

多壁碳纳米管填充聚苯乙烯熔体的 恒温依时性动态模量逾渗行为*

管爱枝^{1,2} 宋义虎^{1**} 谭业强¹ 郑 强^{1**}

(¹ 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)

(² 浙江科技学院机械与汽车工程学院 杭州 310023)

摘 要 在恒温(170 ~ 190℃)热处理过程中,多壁碳纳米管(MWCNTs)填充聚苯乙烯(PS)熔体发生动态模量逾渗(DMP)行为,且该行为服从时-温叠加(TTS)原理. MWCNTs 体积分数(φ)低于逾渗阈值(φ_c)时,填充熔体在恒温热处理过程中保持类液行为,热处理对 MWCNTs 分散状态无显著影响,动态储能模量(G')与动态损耗模量(G'')活化能($E_{G'}$ 与 $E_{G''}$)分别高于、低于 PS 黏流活化能(E_w),而与 PS 熔体恒频动态模量活化能相一致; $\varphi > \varphi_c$ 时,热处理促成 MWCNTs 进一步团聚,填充熔体在热处理过程中发生类液-类固转变, $E_{G'}$ 与 $E_{G''}$ 均低于 E_w ,而动态逾渗时间活化能(E_t 与 $E_{t'}$)显著高于 E_w 且随 φ 增高而增大. 在逾渗转变区, $E_{G'}$ 与 $E_{G''}$ 发生不连续变化. PS/MWCNTs 复合体系的恒温依时 DMP 行为与 MWCNTs 聚集所导致的三维弹性网络的形成密切相关,PS 大分子终端松弛不是决定 DMP 的关键因素.

关键词 多壁碳纳米管, 聚苯乙烯, 动态模量逾渗

线性动态流变特性对填充高分子中的粒子分散状态极为敏感^[1~4]. 在热处理过程中,界面张力驱动粒子在聚合物熔体中发生团聚^[5],团聚体尺寸增大^[6~8],动态储能模量(G')与动态损耗模量(G'')随热处理时间(t)延长而升高^[6,9,10],呈现依时性动态模量逾渗(dynamic modulus percolation, DMP)^[5,11~13]. 粒子浓度较高时,填充熔体在热处理过程中发生类液-类固转变^[12]. 另一方面,导电粒子填充体系在热处理中同时发生依时性动态导电逾渗(dynamic conduction percolation, DCP)^[7,14~17].

动态逾渗活化能常用于表征复合体系动态流变与导电特性的温度依赖性,讨论 DCP、DMP 与高分子松弛间的关系,但研究结论相互矛盾. 有研究发现 DCP 活化能接近基体零切黏度活化能,认为 DCP 行为是高分子基体运动驱动分散粒子运动形成逾渗网络的过程^[14~16];也有研究发现 DCP 活化能高于基体零切黏度活化能而接近于复合体系的零切黏度活化能,表明 DCP 行为与基体-粒子相互作用密切相关^[7,18];导电-流变同步测试研究表明,DCP 活化能与 DMP 活化能基本接近,均

显著高于高分子黏流活化能^[13],远低于热致类液-类固转变活化能^[12].

上述相互矛盾的结论源于动态逾渗、动态流变采用不同的测试条件. 粒子含量超过逾渗阈值时,填充熔体内粒子网络^[9,12,19~25]的结构对测试模式极为敏感^[26~28]. 本文拟研究聚苯乙烯(PS)/多壁碳纳米管(MWCNTs)熔体在恒频率($\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$)下的恒温 DMP 行为,考察热处理温度与 MWCNTs 体积分数(φ)对 DMP 的影响,分析 DMP 活化能的变化规律,揭示 DMP 与大分子松弛的关系.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯(PS, 牌号 SGM-085, 香港派格公司产品), $M_w = 221 \times 10^3$, $MI = 0.9 \text{ g min}^{-1}$; 抗氧化剂(牌号 B215, 日本 Ciba-Geigy 公司产品),相对分子量为 647,熔点为 180 ~ 185℃;气相沉积法多壁碳纳米管(MWCNTs, 纯度 > 95%, 深圳纳米港有限公司产品),外径 < 10 nm,长为 1 ~ 2 μm ,比表面积为 40 ~ 300 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

* 2012-04-16 收稿,2012-06-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073136)、浙江省自然科学基金(基金号 Y4110336)、浙江省教育厅科研计划(基金号 Y201018298)资助项目.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12111

1.2 样品制备

将原料在 70℃ 鼓风干燥 30 h 后,采用 XSS-300 转矩流变仪在 190℃、50 rpm 下将 PS、MWCNTs、抗氧化剂(抗氧化剂与 PS 质量比为 2/100)混合 10 min. 将混合料在 180℃、14.5 MPa 下热压 10 min,制成直径 25 mm、厚 1.5 mm 的圆片,待流变测试.

1.3 测试表征

流变行为采用模块化高级流变系统(HAAKE MARS,德国 Thermofisher 公司产品)以平板模式进行动态时间扫描测试. 为保证测试在线性流变范围内进行,应变(γ)控制在 0.5% ~ 1%,频率(ω)为 1 rad s⁻¹.

样品超薄切片后,其微观形态采用透射电子显微镜(TEM, JEM-1230, 日本 JEOL 公司产品)观察,加速电压为 100 kV.

2 结果和讨论

图 1 显示 $\varphi = 0.04$ 时填充熔体在不同温度下的依时性黏弹性. 黏弹函数在热处理初期几乎保持恒定,而 G' 、 G'' 与动态损耗因子($\tan\delta$)在热处理后期变化显著,呈现典型的 DMP 行为. 由于存在过剩界面自由能^[29,30],复合体系处于热力学非平衡态,在热处理过程中 MWCNTs 趋于发生聚集以降低界面自由能. 同时, MWCNTs 聚集使其有效体积分数增大^[22],形成三维弹性网络. DMP 临界时间随温度升高而缩短,表明升高温度可加速 DMP 过程.

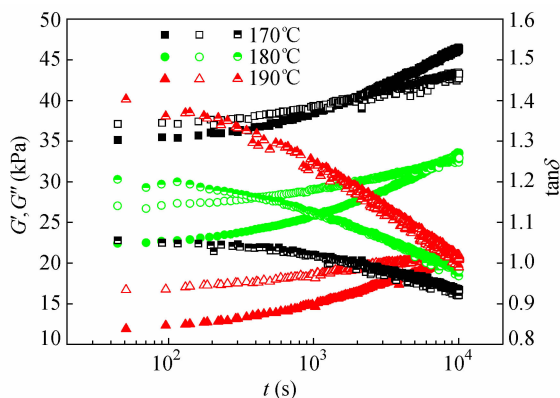


Fig. 1 Isothermal time (t)-dependent G' (solid symbols), G'' (hollow symbols) and $\tan\delta$ (half-filled symbols) for MWCNTs filled PS ($\varphi = 0.04$)

水平和垂直平移不同温度下的 DMP 曲线,可形成叠加曲线. 图 2 给出以 190℃ 下 G' 、 G'' 曲线为

基准的叠加曲线. 可见,复合体系的恒温 DMP 行为服从时间-温度叠加(TTS)原理, φ 显著影响 DMP 行为. $\varphi \leq 0.01$ 时,黏弹函数在热处理过程中基本保持恒定,表明 PS 在测试条件下结构稳定,不发生降解或交联反应,少量 MWCNTs 在 PS 熔体中的聚集行为可忽略. $0.01 < \varphi \leq 0.02$ 时,体系呈现 DMP 行为,但熔体在热处理过程中始终呈类液行为($G' < G''$). $\varphi \geq 0.03$ 时,体系 DMP 行为显著,且 G' 增长快于 G'' . 热处理导致填充熔体弹性进一步增强,而黏性变化不明显,发生类液-类固($G' > G''$)转变. $\varphi = 0.04$ 时,类液-类固转变时间为 11 ks; $\varphi = 0.05$ 时,填充熔体在热处理前即呈类固行为. PS/MWCNTs 体系导电逾渗区间为 $\varphi = 0.015 \sim 0.021$,温度对均匀分散的 MWCNTs ($\varphi < 0.020$) 与 MWCNTs 网络 ($\varphi > 0.025$) 的黏弹行为具有不同的影响规律^[24]. 可见,在导电逾渗转变区附近,填充熔体在热处理中呈现类液 DMP 行为;逾渗阈值以上,填充熔体中的导电网络因热处理而进一步完善,产生类液-类固转变.

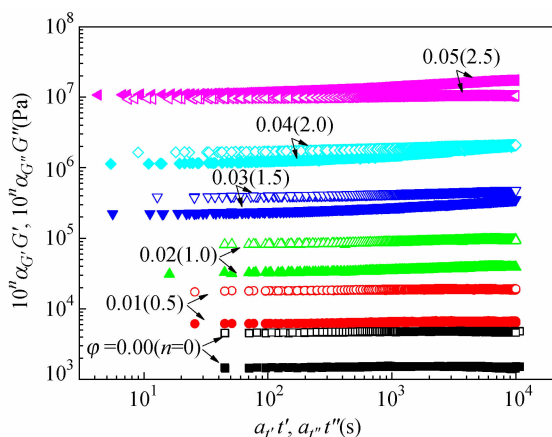


Fig. 2 Master curves of G' (solid symbols) and G'' (hollow symbols) as a function of scaled time

The data measured at 170℃, 180℃ and 190℃ were shifted to superpose the data at 190℃ and the modulus data were vertically shift by a factor of 10^9 .

图 3 显示热处理 0 min 与 170 min 时复合体系比复模量 $G_R = |G^*(\varphi)|/|G^*(\text{PS})|$ 随 φ 的变化. $\varphi < 0.02$ 时, G_R - φ 关系符合 Guth 方程^[31,32] $G_R = 1 + 0.67k\varphi + 1.62k^2\varphi^2$, 其中长径比 $k = 25$. $\varphi > 0.02$ 时, G_R - φ 关系符合逾渗理论^[33,34] $G_R - (\varphi - \varphi_c)^\alpha$, 其中逾渗阈值 ($\varphi_c = 0.017$) 与逾渗指数 ($\alpha = 1.63$) 与热处理时间无关. SWCNTs 填充聚甲基丙烯酸甲酯^[35] 与填充聚

对苯二甲酸乙二醇酯熔体^[36]也具有类似的静态逾渗行为.

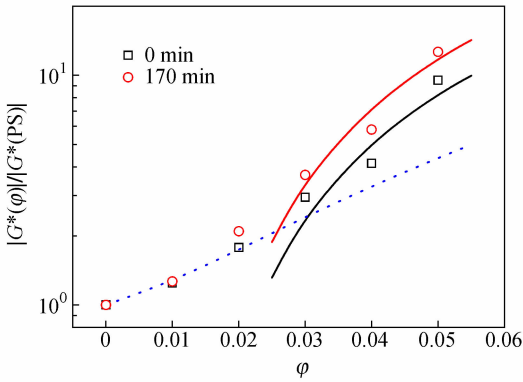


Fig. 3 Complex modulus ratio $|G^*(\varphi)|/|G^*(PS)|$ as a function of φ for PS/MWCNTs composites at 190°C

图 4 显示 PS/MWCNTs 复合材料热处理前后的 TEM 图像. $\varphi = 0.01$ 时,热处理前 MWCNTs 分散较均匀,间距较大(图 4(a));热处理后也难以形成聚集体(图 4(b)),因而熔体黏弹性不随热处理而变化. $\varphi \geq 0.02$ 时,热处理前 MWCNTs 已形成聚集体(图 4(c),4(e)和 4(g)),热处理后聚

集体尺寸与数目进一步增加(图 4(d),4(f)和 4(h)),与其它研究相符^[6-8,10,37]. 在热处理过程中,粒子间距减小,粒子间桥接增多,刚性粒子团聚体及其中封闭的高分子链经由共同扩散、聚集而逐步形成骨架网络^[5,12,13]. 显然,熔体依时性 DMP 与 MWCNTs 在热处理过程中的聚集有关.

根据线性黏弹性理论^[38-40],“简单热流变体”所有松弛单元的松弛时间具有相同的温度依赖性,仅需水平频率平移因子(a_T)即可根据 TTS 原理构建线性动态黏弹函数主曲线^[41-44]. 对于“复杂热流变体”,构建主曲线还需引入竖直模量平移因子^[26,41,45-47]. Mavridis 与 Shroff 认为, b_T 与 a_T 均符合 Arrhenius 关系^[48]. 粒子填充聚合物是典型的“复杂热流变体”^[49-51]. Kwak 等采用双平移因子(a_T, b_T)构建聚己内酯/纳米黏土复合体系线性动态模量叠加曲线,发现 160°C 以下 $b_T = 1$, 160°C 以上 b_T 随温度上升而明显下降,表明 b_T 反映高分子链-黏土相互作用所导致的结构变化^[52]. Cao 等采用双平移因子构建填充体系复数黏度($\eta^*(\omega)$)- ω 叠加曲线,发现水平平移因子

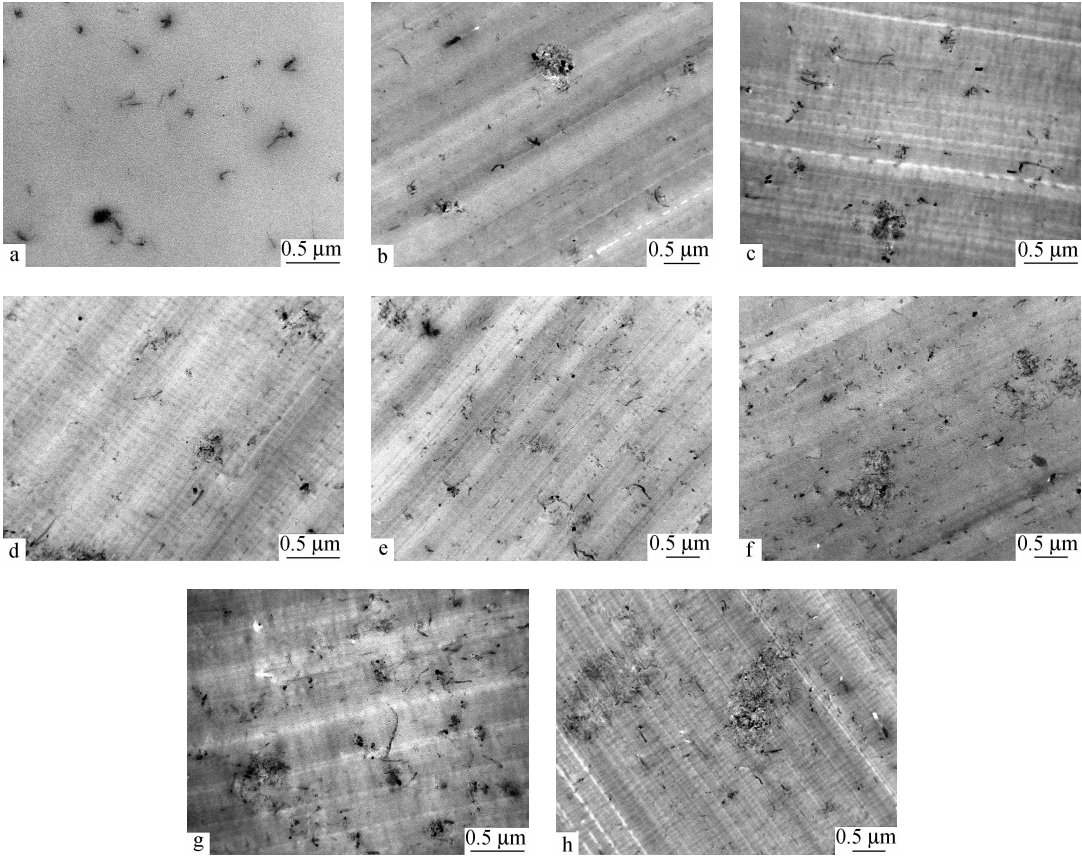


Fig. 4 TEM graphs of PS/MWCNTs composites with $\varphi = 0.01$ (a, b), 0.02 (c, d), 0.03 (e, f), and 0.04 (g, h) before (a, c, e, g) and after annealing (b, d, f, h)

所得黏流活化能与 CB 含量无关, 竖直平移因子所得黏度活化能则随 φ 增加而增大, 后者反映粒子聚集结构随 φ 的变化^[13].

$\varphi \leq 0.01$ 时, MWCNTs 均匀分散, 可采用单平移因子进行线性黏弹函数 TTS 叠加. φ 较高时, MWCNTs 相互聚集, 线性黏弹 TTS 原则失效^[24]. 构建恒频 DMP 叠加曲线(图 2)时, 需采用水平(时间)、竖直(模量)双向平移因子. 恒温热处理过程中复合体系 G' , G'' 具有不同的时间依赖性, G' 增长比 G'' 快得多, G' 出现逾渗行为的临界时间比 G'' 短, 这是高填充体系热致类液-类固转变的基础, 是诸多填充熔体的共同特征^[12, 23, 25, 53, 54]. 为获得 DMP 叠加曲线, 需分别为 G' 与 G'' 定义水平、竖直平移因子. 记 G' 的水平、竖直平移因子分别为 $a_{t'}$ 与 $a_{c'}$, G'' 的平移因子分别是 $a_{t''}$ 与 $a_{c''}$, $a_{t'}$, $a_{c'}$ 反映热处理过程中粒子聚集逾渗时间的温度依赖性, $a_{c'}$, $a_{c''}$ 反映热处理初期动态模量的温度依赖性. $\varphi \leq 0.02$ 时, 热处理过程中 G' , G'' 基本不变, 水平时间平移因子($a_{t'}$, $a_{t''}$)均近似为 1, 仅用模量平移因子($a_{c'}$, $a_{c''}$)即可构建 DMP 叠加曲线; $\varphi \geq 0.03$ 时, 构建叠加主曲线需同时使用时间($a_{t'}$, $a_{t''}$)、模量双向平移因子($a_{c'}$, $a_{c''}$).

图 5(a) 给出填充熔体 ($\varphi = 0.04$) 平移因子 $a_{c'}$, $a_{c''}$, $a_{t'}$, $a_{t''}$ 与温度倒数 ($1/T$) 的关系. 根据 Arrhenius 方程, 由曲线斜率可得到活化能 $E_{c'}$, $E_{c''}$, $E_{t'}$, $E_{t''}$, 如图 5(b) 所示. 在所研究的 φ 范围内, $E_{c'} > E_{c''}$, 且 $E_{t'} > E_{t''}$, 所以填充熔体 G' 比 G'' 对温度更敏感^[27], 类液-类固转变时间随 φ 增加而缩短. 模量活化能 $E_{c'}$ 与 $E_{c''}$ 反映热处理初期动态模量在特定频率下的温度敏感性. $\varphi = 0.01$ 时, 模量活化能与 PS 的基本相等; 在 $\varphi = 0.01 \sim 0.03$ 范围内, 模量活化能随 φ 增加而显著降低; $\varphi > 0.03$ 时, 模量活化能基本不随 φ 而变化. 这 3 个区间恰好对应绝缘态、绝缘体-导体导电逾渗转变态和导体态^[24]. 这说明, φ 较低时, 填充熔体动态模量的温度依赖性取决于基体; 在导电逾渗转变区时, MWCNTs 聚集体对高分子弛豫的作用逐渐增强, 逾渗结构对模量及其温度依赖性的贡献显著增加; 在导体态, MWCNTs 聚集体含量大到足以形成导电通路, 逾渗网络结构对温度不敏感(模量活化能变化不显著), 但随热处理时间显著变化(DMP 显著), 动态逾渗时间活化能($E_{t'}$ 与 $E_{t''}$)随 φ 增加而增大. 动态逾渗时间活化能 $E_{t'}$ 与 $E_{t''}$ 反映 DMP 过程中弹性逾渗结构建立、类液-类

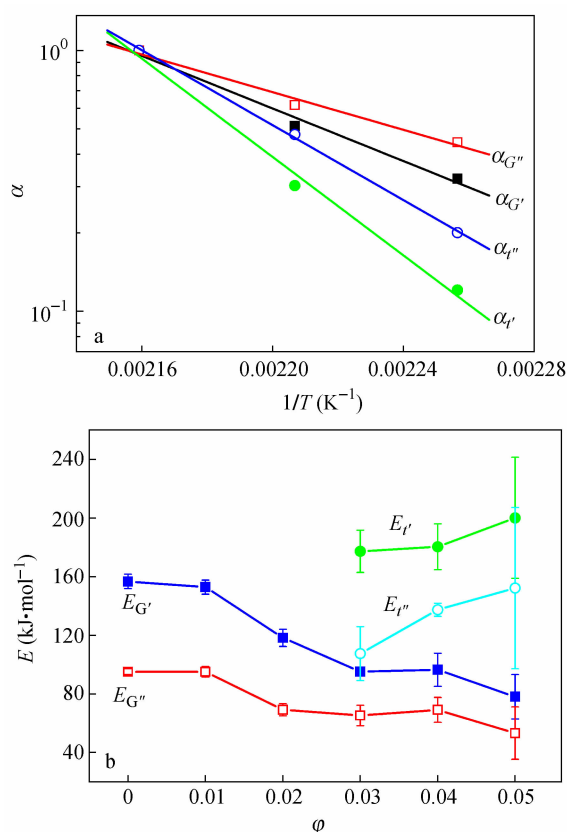


Fig. 5 (a) Arrhenius plots of shift factors $\alpha_{G'}$, $\alpha_{G''}$, $\alpha_{t'}$ and $\alpha_{t''}$ as a function of reciprocal temperature ($1/T$) for PS/MWCNTs composites with $\varphi = 0.04$ and (b) activation energies as a function of φ for PS/MWCNTs composites

固转变时间对温度的敏感程度. 已有研究结果^[7, 16]表明, 炭黑填充高分子熔体的 DCP 过程反映高分子终端松弛或高分子-填料相互作用, 活化能与 φ 无关, 其临界逾渗时间取决于基体或填充熔体零切黏度. 然而, 本研究结果显示 DMP 活化能($E_{c'}$, $E_{c''}$, $E_{t'}$ 与 $E_{t''}$)与 φ 密切相关, 其中 $E_{c'}$ 与 $E_{c''}$ 在逾渗转变区域显著降低, 而 $E_{t'}$ 与 $E_{t''}$ 仅出现在逾渗转变以上浓度范围, 且 $E_{t'}$ 与 $E_{t''}$ 在逾渗转变以上显著高于 $E_{c'}$ 与 $E_{c''}$. 这说明, 影响 DMP 过程的本质因素是粒子聚集行为, 而不是基体的终端松弛行为.

图 6 显示 PS 的动态模量 TTS 叠加曲线. 由 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ 的平移因子 a_{ω} 与 T^{-1} 的 Arrhenius 关系曲线斜率(如插图所示), 可得 PS 黏流活化能 $E_{\omega} = 119.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. PS 在热处理过程中具有良好的热稳定性(图 2). 取 $G'(\omega)$ - ω , $G''(\omega)$ - ω 曲线中 $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ 下动态模量对 T^{-1} 作图, 根据 Arrhenius 关系确定恒频率下动态模量活化能分别为 $E_{c'} = 148.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{c''} = 88.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

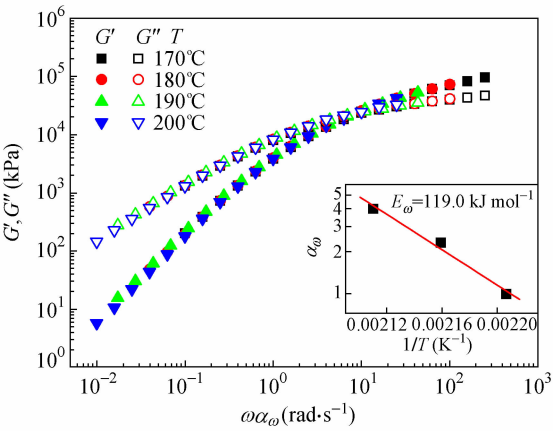


Fig. 6 Master curves of linear dynamic rheology of PS constructed from data measured at four different temperatures The insert shows Arrhenius plots of the shift factor (a_ω) versus $1/T$.

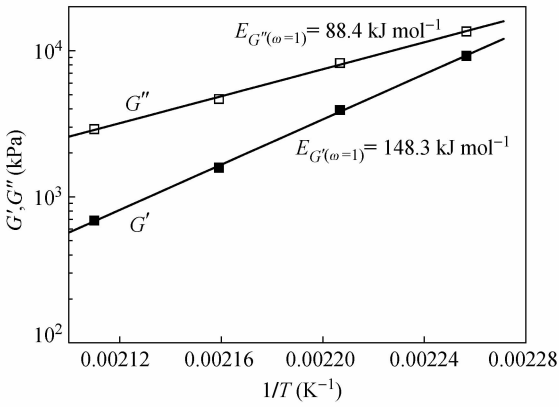


Fig. 7 G' (solid symbols) and G'' (hollow symbols) as a function of $1/T$ of PS at $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ The solid lines are Arrhenius plots.

(如图 7 所示),恰与同频率 DMP 测试中 PS 的模量活化能一致.可见,基体大分子的终端松弛不是 DMP 的决定性因素.逾渗网络结构不稳定,在界面张力驱动下 MWCNTs 通过扩散运动而进一步聚集,并吸附 PS 大分子链;所吸附的 PS 大分子链起桥联作用,将不同 MWCNTs 聚集体“交联”起来,导致动态模量随热处理时间延长而增高,填充熔体弹性行为变得显著.所以, DMP 反映了 MWCNTs 在热处理过程中的聚集行为,而 MWCNTs 表面所吸附的 PS 分子链必然参与三维弹性逾渗网络结构的建立.

3 结论

PS/MWCNTs 复合体系的恒温依时 DMP 行

为符合 TTS 原理,构建 DMP 叠加曲线需动态模量(竖直)、动态逾渗时间(水平)双向平移因子.热处理过程中 G' 随时间的变化始终比 G'' 更敏感,导体态填充熔体在 DMP 过程中发生类液-类固转变.模量活化能 $E_{G'}$ 与 $E_{G''}$ 随 ϕ 增加而降低,在逾渗转变态区发生不连续变化,而仅在导体态可得到显著高于其 $E_{G'}$ 与 $E_{G''}$ 的动态逾渗时间活化能 $E_{\nu'}$ 与 $E_{\nu''}$.基体大分子的终端松弛不是 DMP 的决定性因素,DMP 与 MWCNTs 聚集所导致的三维弹性网络的形成密切相关.

REFERENCES

1 Du Miao(杜森),Wang Liquan(王利群),Zheng Qiang(郑强). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2002,23: 961~964

2 Zheng Q,Zuo M. Chinese J Polym Sci,2005,(4):341~354

3 Bar-Chaput S,Carrot C. Rheol Acta,2006,45:339~347

4 Cassagnau Ph. Polymer,2008,49:2183~2196

5 Cao Q,Song Y,Tan Y,Zheng Q. Carbon,2010,48:4268~4275

6 Zhang Q,Archer A. Langmuir,2002,18:10435~10442

7 Zhang C,Wang L,Wang J,Ma C. Carbon,2008,46:2053~2058

8 Pegel S,Pötschke P,Petzold G,Alig I,Dudkin S M,Lellinger D. Polymer,2008,49:974~984

9 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

10 Wu Gang(吴刚),Zheng Qiang(郑强). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2006,27:583~585

11 Kim H,Macosko C. Polymer,2009,50:3797~3809

12 Cao Q,Song Y,Liu Z,Zheng Q. J Mater Sci,2009,44:4241~4245

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

- 14 Wu G, Asai S, Zhang C, Miura T. *J Appl Phys*, 2000, 88: 1480 ~ 1487
- 15 Wu G, Miura T, Asai S, Sumita M. *Polymer*, 2001, 42: 3271 ~ 3279
- 16 Wu G, Miura T, Asai S, Sumita M. *Macromolecules*, 2002, 35: 1708 ~ 1713
- 17 Zhang C, Zhu J, Ouyang M, Ma C. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 111915
- 18 Wang K, Xu M, Choi Y, Chung I. *Polym Bull* 2001, 46: 499 ~ 505
- 19 Wang M J. *Rubber Chem Technol*, 1998, 71: 520 ~ 589
- 20 Wang Y, Wang J J. *Polym Eng Sci*, 1999, 39: 190 ~ 198
- 21 Acierno D, Aranguren M I, Mora E, DeGroot J J, Macosko C W. *J Rheol*, 1992, 36: 1165 ~ 1182
- 22 Wolthers W, vandenEnde D, Breedveld V, Duits M H G, Potanin A A, Wientjes R H W, Mellema J. *Phys Rev E*, 1997, 56: 5726 ~ 5733
- 23 Romeo G, Filippone G, Russo P, Acierno D. *Polym Bull*, 2009, 63: 883 ~ 895
- 24 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
- 25 Tan Y, Yin X, Chen M, Song Y, Zheng Q. *J Rheol*, 2011, 55: 965 ~ 979
- 26 Verser D W, Maxwell B. *Polym Eng Sci*, 1970, 10: 122 ~ 130
- 27 Keßner U, Kaschta J, Munstedt H. *J Rheol* 2009, 53: 1001 ~ 1016
- 28 Keßner U, Munstedt H. *Polymer*, 2010, 51: 507 ~ 513
- 29 Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. *Polym Bull*, 1991, 25: 265 ~ 271
- 30 Asai A, Sumita M. *J Macromol Sci Phys B*, 1995, 34: 283 ~ 294
- 31 Ahmed A. *J Mater Sci*, 1990, 25: 4933 ~ 4942
- 32 Kraus G. *Adv Polym Sci*, 1971, 8: 155 ~ 237
- 33 De Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1979
- 34 Ouali N, Cavaillé J Y, Pérez J P. *Plast Rubber Compos Process Appl*, 1991, 16: 55 ~ 60
- 35 Du F, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. *Macromolecules*, 2004, 37: 9048 ~ 9055
- 36 Hu G, Zhao C, Zhang S, Yang M, Wang Z. *Polymer*, 2006, 47: 480 ~ 488
- 37 Cipriano B, Kota A, Gershon A, Laskowski C, Kashiwagi T, Bruck H, Raghavan S. *Polymer*, 2008, 49: 4846 ~ 4851
- 38 Ferry J D. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 3746 ~ 3752
- 39 Rouse P E. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1272 ~ 1280
- 40 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. New York: Wiley, 1980
- 41 Porter R S, Knox J R, Johnson J F. *Trans Soc Rheol*, 1968, 12: 409 ~ 419
- 42 Mendelson R A. *Polym Eng Sci*, 1968, 8: 235 ~ 240
- 43 Raju VR, Rachapudy H, Graessley W W. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1979, 17: 1223 ~ 1235
- 44 Wang J, Benyahia L, Chassenieux C, Tassin J F, Nicolai T. *Polymer*, 2010, 51: 1964 ~ 1971
- 45 Graessley W W. *Macromolecules*, 1982, 15: 1164 ~ 1167
- 46 Wood-Adams P, Costeux S. *Macromolecules*, 2001, 34: 6281 ~ 6290
- 47 Rosati D, van Loon B, Navard P. *Polymer*, 2000, 41: 367 ~ 375
- 48 Mavridis H, Shroff R N. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 1778 ~ 1791
- 49 Tanoue S, Utracki L A, Garcia-Rejon A, Sammut P, Tonthat M T, Pesneau I, Kamal M R, Lyngaae-Jorgensen J. *Polym Eng Sci*, 2004, 44: 1046 ~ 1076
- 50 Sepehr M, Utracki L A, Zheng X X, Wilkie C A. *Polymer*, 2005, 46: 11569 ~ 11581
- 51 Daga V K, Wagner N J. *Rheol Acta*, 2006, 45: 813 ~ 824
- 52 Kwak S Y, Oh K S. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288: 503 ~ 508
- 53 Acierno D, Filippone G, Romeo G, Russo P. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 347 ~ 353
- 54 Romeo G, Filippone G, Fernandez-Nieves A, Russo P, Acierno D. *Rheol Acta*, 2008, 47: 989 ~ 997

TIME-DEPENDENT DYNAMIC MODULUS PERCOLATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES FILLED POLYSTYRENE MELTS DURING ANNEALING

Ai-zhi Guan^{1,2}, Yi-hu Song¹, Ye-qiang Tan¹, Qiang Zheng¹

(¹MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,

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

(²School of Mechanical and Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023)

Abstract A study on rheological behavior of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) filled polystyrene (PS) melts submitted to isothermal annealing at temperatures from 170°C to 190°C was carried out. It is found that the filled PS melts with different volume fractions (φ) of MWCNTs from 0 to 0.05 underwent dynamic modulus percolation (DMP) during isothermal annealing and the DMP behaviors followed time-temperature superposition (TTS) principle disclosed for the first time. The filled melts with φ below percolation threshold exhibited liquid-like viscoelasticity during annealing, and the activation energies ($E_{G'}$ and $E_{G''}$) of the dynamic storage modulus (G') and loss modulus (G'') were higher and lower than that of viscous flow (E_{ω}) of pure PS melt, respectively, but were in agreement with the dynamic modulus activation energies of dynamic moduli of PS melt at the same frequency as that used in DMP test, the dynamic moduli were obtained through the dynamic frequency experiment. Annealing the melts having φ above percolation threshold caused MWCNTs to aggregate further so much as that the melts changed from the liquid-like to the solid-like. In this case, both $E_{G'}$ and $E_{G''}$ were smaller than E_{ω} while energies ($E_{l'}$ and $E_{l''}$) of liquid-like to solid-like transition were significantly higher than E_{ω} . Moreover, the activation energies of dynamic modulus exhibited a sharp decrease in the percolation transition region. It was suggested that the isothermal time-dependent DMP was closely related to the formation of the MWCNTs aggregation-induced construction of three-dimensional elastic network while the terminal relaxation of PS macromolecules was not the determinant factor for DMP.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes, Polystyrene, Dynamic modulus percolation