

玻璃纤维对聚甲醛基导电复合材料性能的影响*

张博媛¹ 辛 菲² 郭朝霞^{1**} 于 建^{1**}

(¹ 清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

(² 北京工商大学材料与机械工程学院材料科学与工程系 北京 100048)

摘 要 采用在转矩流变仪中熔融混合的方法制备了聚甲醛(POM)/多壁碳纳米管(MWCNTs)/玻璃纤维(GF)和POM/炭黑(CB)/GF复合材料,研究了GF的加入对复合材料的导电性能、结晶行为和动态力学性能的影响.采用场发射扫描电镜(FESEM)观察了复合材料中导电填料的分散状态,发现GF的加入对MWCNTs和CB的分散状态没有明显影响.虽然GF为导电惰性填料,但因其加入起到了占位作用,明显提高了导电填料的有效浓度,从而使复合材料的体积电阻率明显降低.采用示差扫描量热仪(DSC)研究了复合材料中POM的结晶行为,发现GF的加入对POM的结晶温度、熔点和结晶度均无明显影响.采用动态机械分析仪(DMA)对复合材料的动态力学性能进行了研究,表明GF的加入能够明显地提高复合材料的储能模量.

关键词 玻璃纤维, 碳纳米管, 炭黑, 聚甲醛, 导电性能

聚甲醛(POM)是一种重要的工程塑料,具有强度大、刚度高、耐蠕变性好等多方面优异的性能,在电子电气、机械、仪表等多个领域具有广泛的应用.研究POM基导电复合材料可以进一步拓展其应用领域,使其优良的性能在导电材料领域得到发挥.有关导电填料CNT或CB填充型POM复合材料的研究已有一些报道^[1~4].Wang等^[1]采用固相力化学的方法制备了POM/CNT复合材料,研究了CNT对POM的增强作用.Zeng等^[2]采用熔融混合的方法制备了多种具有不同表面性质的CNT/POM复合材料,研究了材料的加工稳定性和导电性能.我们研究小组^[3]曾采用熔融混合的方法制备了POM/CNT复合材料,研究了CNT对POM的导电、导热、流变和结晶行为的影响.我们^[4]还同时使用CNT和CB,研究了它们共同构筑导电通路的逾渗模型.

寻找和探索提高导电复合材料的导电性能的方法一直是人们密切关注的研究课题^[5,6].我们研究小组曾报道碳酸钙等惰性填料可以明显提高聚丙烯/CNT导电复合材料的导电性能,材料的力学性能也同时得到了提高^[7].惰性填料提高导电性能的原理是在体系中起到体积占位的作用,从而提高导电填料在高分子基体中的有效浓度,

相当于提高了导电填料的含量^[5].玻璃纤维(GF)是制备传统复合材料时常用的填料,不仅可以降低成本,而且可以明显提高材料的力学性能.Hashemi等^[8]及Hsu等^[9]对POM/GF复合材料的力学性能的研究表明,GF能明显提高POM的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量.因而可以预言,将导电惰性填料GF填充到POM/CNT或POM/CB体系中可以同时提高材料的导电性能和力学性能.相关的研究尚鲜见报道.

本研究采用熔融混合的方式在转矩流变仪中制备了POM/MWCNTs/GF和POM/CB/GF复合材料,在加工过程中POM较为稳定,无明显分解现象.研究了GF的加入对导电填料MWCNTs或CB的分散状态以及材料的导电性能、结晶行为和动态力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

POM,型号M90,密度为1.41 g/cm³,云南云天化股份有限公司;MWCNTs,密度为50~100 kg/m³,纯度约为95%,平均粒径为10 nm,长度小于10 μm,清华大学化学工程系绿色反应工程实验室提供;CB,型号VXC605,卡博特公司;GF,E

* 2011-04-28 收稿,2011-05-18 修稿;国家自然科学基金(基金号50973053)和高等学校博士学科点专项科研基金(基金号20090002110072)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:guozx@mail.tsinghua.edu.cn; yujian03@mail.tsinghua.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11138

玻纤,型号 ECS 305K,长度 4.5 mm,重庆国际复合材料有限公司。

1.2 试样的制备与测试

将不同含量的 MWCNTs(0.1 wt% ~ 3 wt%) 或 CB(1 wt% ~ 10 wt%) 分别与 POM 和 GF 在 RH-200A 型转矩流变仪(哈普电器公司)内,200℃,60 r/min 条件下熔融混合 5 min 得到 POM/MWCNTs/GF 和 POM/CB/GF 复合材料。

将复合材料在液氮中脆断,用 JSM 7402 FESEM 观察导电填料在 POM 内的分散状况。

用 769YP-24B 型粉末压片机(天津市科器高新技术公司)将样品压制测试圆片进行体积电阻率的测定,压制条件为 190℃,8 MPa,5 min。高阻样品的厚度为 0.38 mm,直径为 75 mm,使用 ZC-36 型高阻仪(上海仪表厂)测量其电阻;低阻样品的厚度为 2.5 mm,直径为 30 mm,使用 KDY-1 型四探针电阻仪(昆德科技有限公司)测量其电阻。

采用 DSC Q100(美国 TA Instrument)示差扫描量热器(DSC)测试复合材料的结晶性能。在氮气保护条件下,样品首先快速到 190℃ 完全熔融消除热历史,然后缓慢(速率为 10 K/min)冷却到 30℃ 得到结晶曲线;后样品二次缓慢(速率为 10 K/min)升温到 190℃ 得到熔融信息。POM 的标准

焓值为 335 J/g^[10]。

采用 DMA 2980(美国 TA Instrument)动态机械分析仪(DMA)测试复合材料的动态热机械性能。固定频率为 1 Hz,温度范围为 -100℃ 到 100℃,升温速率为 5 K/min。对于 DMA 测试,先将复合材料热压成薄膜,后取 10 mm 宽、40 mm 长样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 导电填料在基体中的分散状态

图 1 中(a)、(b)、(c)、(d)分别为 POM/MWCNTs、POM/MWCNTs/GF、POM/CB 和 POM/CB/GF 复合材料的断面形貌。因玻璃纤维和导电填料的尺寸相差悬殊,难以在一个固定的放大倍数下同时被拍到,因而选取只有基体和导电填料的部分进行观察以便研究 GF 的引入对导电填料分散状态的影响。由图 1(a)可见,POM/MWCNTs 中 MWCNTs 的分散较为均匀,有单根的,也有尺寸较小的团聚体;加入 GF 后,如图 1(b)所示,MWCNTs 的分散状态无明显变化。由图 1(c)可见,POM/CB 中炭黑颗粒通过相互连接,形成了导电网络;加入 GF 后,如图 1(d)所示,CB 的分散状态亦无明显变化。

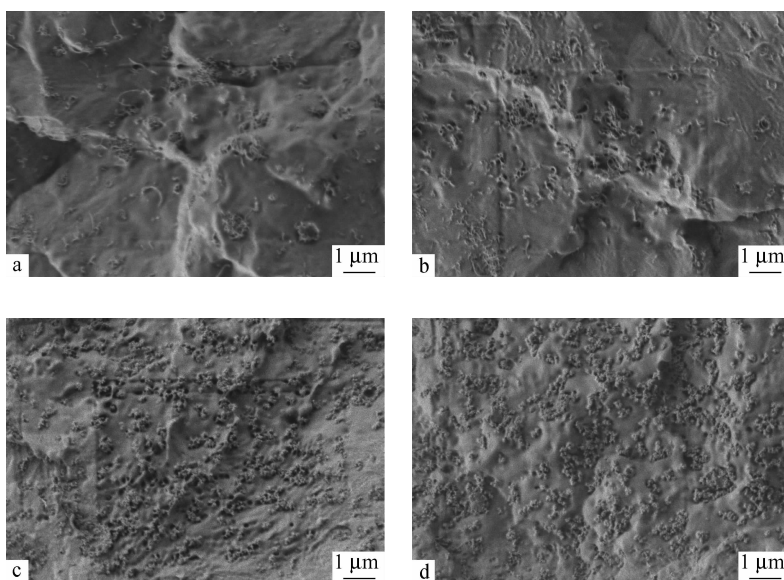


Fig. 1 FESEM pictures showing dispersion state of MWCNTs and CB: (a) POM/1 wt% MWCNTs, (b) POM/1 wt% MWCNTs/20 wt% GF, (c) POM/7 wt% CB and (d) POM/7 wt% CB/20 wt% GF

2.2 复合材料的电阻率

图 2(a) 中的 2 条曲线分别为 GF 填充前后 POM/MWCNTs 体系的电阻率和 MWCNTs 含量的

关系曲线。填充 GF 时,其含量固定为 20 wt%。可以看出,添加 GF 的曲线在未添加的曲线下方,即添加 GF 以后材料的电阻率下降,导电性能提高。

POM/MWCNTs 的逾渗值在 0.5 wt% ~ 1 wt%, 加入 GF 后, POM/GF/MWCNTs 的逾渗值在 0.3 wt% ~ 0.5 wt%, 体系的逾渗值明显降低. 这说明 GF 作为一种非导电填料, 虽然其本身并不能参与构筑导电通路, 但仍能提高材料的导电性能. 这是因为 GF 在体系中起到了占位作用, 提高了聚甲醛基体中 MWCNTs 的有效浓度^[5], 这和碳酸钙提高 PP/CNT 体系导电性能的原理类似. 将图 2(a) 中横坐标转换为 MWCNTs 的有效体积浓度, 即 $V_{\text{MWCNTs}} / (V_{\text{MWCNTs}} + V_{\text{POM}})$ (V_{MWCNTs} 和 V_{POM} 分别为 MWCNTs 和 POM 的体积), 得到复合材料的有效浓度曲线如图 2(b) 所示. POM/MWCNTs/GF 体系的所有数据点都离有效浓度曲线不远, 说明基本符合有效浓度的概念. 低阻区中, POM/MWCNTs/GF 体系的数据点均略低于有效浓度曲线, 原因可能是在熔融混炼的过程中, GF 在一定程度上促进了 MWCNTs 的分散, 因为已经知道 CNT 的分散对其在聚合物中的逾渗值影响很大, 分散越好, 逾渗值越小^[11,12]. 然而, 因 FESEM 方法的局限性, 很难观察到分散程度的轻微变化.

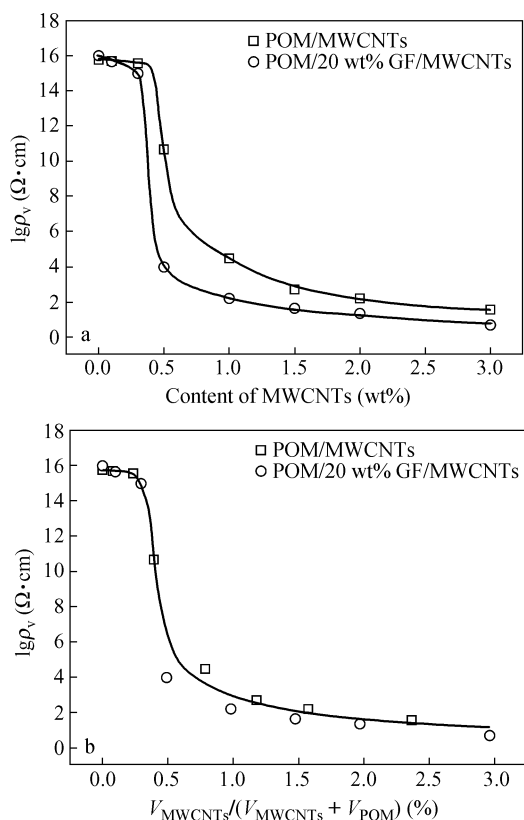


Fig. 2 (a) The influence of GF on the electrical resistivity of POM/MWCNTs and (b) electrical resistivity-effective concentration curve of POM/MWCNTs/GF composites

图 3(a) 中的 2 条曲线分别为 GF 填充前后 POM/CB 体系的电阻率和 CB 含量的关系曲线. 填充 GF 时, 其含量仍然固定为 20 wt%. 和上述 POM/MWCNTs 体系的行为类似, GF 的加入使材料的电阻率和逾渗值明显下降. 图 3(b) 的有效浓度曲线表明, GF 填充 POM/CB 体系基本符合有效浓度的概念.

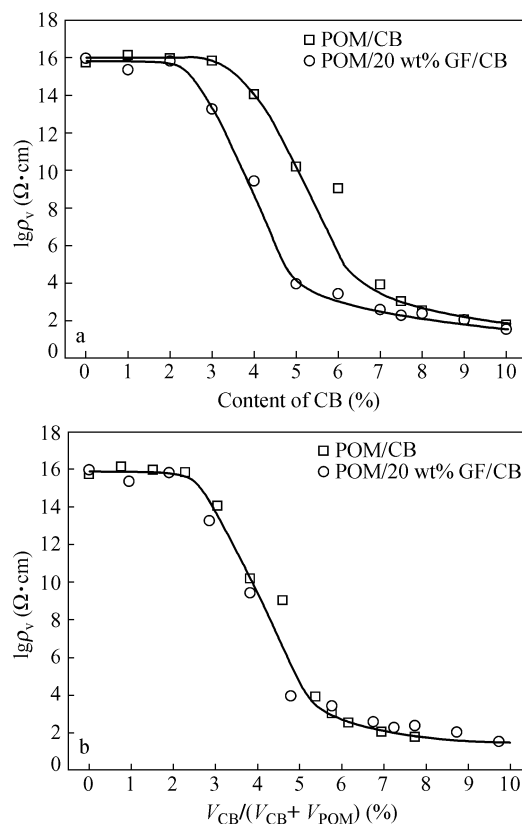


Fig. 3 (a) The influence of GF on the electrical resistivity of POM/CB and (b) electrical resistivity-effective concentration curve of POM/CB/GF composites

2.3 复合材料的结晶行为

图 4(a) 是 POM/MWCNTs 和 POM/MWCNTs/GF 复合材料的冷却曲线, 从图中可见, 加入 MWCNTs 后, POM 的起始结晶温度提高, 说明 MWCNTs 对 POM 的结晶有一定的促进作用. 从表 1 中的数值可见, MWCNTs 对 POM 的结晶峰值温度影响不大. 我们^[3]曾报道 MWCNTs 使 POM 结晶温度明显提高. 分析 2 个体系的差别是 POM 的牌号不同. 不同牌号的共聚 POM 的结构和添加剂种类及含量不同, 可能是导致结晶行为不同的原因. 向 POM/MWCNTs 体系中加入 GF 后, 起始结晶温度和结晶峰值温度未发生明显改变, 这是由于 GF 本身的尺度很大, 并不能对 POM 的结晶

成核产生明显影响.

图 4 (b) 是 POM/MWCNTs 和 POM/MWCNTs/GF 复合材料的加热曲线. 结合表 1 中的数据可见,添加 MWCNTs 对 POM 的熔融温度和结晶度的影响不大,加入 GF 后熔融温度和结晶度也没有发生明显变化,说明 MWCNTs 和 GF 对 POM 的结晶完善程度没有明显影响.

由图 4(c)可见,加入 CB 后,POM 的起始结晶温度虽然没有发生明显改变,但结晶峰的半峰宽变窄,说明 CB 对 POM 的结晶也有一定促进作用,而 GF 的加入没有对 POM 的结晶产生明显的进一步影响. 结合表 1 与图 4(d)的结果可见,CB 和 GF 的加入对 POM 的结晶温度、结晶完善程度和结晶度都没有明显影响.

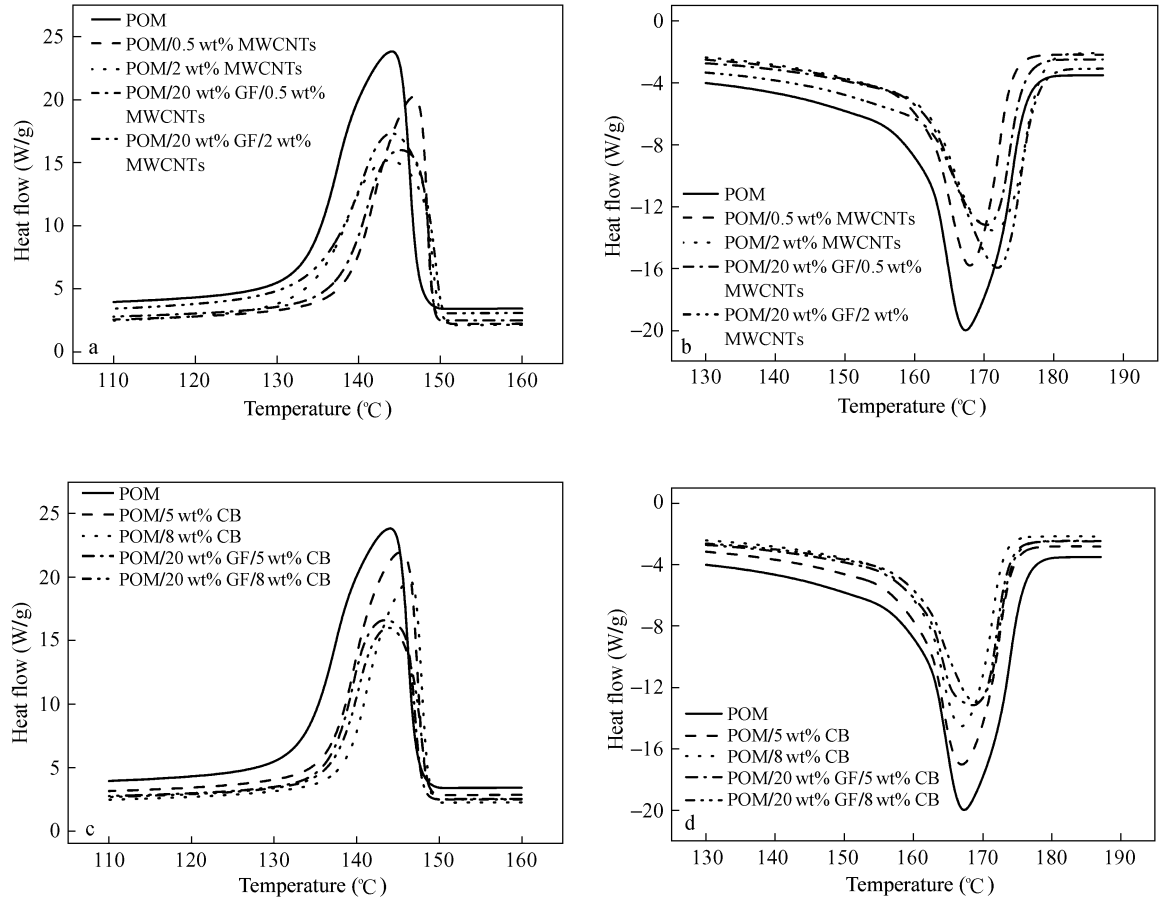


Fig. 4 (a) The crystallization curve of POM/MWCNTs and POM/MWCNTs/GF, (b) the melting curve of POM/MWCNTs and POM/MWCNTs/GF and (c) the crystallization curve of POM/CB and POM/CB/GF and (d) the melting curve of POM/CB and POM/CB/GF composites

Table 1 DSC characteristics of POM/MWCNTs, POM/MWCNTs/GF, POM/CB and POM/CB/GF composites

MWCNTs content (wt%)	CB content (wt%)	GF content (wt%)	Crystallization temperature (°C)	Melting temperature (°C)	Crystallinity (%)
0	0	0	144.1	167.3	39.1
0.5	0	0	146.7	168.0	35.9
2	0	0	143.7	171.4	37.1
0.5	0	20	145.4	170.5	38.8
2	0	20	144.1	171.9	39.5
0	5	0	145.3	167.0	39.6
0	8	0	146.4	166.9	40.8
0	5	20	143.7	168.6	39.7
0	8	20	143.9	169.2	39.6

2.4 复合材料的动态力学性能

用 DMA 测试复合材料的动态力学性能结果如图 5 所示. 向 POM 中添加导电填料 MWCNTs 或 CB,材料的储能模量没有变化或略微下降,这可能是由导电填料在基体中的分散性较差引起^[13]. 当向体系中加入 GF,材料的储能模量明显增大,说明向聚甲醛/导电填料体系中添加 GF,不仅能够提高材料的导电性能,而且能提高材料的力学性能.

3 结论

把 GF 添加到 POM/MWCNTs 和 POM/CB 导

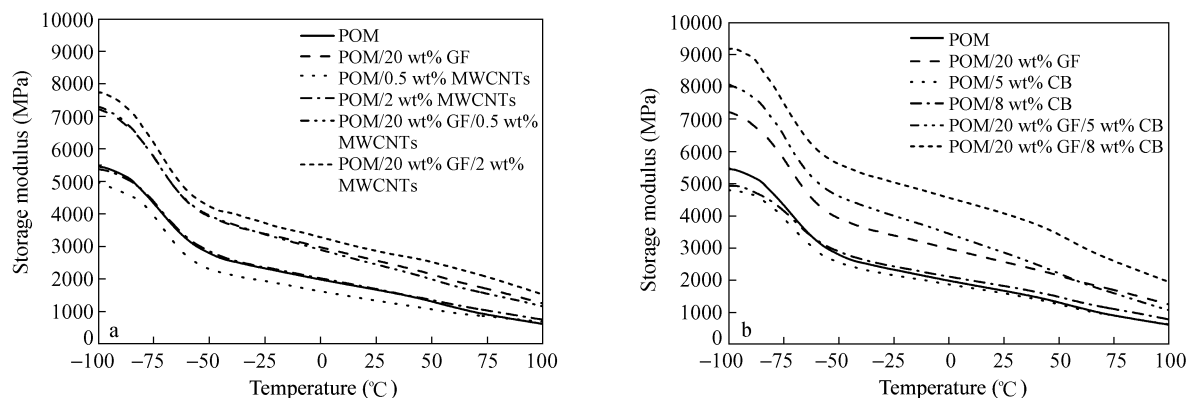


Fig. 5 Characterization of (a) POM/MWCNTs and POM/MWCNTs/GF and (b) POM/CB and POM/GF/CB films by DMA

电复合材料中对导电填料在 POM 基体中的分散状态无明显影响,对 POM 的结晶行为亦无明显影响,POM 的结晶温度、熔点和结晶度均无明显变化.但是,GF 的加入可以明显提高材料的导电性能,其原理是 GF 在体系中起占位提高导电填料的有效浓度的作用.因 GF 为硬填料,其加入可以

明显提高材料的储能模量.因此,GF 填充 POM 导电复合材料是一类很有发展前景的兼具优良导电性能和力学性能的材料.

致谢 感谢清华大学化工系反应工程实验室提供 MWCNTs.

REFERENCES

- 1 Wang F, Wu J K, Xia H S, Wang Q. *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, 36: 297 ~ 303
- 2 Zeng Y, Ying Z, Du J H, Cheng H M. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13945 ~ 13950
- 3 Sun Yao (孙尧), Bao Hada (鲍哈达), Jia Mingyin (贾明印), Guo Zhaoxia (郭朝霞), Yu Jian (于建). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (7): 684 ~ 688
- 4 Yin Hebin (尹贺滨), Bao Hada (鲍哈达), Li Jie (李杰), Guo Zhaoxia (郭朝霞), Yu Jian (于建). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (9): 1152 ~ 1156
- 5 Bao H D, Guo Z X, Yu J. *Polymer*, 2008, 49(17): 3826 ~ 3831
- 6 Sun Y, Bao H D, Guo Z X, Yu J. *Macromolecules*, 2009, 42(1): 459 ~ 463
- 7 Bao H D, Guo Z X, Yu J. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(3): 393 ~ 398
- 8 Hashemi S, Gilbride M T, Hodgkinson J. *J Mater Sci*, 1996, 31(19): 5017 ~ 5025
- 9 Hsu C I, Hwang J, Ting P. *J Reinf Plast Compos*, 2010, 29(16): 2402 ~ 2412
- 10 Wilski H. *Makromol Chem*, 1971, 150: 209 ~ 222
- 11 Ounaies Z, Park C, Wise K E, Siochi E J, Harrison J S. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(11): 1637 ~ 1646
- 12 Li J, Ma P C, Chow W S, To C K, Tang B Z, Kim J K. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(16): 3207 ~ 3215
- 13 Wang Y, Deng J, Wang K, Zhang Q, Fu Q. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(6): 3695 ~ 3701

EFFECT OF GLASS FIBER ON THE PROPERTIES OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYOXYMETHYLENE COMPOSITES

ZHANG Boyuan¹, XIN Fei², GUO Zhaoxia¹, YU Jian¹

(¹ Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Department of Material Science and Engineering, School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract Polyoxymethylene (POM)/multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/glass fiber (GF) and POM/carbon black (CB)/GF composites were prepared by melt mixing in a rotational rheometer. The effects of GF on the electrical conductivity, crystallization behavior and dynamic mechanical properties of the composite materials were investigated. The morphology of the composites was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), showing that GF does not significantly affect the dispersion state of MWCNTs and CB. Although GF is electrically inert, its presence can increase the effective concentration of the conductive filler by holding up some space, therefore the conductivity of the material increases. The electrical resistivity/effective concentration data points are all around the electrical resistivity/conductive filler concentration curve of POM/MWCNTs and POM/CB composites, proving that the concept of effective volume concentration can be used to explain the decrease in the electrical resistivity with the incorporation of GF. The crystalline behavior of POM in the composites was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The crystallization temperature, melting temperature and degree of crystallinity have no significant change by incorporation of GF, revealing that GF does not have obvious influence on the crystalline behavior of POM. The storage modulus, as measured by dynamic mechanical analysis (DMA), increases significantly by the presence of GF, showing a strong reinforcing effect. Therefore, GF-filled POM/MWCNTs and GF-filled POM/CB are promising materials having both good electrical conductivity and good mechanical properties.

Keywords Glass fiber, Carbon nanotubes, Carbon black, Polyoxymethylene, Conductivity