CB 的分散状态与导电网络的关系进行了分析.发现当纳米 CB 粒子以纳米尺度分散于基体中时,并不遵从接触导电机理,而是隧道逾渗机理在 CB/PP 纳米复合材料中起主导作用.

关键词 炭黑, 纳米复合材料, 导电, 隧道逾渗模型

在聚合物基体中掺入导电填料(如炭黑(CB)、碳纳米管、石墨、金属粉末等)可以制成导电聚合物复合材料(conductive polymer composites, 简称 CPC)^[1~5].通常 CPC 的电导率会随导电填料含量的增加发生非线性变化,当填料含量达到一定值时,导电填料在聚合物基体中会形成连续的导电通路,称为导电逾渗网络,此时导电填料的临界体积分数被称为逾渗阈值.如何降低 CPC 的逾渗阈值是很多研究者关注的一个问题^[6~11],因为体系较高的逾渗阈值意味着需要添加更多的导电填料才能达到所需的导电性,这可能使材料的加工变得困难,力学性能下降并且增加材料的成本.

对于 CB 填充 CPC 而言,逾渗阈值的大小不仅由 CB 和聚合物基体的物性决定,而且依赖于聚合物基体的微观形态和 CB 在基体中的分散状况^[6~8],这一点对 CB 填充纳米复合材料尤其重要.极性的无机纳米粒子与非极性的聚合物相容性较差,而且纳米粒子自身极易团聚,因此传统熔融共混方法提供的分散力通常不足以克服团聚体中粒子间的相互作用力,使得纳米粒子在基体中的分散和分布不易控制,难以得到真正纳米级分散的复合材料和降低体系的逾渗阈值.

在前期研究中我们提出了一种在低剪切应力场下制备纳米复合材料的加工方法^[12],即在超声作用下将无机纳米粒子以纳米尺度分散于液相悬浮液中,然后在双螺杆挤出过程中将悬浮液注入聚合物熔体层,最终使纳米粒子被聚合物熔体包裹并在熔体中继续保持纳米尺度分散.由于纳米

粒子在悬浮液中已经没有团聚结构,其与聚合物熔体混合时不需要较强的剪切作用使之分散,因此也称这种在较低剪切应力下(平均剪切速率 $< 100 \text{ s}^{-1}$ 、平均剪切应力 $< 20 \text{ MPa}$ ^[13])混合聚合物与纳米粒子的方法为柔和方法(mild blending method).实验证明该方法可以将纳米碳酸钙以纳米尺寸均匀分布于聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯和聚酯等极性与非极性聚合物机体中.为了降低 CB 填充 PP 体系的逾渗阈值,我们采用低剪切混合方法制备得到了 CB/PP 纳米复合材料,并且比较了其与传统熔融共混方法得到 CPC 的电性能差异.本文考察了 CB 粒子在 PP 基体中的分散状态,以及 CB 粒子呈纳米尺度分散对 CPC 电性能的影响,最后通过对导电机理的分析 and 模拟进一步验证 CB 粒子的分散和分布状态.

1 实验部分

1.1 主要原料

PP,牌号 T30S,熔体流动速率 4.2 g/10 min ,中石化武汉凤凰股份有限公司;CB,牌号 ECP-CB-1, DBP 吸收值 280 mL/100 g ,平均粒径为 40 nm ,北京博瑞赛导电粉体材料发展中心;羟丙基甲基纤维素(HPMC),HG-8000S,泸州北方化学工业有限公司;无水乙醇,分析纯,成都科龙化工试剂公司.

1.2 主要设备

同向旋转双螺杆挤出机,SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司;超声分散仪,VCF-1500, Sonic & Materials Inc, USA;扫描电子显微镜,JSM-5900LV

型,日本 JEOL 株式会社;TH2683 型绝缘电阻测试仪,常州同惠电子设备公司。

1.3 试样制备

把 HPMC 溶解于去离子水中,制成透明的纤维素醚水溶液作为分散剂溶液备用;用无水乙醇充分浸润 CB 粉体并进行 5 min 的高速搅拌,然后在超声条件下与纤维素醚水溶液混合 10 min,使 CB 粒子呈纳米尺度均匀分散在悬浮液中。

将 CB 悬浮液加入挤出机,并在由特殊设计的捏合元件和输送元件组成的混合段与 PP 熔体混合^[12],悬浮液的水分通过减压排出,得到 CB/PP 纳米复合材料。由于挤出速率和悬浮液灌注速率都是可控的,所以可以得到不同 CB 含量的纳米复合材料。为了进行比较,在相同挤出工艺条件下用常规熔融共混方法制备了 CB/PP 复合材料。挤出物造粒后在 60℃ 真空干燥,然后在 10 MPa、200℃ 的条件下热压 10 min 制成尺寸为 100 mm × 100 mm × 2 mm 的板材,冷压 5 min 后切割成电性能测试样条。

1.4 表征方法

样条在液氮条件下脆断,断面真空镀金,用扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌,加速电压 20 kV,并用图像分析软件 Image-Pro Plus 5.1 和 GetData 2.22 对 SEM 照片进行粒间距分析;当试

样的室温体积电阻率超过 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时使用绝缘电阻测试仪进行测量,试样的体积电阻率低于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,用导电银胶将细铜网粘接在试样两端表面上作为电极,用数字万用表进行测量,试样的尺寸为 100 mm × 10 mm × 2 mm^[14]。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CB 在 PP 基体中的分散

由于双螺杆挤出机提供的分散力不足以使纳米粒子及其团聚体充分破碎和分散,因此纳米粒子多以团聚结构存在。图 1 是常规方法制备 CB/PP 复合材料的 SEM 照片(观察平面平行于电极平面),可以发现,在较低含量下纳米粒子团聚形成相互孤立的团聚体。随着 CB 含量的增加,团聚体尺寸增大且团聚体之间的距离减小。当 CB 含量较高时纳米粒子的团聚结构相互连接形成通路。低剪切混合方法制备的 CB/PP 纳米复合材料中,CB 粒子的分散是在悬浮液中完成的,在挤出过程中 CB 粒子以纳米尺度保持到 PP 基体中。如图 2 所示,CB 粒子以纳米尺度均匀分散在 PP 基体中,随 CB 含量的增加,纳米粒子之间的间距逐渐缩小,但仍然呈现较均匀的纳米尺度分散状态,没有出现较大的团聚结构。

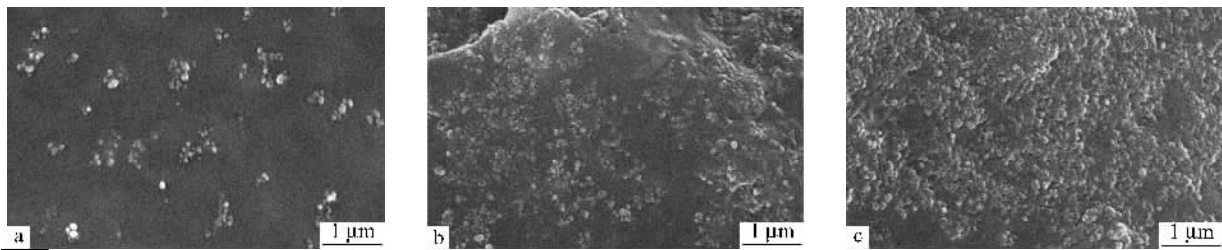


Fig. 1 SEM micrographs of the CB/PP composites prepared by melt mixing method
The volume fraction content of CB is 2 vol% (a), 7 vol% (b) and 10 vol% (c), respectively.

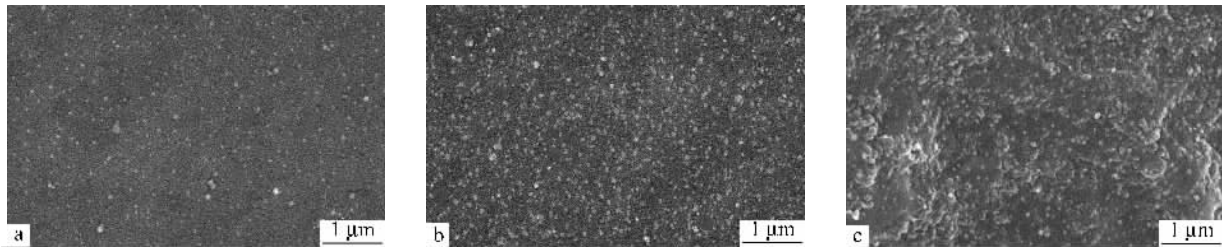


Fig. 2 Morphological features of the CB/PP nanocomposite by mild blending method
The volume fraction content of CB is 0.7 vol% (a), 2.5 vol% (b) and 3.5 vol% (c), respectively.

2.2 CB/PP 复合材料的电性能

图 3 是 CB 含量与复合材料的体积电阻率的

关系曲线。常规加工方法得到的 CB/PP 复合材料的逾渗阈值为 7.66 vol%,而低剪切混合方法得到

的 CB/PP 纳米复合材料的导电逾渗阈值只为 2.49 vol%, 即可以在较低的 CB 填充量下使复合材料的体积电阻迅速降低, 可以避免由于引入过多的无机粒子而降低复合材料的机械性能. 这两种复合材料电性能的差异可能与 CB 粒子在基体中的不同分散状态有关. 常规方法制备的 CB/PP 复合材料是通过 CB 粒子间的相互接触, 尤其是团聚结构的搭接进行导电, 需要在 CB 含量较高时, 团聚体尺寸增大且互相连接逐渐形成导电网络. 但从平行于电极平面以及从电流传导方向对低剪切混合方法得到的 CB/PP 纳米复合材料进行 SEM 观察, 结果均未发现大量相互接触的 CB 粒子, 所以推断不是通过粒子团聚体的接触形成导电通路.

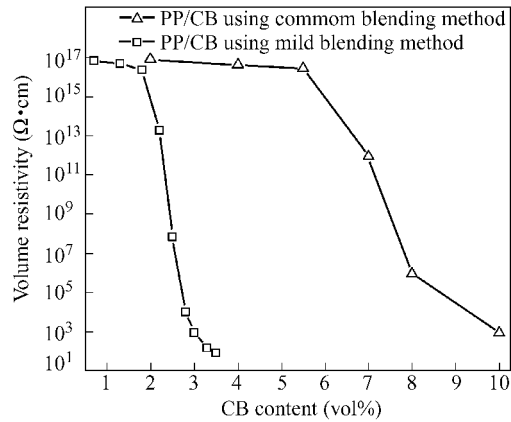


Fig. 3 Correlation between the volume resistivity and CB loading for the CB/PP nanocomposite and common CB/PP composites

用图像处理及分析软件对低剪切混合方法得到的 CB 填充 CPC 的 SEM 照片做粒间距统计, 结果如图 4 所示, CB 粒子间距随含量的提高而明显下降, 导电机理应不同于常规 CB/PP 复合材料^[15,16].

2.3 CB/PP 纳米复合材料的导电机理与结构分析

为了分析 CB/PP 纳米复合材料的导电机理, 考察了纳米复合体系过剩度 ($p - p_c$, 其中 p 指导电填料体积含量, p_c 是导电逾渗阈值) 与体积电阻率的关系, 线性拟合得到临界电阻指数 $t = 5.82$, 也偏离了单逾渗体系 t 值 (1.6 ~ 2.0)^[17,18], 见图 5. 临界电阻指数偏高的现象一般由导电相的不均匀分布 (如双逾渗体系) 及隧道逾渗现象引起. 在 CB/PP 单逾渗体系中出现较高 t 值的报道较少, 推测 CB/PP 纳米复合材料的电性能主要由

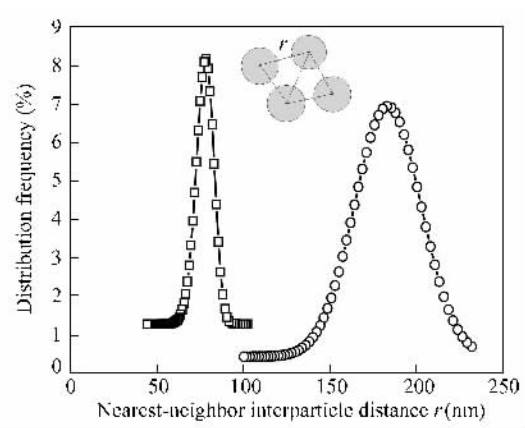


Fig. 4 The distance between the centers of nearest two CB particles in CB/PP nanocomposites prepared by mild blending method
The volume fraction content of CB is 0.7 vol% (○) and 2.5 vol% (□), respectively.

隧道逾渗机理控制.

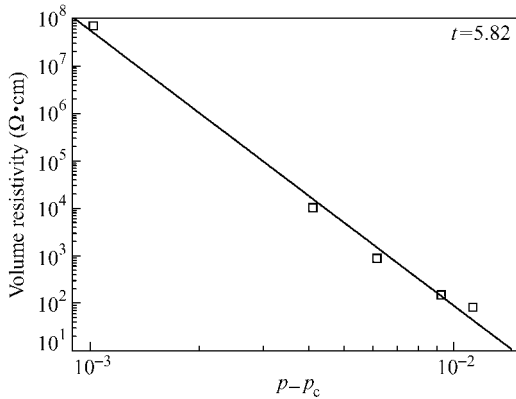


Fig. 5 The electrical conductivity as a function of excess concentration $p - p_c$ for electrically conductive in CB/PP nanocomposite prepared by mild blending method

Balberg 提出了在低结构化的 CB 填充 CPC 的隧道逾渗模型^[19,20]. 借鉴隧道逾渗理论可以有效地解释低剪切混合方法得到的 CB/PP 纳米复合材料的导电机理. 由于 CB 以纳米尺度相互孤立分布在聚合物基体中, PP 作为良好的绝缘体将 CB 粒子包裹, 电子需要穿过绝缘层才能形成导电通路, 如图 6 所示, 黑色的球体代表 CB 粒子, 灰色的部分表示了有效隧道距离, 当两个 CB 粒子之间的距离较远时, 它们的有效隧道区域互相不接触, 无法形成隧道导电通路 (图 6a). 随着 CB 含量的增加, 粒子间的有效隧道区域开始交叠, 逐渐在基体中形成隧道导电通路, 表现为体积电阻率下降 (图 6b).

为了证实这种 CB 在 PP 基体中的分散结构

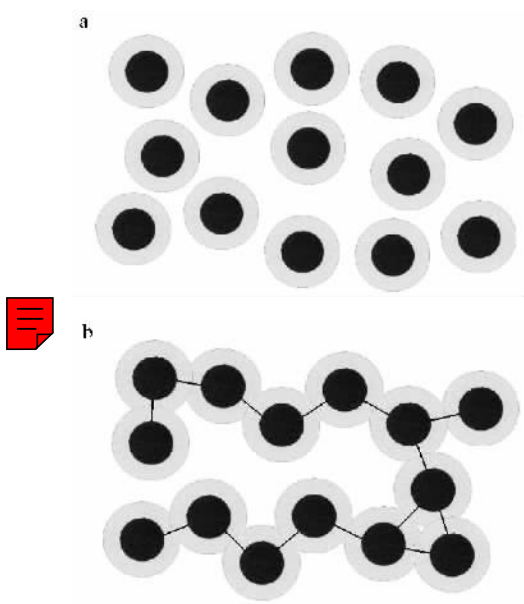


Fig. 6 Schematic figure depicting the formation of conductive network based on tunneling conduction theory

以及相应的导电机理,使用隧道逾渗模型对体系的电导率进行了模拟,如式(1)^[21,22].

$$\int_0^{\infty} dr \frac{\sigma(r)}{\xi(r) + 2G} = \frac{p - p_c}{2Gp} \quad (1)$$

$$t(p) = \frac{d \ln(G)}{d \ln(p - p_c)} \quad (2)$$

式中 r 为相邻两个 CB 粒子的中心距, G 为材料电导率, $\xi(r)$ 为 CB 粒子隧道电导率,满足方程 $\xi(r) = \exp[-(r - b)/d]$, b 和 d 分别为 CB 粒子直径和隧道衰减参量, $\sigma(r)$ 为粒子中心距的分布函数,在这里使用 GaussAmp 分布函数对图 4 进行非线性拟合得到. 将参数带入式(1)并进行 Gauss-Laguerre 变化,对得到的方程进行编程计算,得到的数值结果如图 7 所示,同时电阻指数 $t(p)$ 也按

式(2)计算得到. 从图 7 可以发现,模拟得到的材料平均体积电导率与变量 $(p - p_c)$ 基本呈对数正比关系,并在 $p - p_c = 10^{-3} \sim 10^{-1}$ 时偏离线性关系, t 值最高可以达到 6.3. 可见实验值与模拟结果基本趋势一致,说明纳米分散状态下 CB/PP 纳米复合材料的电性能基本由隧道逾渗机理控制.

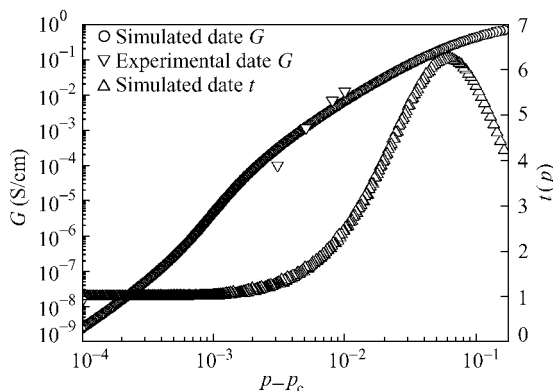


Fig. 7 Average volume conductance G and percolation resistivity-exponent t as a function of excess concentration $p - p_c$ in CB/PP nanocomposite

3 结论

使用低剪切应力场下纳米复合材料的加工方法可以制备得到 CB 粒子在 PP 基体中呈纳米尺度分散的纳米复合材料,且此方法得到的 CB/PP 导电纳米复合材料具有非常低的导电逾渗阈值 ($p_c = 2.49 \text{ vol\%}$) 和较高的临界电阻指数 ($t = 5.82$),通过对 CB 粒子分散状态的分析 and 模拟 CB/PP 体系的电导率,认为当纳米 CB 粒子以纳米尺度分散于基体中时,并不遵从接触导电机理,而是隧道逾渗机理在 CB/PP 纳米复合材料中起主导作用.

REFERENCES

- 1 Thongruang W, Baik C M, Spontak R. J Polym Sci B, 2002, 40: 1013 ~ 1023
- 2 Kohjiya S, Katoh A, Suda T, Shimanuki J, Ikeda Y. Polymer, 2006, 47: 3298 ~ 3301
- 3 Yui H, Wu G Z, Sano H, Sumita M, Kino K. Polymer, 2006, 47: 3599 ~ 3608
- 4 Song Y, Pan Y, Zheng Q, Yi X S. J Polym Sci B, 2000, 38: 1756 ~ 1763
- 5 Breeze A J, Carter S A, Alers G B, Heaney M B. Appl Phys Lett, 2000, 76: 592 ~ 594
- 6 Breuer O, Tchoudakov R, Narkis M, Siegmund A. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1097 ~ 1106
- 7 Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1336 ~ 1346
- 8 Chen Z, Brokken-Zijp J C M, Michels M A J. J Polym Sci B, 2006, 44: 33 ~ 47
- 9 Levon K, Margolina A, Patashinsky A Z. Macromolecules, 1993, 26: 4061 ~ 4063
- 10 Hu J W, Li M W, Zhang M Q, Xiao D S, Cheng G S, Rong M Z. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 889 ~ 893
- 11 Tai X Y, Wu G Z, Tominaga Y, Asai S, Sumita M. J Polym Sci B, 2005, 43: 184 ~ 189

12 Liu Zhengying(刘正英), Yu Runze(于润泽), Yang Mingbo(杨鸣波). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1) 53 ~ 57
13 Li Peng(李鹏), Geng Xiaozheng(耿孝正), Ma Xiuqing(马秀清). China Plastics(中国塑料), 2001, (7) 66 ~ 70
14 Li Z M, Xu X B, Lu A, Shen K Z, Huang R, Yang M B. Carbon, 2004, 42 423 ~ 460
15 Zhou Xiao(周啸), Pan Gaofeng(潘高峰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4) 510 ~ 513
16 Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. Polym Eng Sci, 1983, 23 36 ~ 46
17 Shen Lie(沈烈), Yi Xiaosu(益小苏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1) 130 ~ 133
18 Kirkpatrick, S. Rev Mod Phys, 1973, 45 574 ~ 588
19 Rubin Z, Sunshine S A, Heaney M B, Balberg I. Phys Rev B, 1999, 14 12196 ~ 12199
20 Balberg I. Carbon, 2002, 40 (2) 139 ~ 143
21 Kogut P M, Straley J. J Phys C, 1979, 12 2151 ~ 2159
22 Grimaldi C, Balberg I. Phys Rev Lett, 2006, (96) 066602-1 ~ 066602-4

PROPERTIES OF CARBON BLACK/POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES
WITH LOW PERCOLATION THRESHOLD PREPARED BY
MILD BLENDING METHOD

LI Wei, LIU Zhengying, FENG Jianmin, YANG Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Carbon black (CB)-filled polypropylene (PP) nanocomposites were prepared by using a mild blending method in the present study. In this compounding process, the CB particles were first dispersed at the nanoscale in aqueous suspension by ultrasonic irradiation. Subsequently, the CB suspension was blended with melting PP using a twin-screw extruder with low shear stress screw configuration, followed by removing the vapor from the vent by vacuum, and the CB particles were located in the PP matrix almost as they were in suspension. The SEM results showed that the CB particles were dispersed at nanometer level in the nanocomposites and distributed homogeneously in PP matrix. The common CB/PP composites had a percolation threshold of about 7.66 vol%, whereas the CB/PP nanocomposites prepared by mild blending method exhibited a very low percolation threshold, *i. e.*, 2.49 vol%. The percolation critical resistivity-exponent *t* of this nanocomposite was estimated, *i. e.*, *ca.* 5.4, which indicated that the system did not obey the prediction of the universal percolation theory. These results were likely attributed to the homogeneous distribution of CB particles, most of which did not contact closely with each other. A conductive model, based on the tunneling conduction theory, was established to simulate and explain these phenomena. The simulation result showed that the relationship between average volume conductivity of the CB/PP nanocomposite and variable $(p - p_c)$ deviated from linearity, with the maximum simulated *t* value as 6.3. Furthermore, it also shared the similar trend with experiment results, indicating that the electrical properties of CB/PP nanocomposites prepared by mild blending method were controlled by the percolation tunneling mechanism.

Keywords Carbon black, Nanocomposite, Conductivity, Percolation-tunneling model