

·研究简报·

HDPE/石墨复合体系动态粘弹行为与 Mooney 方程改进

吴 刚 郑 强**

(浙江大学高分子科学与工程学系 教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

关键词 HDPE/石墨复合材料, 动态粘弹性, Mooney 方程修正式

由于小应变条件下,动态流变行为的测定不会对材料本身的结构造成影响或破坏,动态流变研究被认为是表征填充类聚合物体系填料颗粒的分散状态的有效方法^[1~3].众所周知,窄分子量分布的均相聚合物体系在低频率(ω)区域的粘弹行为满足线性粘弹关系,而填充类聚合物基复合材料的流变行为表现出特殊的粘弹特征^[4~8],即在低 ω 区域显示出非线性粘弹行为的特殊响应.特别是所谓的‘第二平台(second plateau)’现象,被认为与体系形态结构密切相关^[9].

需要指出,尽管显微观察(如扫描电子显微镜、透视电子显微镜)被公认为研究粒子填充高聚物体系形态结构的直观方法,但对于诸如含炭黑、石墨(GP)等体系,显微观察存在明显的局限^[10].

本文从 GP 填充高密度聚乙烯(HDPE)体系入手,根据描述悬浮体系流变行为的 Mooney 方程,半定量地研究复合体系的粘弹行为,以获得体系微观结构变化是如何影响宏观粘弹行为的信息.

1 仪器与原料

高密度聚乙烯(HDPE 5000S,扬子石化公司产品),MI = 0.09 g/min, ρ = 0.954 g/min, T_m = 401 K;球形石墨(华东石墨厂产品),平均粒径 24.11 μm ,比表面积 0.288 m^2/g ,密度 2.85 g/mL.

2 试样制备与测试

将填料与基体经 Hakke 混合机混炼(165 $^{\circ}\text{C}$, 50 r/min, 15 min)后,用热压法(165 $^{\circ}\text{C}$, 10 MPa)制备直径 25 mm、厚 2 mm 的圆形试样.动态粘弹测试在先进流变扩展系统(ARES,美国 Rheometrics 公司产品),采用平行板方式进行测试, ω 、应变、温度范围分别为 100 ~ 0.01585 rad/s, 0.05% ~

5%, 140 $^{\circ}\text{C}$.

3 Mooney 方程修正

为了得到关于体系微观结构变化是如何影响宏观粘弹行为的信息,人们已提出了许多用于估算中等浓度以下、球状颗粒悬浮液的粘度的方程^[11].然而,在描述高浓度悬浮体系时,这些方程大都存在局限.在估算中等浓度以下、球状颗粒填充悬浮液流变行为的方程中,仅少数能够令人满意.其中,最常用的是 Mooney^[12] 方程

$$\ln(G'_b/G'_p) = \frac{k_E \varphi}{1 - \varphi/\varphi_m} \quad (1)$$

式中 G'_b 为复合体系的储能模量; G'_p 为悬浮液中液相的储能模量, φ 为填料体积分数, k_E 为 Einstein 系数,分散球状颗粒的 Einstein 系数为 2.5. φ_m 为填料的¹²最大堆砌分数,定义为

$$\varphi_m = \frac{\text{填料的真实体积}}{\text{填料占有的表观体积}} \quad (2)$$

对于不同类型的堆砌方式,其最大堆砌分数可通过理论来计算.对于均一球形的颗粒的无规紧密堆砌, $\varphi_m = 0.637$.

通过图 1 给出的数据,设 $k_E = 2.5$, $\varphi_m = 0.637$,用式(1)计算不同 GP 含量(φ_{GP})的 HDPE/GP 导电复合体系熔体模量并与实验值相比较,发现当 $\varphi_{GP} < 10\%$ 时,在整个测试 ω 范围,计算值(G'_c)能够与实验值(G'_e)相吻合;当 $\varphi_{GP} > 10\%$ 时,两者出现偏差, G'_e 明显高于 G'_c ,且 φ_{GP} 越高,两者偏离的程度也越大.如前所述,在低 φ 范围,式(1)可很好地描述悬浮体系的流变行为,而对于高 φ 体系,式(1)则不再适用.

* 2006-08-05 收稿,2006-10-27 修稿 国家自然科学基金(基金号 50133020,50125312)重点资助项目; **通讯联系人,

E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

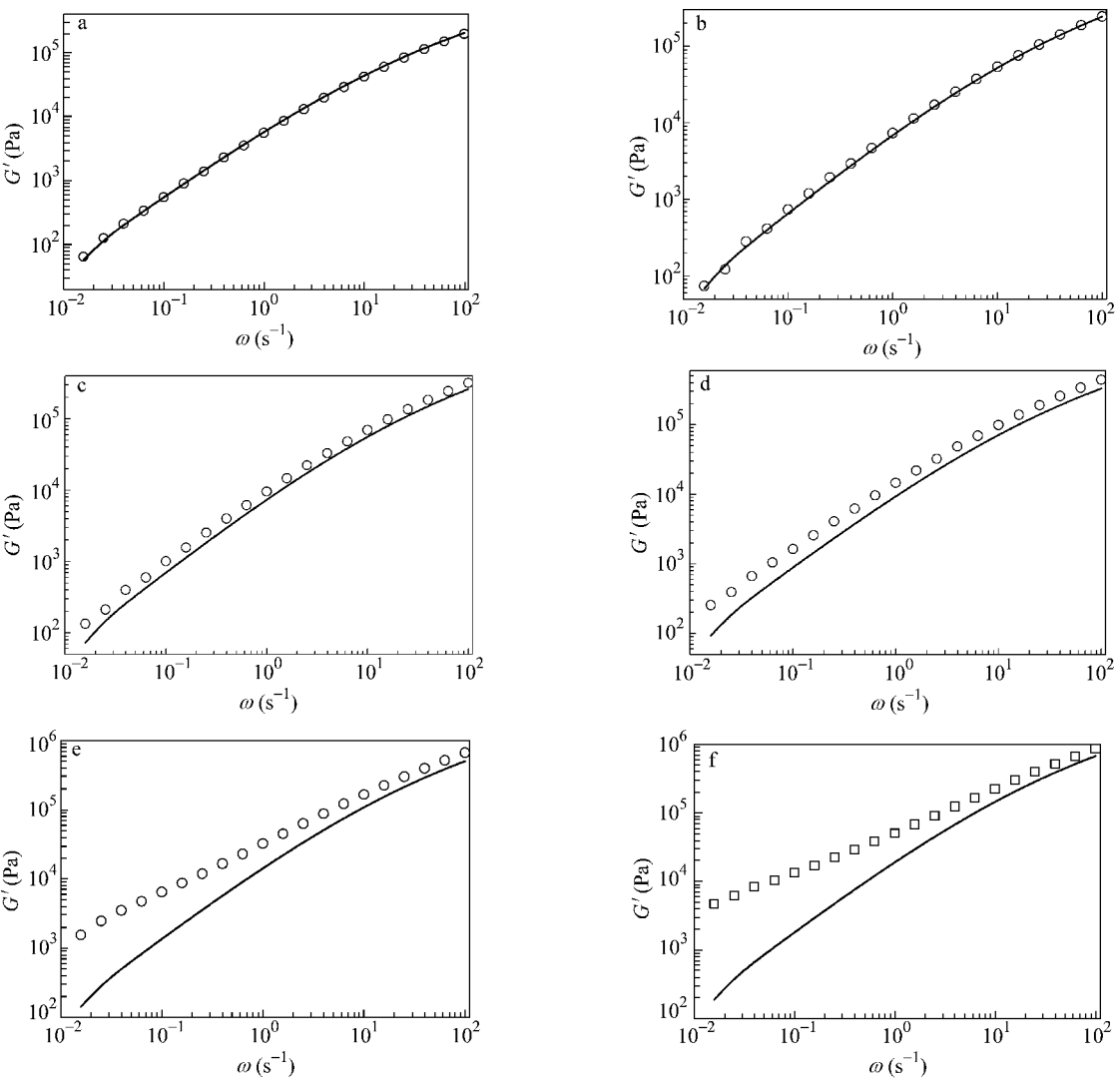


Fig. 1 Comparison of storage modulus G' between experimental data (○) and calculated value (—) obtained from Eq. (1) for HDPE/GP composites with different GP volume fractions
a) 2% ; b) 8% ; c) 10% ; d) 16% ; e) 24% ; f) 28%

考察图 1 发现,高 φ_{GP} 下,在整个测试 ω 范围, G'_c 总是不同程度地低于 G'_e ,即在 φ 一定时,高 φ 填充体系的表现粘弹行为可用更高 φ 的计算值来逼近.我们认为,高 φ 下,填料对复合体系宏观粘弹行为的影响是通过有效体积(φ_{eff})来实现的. $\varphi_{\text{eff}} = f\varphi$ (f 为有效体积因子,且 $f \geq 1$).虽然 GP 粒子结构简单,粒子与粒子、粒子与基体之间的相互作用并不强烈,但由于 HDPE 基体高的结晶度,大量的 GP 粒子被排斥在晶区之外,致使非晶区 GP 粒子的局部浓度很高,即便在熔融态,GP 粒子的局部浓度仍然维持在高于填料含量的水平.其结果是,粒子与粒子、粒子与基体之间的相互作用将不可忽略,被固定在粒子间隙之中的聚合物的松弛行为将受到周围的 GP 粒子的影响.

因此,有理由用 φ_{eff} 代替式(1)中的 φ ,则有

$$\ln(G'_b/G'_p) = \frac{k_E \varphi_{\text{eff}}}{1 - \varphi_{\text{eff}}/\varphi_m} \tag{3}$$

更重要的是,当 $\varphi_{\text{GP}} > 16\%$ 时, G'_c 与 G'_e 间的偏差存在明显的 ω 依赖性,即 ω 越低,偏差越明显.对于 $\varphi_{\text{GP}} = 24\%$ 和 28% 的体系,在低 ω 区域, G'_e 分别比 G'_c 高 1 和 1.5 个数量级.而在高 ω 区域的偏差却不显著.我们认为,这是因为 ω 不同,复合体系松弛的时间也不同.在不同的松弛时间下,体系表现出不同的松弛行为,而不同的松弛行为必然对应于不同尺度的微观结构.

不同 ω 下 G'_e 与 φ_{GP} 关系如图 2 所示.在高 ω 区域,特别当 $\omega > 1 \text{ rad/s}$ 时,由于测试时间短,基体与填料网络均无法松弛,无法探测到基体中的

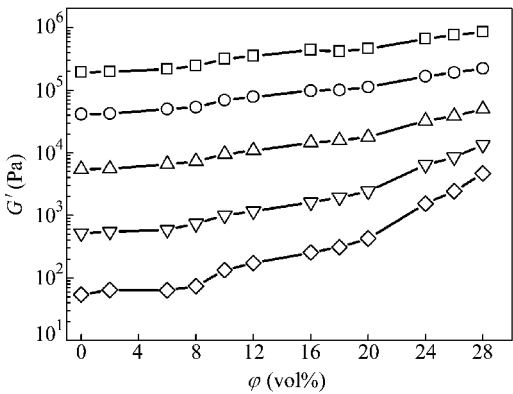


Fig. 2 Storage modulus G' versus GP concentration at 100 ($\square$), 10 ($\circ$), 1 ($\triangle$), 0.1 (∇), 0.01585 ($\diamond$) rad/s

网络结构.因而得到的 $G'-\varphi$ 关系是线性的.在低 ω 区域,特别当 $\omega < 1$ rad/s 时,长时测试足以保证聚合物基体的松弛,区别于聚合物基体的填料颗粒的松弛行为得以体现, $G'-\varphi$ 关系曲线的斜率强烈依赖于 φ_{CP} .故选取 $\omega = 0.1$ rad/s,并假设 $f = 1.55$,以式(3)计算不同浓度下 HDPE/GP 复合体系的熔体模量,并与实验值相比较.结果表明,当 $\varphi_{CP} > 8\%$ 时,可以得到与实验值相吻合的理论曲

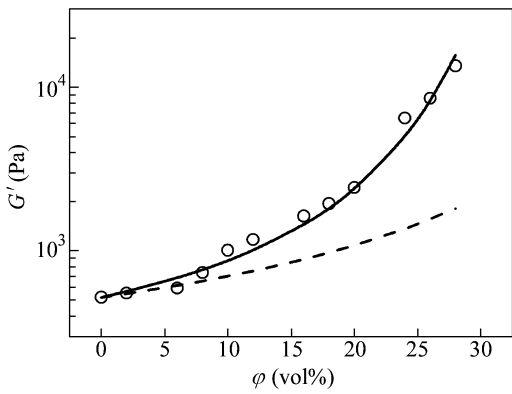


Fig. 3 Comparison of storage modulus G' between experimental data ($\circ$) and calculated value obtained from Eq. (1) (---) and Eq. (3) (—) for HDPE/GP composites

线(图 3).

可见,低 φ_{CP} 的 HDPE/GP 复合体系熔体粘弹行为可以由 Mooney 方程(式 1)来描述.通过引入有效体积分数 φ_{eff} 的方法来修正 Mooney 方程,并半经验地确定合理的有效体积因子,可以较准确地描述高 φ_{CP} 的 HDPE/GP 复合体系熔体的流变行为.

REFERENCES

1 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York :Carl Hanser,1989. 131 ~ 174
2 Paquien J N, Galy J, Gerard J F, Pouchelon A. Colloids and Surfaces A :Physicochem Eng Aspects, 2005, 260 :165 ~ 172
3 Lin J C, Nien M H, Yu F M. Composite Structures, 2005, 71 (1) :78 ~ 82
4 Jafaria S H, Yavaria A, Asadinezhada A, Khonakdarb H A, Bohmec F. Polymer, 2005, 46 :5082 ~ 5093
5 Graebbling D, Benkira A, Gallot Y, Muller R. Eur Polym J, 1994, 30 :301 ~ 307
6 Bousmina M, Muller R. J Rheol, 1993, 37 :663 ~ 666
7 Gupta R K, Zujo V P, Bhattacharya S N. J Non-Newtonian Fluid Mech, 2005, 128 :116 ~ 125
8 Wang Biao (王彪), Sun Guangping (孙广平), Sun Guoen (孙国恩), He Xiaofeng (何晓峰), Liu Jingjiang (刘景江). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (3) :408 ~ 413
9 Takahashi M, Li L, Masuda T. J Rheol, 1989, 33 (5) :709 ~ 723
10 Zheng Qiang (郑强), Wu Gang (吴刚), Shen Lie (沈烈), Song Yihu (宋义虎). Chem J Chinese University (高等学校化学学报), 2004, 26 (5) :982 ~ 984
11 Rutgers R. Rheol Acta, 1962, 2 :305 ~ 309
12 Mooney M. J Colloid Sci, 1951, 6 :162 ~ 168

DYNAMIC VISCOELASTIC BEHAVIOR OF GRAPHITE FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES AND MODIFICATION OF MOONEY EQUATION

WU Gang, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization,
Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A study of viscoelastic properties of graphite (GP) filled high density polyethylene composites was carried out. The Mooney equation was modified to evaluate the formation and development of agglomerate structure for high filled suspension system. The apparent filler concentration (φ) was substituted by the effective volume fraction, φ_{eff} . It is believed that in the case of high filler concentrations the viscoelastic properties of the composites are mainly related with φ_{eff} . Here, we define $\varphi_{\text{eff}} = f\varphi$, in which $f (f \geq 1)$ is the experiential factor of effective volume, corresponding to the microstructure with different relaxation time in HDPE/GP system. In the low φ region, the viscoelastic properties of the composites can be described by the original Mooney equation, while the viscoelastic properties of the high loading composites can be described by the modified Mooney equation considering the effective filler volume in the case of $\omega = 0.1$ rad/s, experientially postulate $f = 1.55$.

Key words HDPE/GP composites, Dynamic viscoelasticity, Modified Mooney equation