

气相生长碳纤维填充聚苯乙烯的熔体动态流变行为^{*}

宋义虎^{**} 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学系 杭州 310027)

摘 要 采用修正的两相模型讨论加工条件对不同体积分数($\varphi = 0 \sim 0.05$)气相纳米碳纤维(VGCF)填充聚苯乙烯(PS)熔体(200℃)频率(ω)依赖性动态流变的影响.与弱剪切条件(190℃; 30 r/min-5 min)下所制备的材料相比, VGCF在强剪切条件(190℃; 120 r/min-10 min)下所制备材料中分散均匀,“粒子相”应变放大因子 $A_f(\varphi)$ 较低,而松弛指数 n 较高.将应变(γ)依赖性 $G''(\omega, \varphi)$ 应变放大因子 $A_f(\varphi, \gamma)$ 与“粒子相”特征模量 $G'_f(\varphi, \gamma_c)$, $G''_f(\varphi, \gamma_c)$ 引入两相模型,讨论加工条件对 γ 依赖性非线性流变行为的影响.研究表明,两相模型可定量讨论填充熔体动态流变行为.加工条件影响 VGCF在基体中的分散性,但不影响“粒子相”弹性贡献 $R'_f(\varphi)$ 与 n 的关系、 $G'_f(\varphi, \gamma_c)$ 与非线性应变幂律指数 x 的关系以及 $G''_f(\varphi, \gamma_c)$ 与非线性应变幂律指数 y 的关系,说明“粒子相”对填充熔体黏弹性的贡献与其弛豫特性及结构稳定性密切相关.

关键词 气相纳米碳纤维, 聚苯乙烯, 动态流变

填充高分子熔体中,硬粒子分散于软基体中,宏观应变主要集中在粒子间隙流体上,产生应变放大效应^[1].除静水效应,粒子可直接接触,或通过吸附分子链而间接接触,形成粒子串(cluster)或网络.填充熔体随粒子体积分数 φ 增加而发生类液-类固转变^[2].传统观点认为类液、类固行为的机制不同,类固非终端模量平台与粒子网络、长链物理交联网络、暂态网络等有关.我们结合“粒子相”的应变放大与结构效应提出两相模型,阐明了填充熔体终端区类液、类固线性流变行为的统一机制^[3, 4].

在两相模型中,填充熔体线性复模量 $G^*(\omega, \varphi)$ 可分解为

$$G^*(\varphi, \omega) = A_f(\varphi)G_m^*(\omega) + G_f^*(\varphi, \omega) \quad (1)$$

这里, ω , $G_m^*(\omega)$, $A_f(\varphi)$ 分别为频率、基体复模量、应变放大因子.“粒子相”复模量 $G_f^*(\omega, \varphi)$ 的分维微流变模型近似为 $G_f^*(\omega, \varphi) = G'_f(\varphi)\omega^\alpha + iG''_f(\varphi)$ ^[5], $G'_f(\varphi)$, $G''_f(\varphi)$ 分别为“粒子相”特征储能模量与损耗模量, α 为松弛指数.根据粒子吸附对分子松弛时间的影响的标度讨论,我们进一步修正了两相模型,将 $G_f^*(\omega, \varphi)$ 表达为更普遍的标度关系^[6]

$$G_f^*(\varphi, \omega) = R'_f(\varphi)[G'_m(\omega)]^n + iR''_f(\varphi)[G''_m(\omega)]^n \quad (2)$$

其中, $R'_f(\varphi)$, $R''_f(\varphi)$ 表示“粒子相”弹性与黏性贡献,二者通过 $R'_f(\varphi) = R''_f(\varphi)p^{n-1}$ 相互关联,无量纲参数 p 与粒子聚集程度、高分子-粒子界面作用等有关.修正的两相模型可根据粒子对基体的应变放大效应、“粒子相”的结构贡献直接讨论填充熔体的黏弹性,而无需了解高分子松弛谱、粒子分散状态、粒子-高分子相互作用及其对高分子松弛谱的影响等细节.

我们曾应用两相模型研究了加工工艺对气相纳米碳纤维(VGCF)填充聚苯乙烯(PS)熔体动态流变特性的影响,发现低转速、短时间混合条件下所制复合体系的 $A_f(\varphi)$ 、填料相特征模量(G'_f , G''_f)较高^[7].本文采用修正的两相模型探讨“粒子相”黏弹性对频率、应变依赖性动态流变的影响,以期建立填充熔体加工-结构-黏弹性关系.

1 实验部分

1.1 原料与样品制备

聚苯乙烯(PS, 牌号 GPPS680A, 香港陶氏公司),数均分子量(M_n) 204×10^3 ,熔融指数 0.85 g min⁻¹;抗氧化剂 B215(Ciba-Geigy 公司), $M_n = 647$,熔点 180 ~ 185℃;气相生长碳纤维(VGCF, 牌号 PR-24, Applied Sci 公司),直径(100 ± 40) nm,长径比约 30.采用 Haake 转矩流变仪(Thermo Haake

^{*} 高分子加工与流变学专题报道; 2012-07-11 收稿, 2012-09-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073136)资助项目.

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

Polylab System) 将 VGCF、PS、抗氧化剂 (1 wt%) 在 190℃ 下混炼, 同温度下热压制样。

1.2 测试

将脆断试样断面喷金, 用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5510LV, 日本电子公司) 观察断面形貌。在 600℃ 氮气中烧蚀复合材料去除 PS, 将残余物的丙酮分散液滴于铜网上, 干燥用 SEM 观察 VGCF 长度。采用高级旋转流变仪 (HAAKE MARS, 德国 Thermofisher 公司) 以平板模式进行流变测试, 测试温度为 200℃。动态频率扫描在 0.5% 应变幅度 (γ) 下进行, 动态应变扫描在 1 rad s^{-1} 频率 (ω) 下进行。

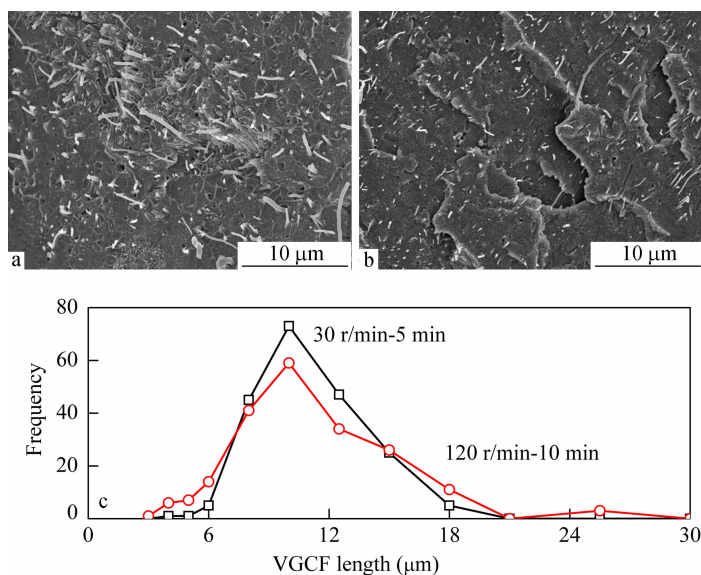


Fig. 1 SEM morphology of VGCF/PS composites ($\varphi = 0.04$) compounded at 190℃ and at 30 r/min for 5 min (a) and at 120 r/min for 10 min (b) and length distribution of VGCF in the composites (c)

流变学常用于表征填充熔体的结构变化。图 2 显示 2 种加工条件下所制材料的熔体动态流变行为。PS 熔体在末端区呈现典型的终端流动行为 ($G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega^1$), 力学松弛时间为 3.5 s。VGCF 主要影响低频松弛, 末端区 G', G'' 的 ω 依赖性随 φ 增加而减小, 流变特性逐渐偏离终端行为。在高频区, 填充熔体的 G', G'' 均平行于 PS, 说明 VGCF 不影响 PS 分子的短时弛豫。

储能黏度 η' -损耗黏度 η'' 关系 (Cole-Cole) 曲线对非均质熔体结构极为敏感。图 3 显示 VGCF/PS 复合熔体的 Cole-Cole 曲线。PS 熔体 Cole-Cole 曲线在线性坐标上呈半圆形 (如图 3 插图所示), 而填充熔体 Cole-Cole 曲线在高黏度端偏离半圆形, 高填充时 Cole-Cole 曲线在双对数坐标上呈线性, 对应 VGCF 因团聚而形成粒子串、粒子网络等

2 结果与讨论

图 1 显示 2 种加工条件 (30 r/min-5 min, 120 r/min-10 min) 下所制样品 ($\varphi = 0.04$) 的 SEM 图像与 VGCF 长度分布。VGCF 在弱剪切 (30 r/min-5 min) 条件下所制备样品中团聚较严重, 而在强剪切 (120 r/min-10 min) 条件下所制样品中分散相对均匀。加工过程的剪切作用造成 VGCF 长度大幅度降低, 最可几长度由 35 μm 降为 10 μm 。强剪切加工造成 VGCF 断裂更严重, 6 μm 以下纤维含量较高, 8 ~ 15 μm 纤维含量较低。

结构^[8]。

由图 2、图 3 可见, 不同加工条件下所制复合材料具有类似的 ω 依赖性流变行为, 流变曲线本身难以与 VGCF 分散状态相关联。为定量讨论 VGCF 尺寸分布与分散状态 (图 1) 对流变行为 (图 2、图 3) 的影响, 首先考察加工条件对 G', G'' 交叉频率 (ω_{cr})-模量 (G_{cr}) 关系的影响, 如图 4 所示。PS 熔体 $\omega_{cr} = 3.67 \text{ rad s}^{-1}$, 填充熔体 ω_{cr} 随 φ 增加而降低, 而 G_{cr} 随 φ 增加而升高。加工条件显著影响 G_{cr} - ω_{cr} 关系。与弱剪切条件下所制材料相比, VGCF 在强剪切条件下所制材料中团聚程度较低, 对 PS 分子弛豫的影响程度较低^[9], 因而 ω_{cr} 较高, 而 G_{cr} 较低。通常认为, 填充熔体的流变行为与高分子链在粒子表面的吸附有关。吸附导致高分子有效链段长度降低, 粒子有效体积分数增大,

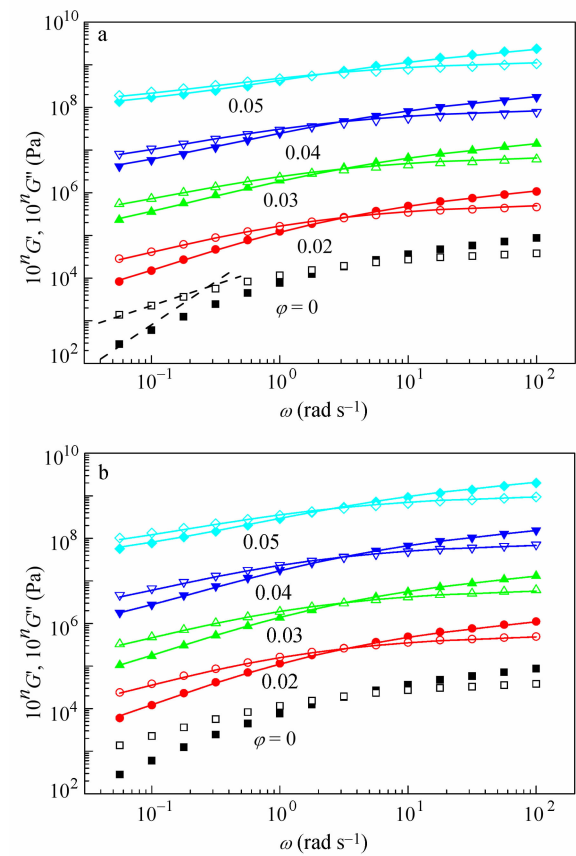


Fig. 2 G' (solid symbols) and G'' (hollow symbols) as a function of ω at 200°C for VGCF/PS composites compounded at 190°C and at 30 r/min for 5 min (a) and at 120 r/min for 10 min (b)

The measured data of G' and G'' are vertically shifted by a factor of 10^n ; The solid curves are calculated according to the modified two-phase model (Eq. (1) and Eq. (2)). The dashed straight lines are drawn according to the classical terminal flow theory.

分子链段在粒子表面形成 bound,occluded 层甚至表面约束橡胶壳或粒子间玻璃层^[3,4]. 图 2 所示非终端流动行为与高分子在粒子表面吸附所致粒子网络结构的形成有关. 如图 4 所示,PS 分子松弛不仅与粒子-高分子界面相互作用有关,也与加工所致 VGCF 的聚集程度密切相关.

采用修正的两相模型讨论填充熔体黏弹性. 将式(1)写为 $G^*(\varphi,\omega)/G_m^*(\omega) = A_f(\varphi) + G_f^*(\varphi,\omega)/G_m^*(\omega)$, 根据 $G'(\varphi,\omega)/G_m'(\omega) - G_m'(\omega)$, $G''(\varphi,\omega)/G_m''(\omega) - pG_m''(\omega)$ 关系图(图 5)高频数据可直接读出 $A_f(\varphi)$. 采用式(1)、式(2)拟合图 5 中的数据(最小二乘拟合结果如实线所示),可进一步确定 $n, R'_f(\varphi)$. 根据作图法所确定的 $A_f(\varphi)$ 值以及拟合法所得到的 $n, R'_f(\varphi)$ 值,修正模型的理论曲线与实测动态流变数据符合得很好(图 2、

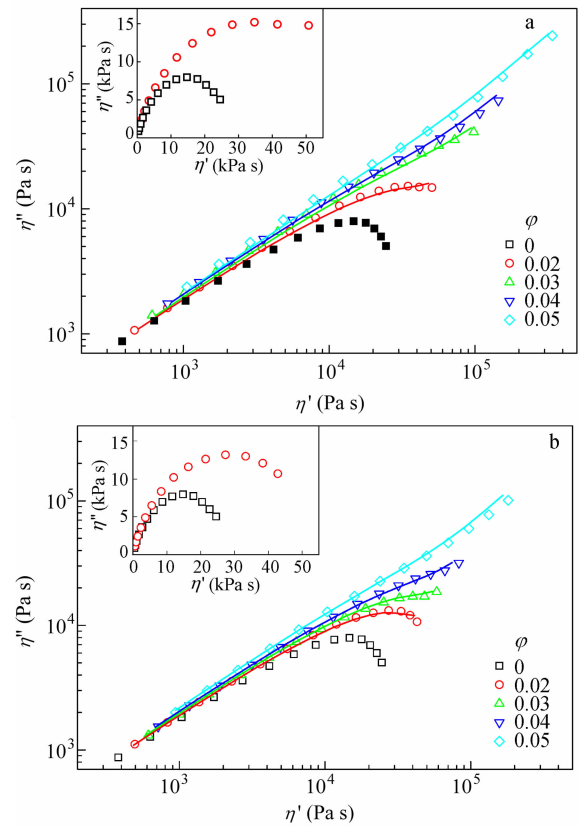


Fig. 3 Cole-Cole plots of η'' as a function of η' at 200°C for VGCF/PS composites compounded at 190°C and at 30 r/min for 5 min (a) and at 120 r/min for 10 min (b) The solid curves are calculated according to the modified two-phase model (Eq. (1) and Eq. (2)).

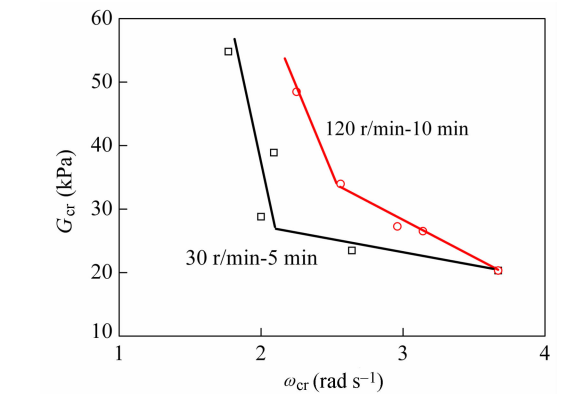


Fig. 4 G_{cr} against ω_{cr} for VGCF/PS composites compounded at 190°C at two different conditions

图 3). 图 6 显示两相模型参数 $A_f(\varphi)$ 、 n 随 φ 的变化以及 R'_f - n 关系. 强剪切条件下所制样品的 $A_f(\varphi)$ 值高于弱剪切样品, n 值则呈相反的变化趋势,说明 VGCF 相对分散均匀时对 PS 的吸附作用与应变放大效应较弱,“粒子相”结构弛豫较快. 对于不同条件下所制备的样品,其 R'_f - n 关系相

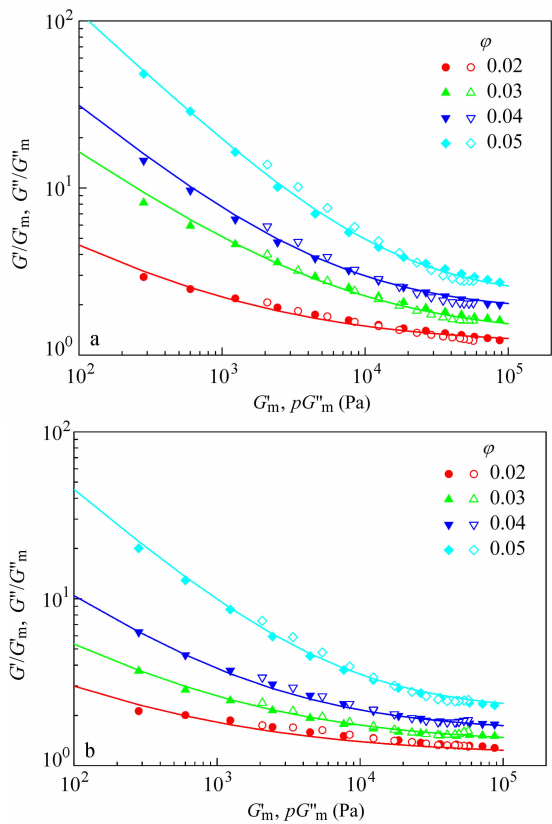


Fig. 5 $G'(\varphi, \omega)/G'_m(\omega)$ against $G'_m(\omega)$ (filled symbols) and $G''(\varphi, \omega)/G''_m(\omega)$ against $pG''_m(\omega)$ (open symbols) for VGCF/PS composites compounded at 190℃ and at 30 r/min for 5 min (a) and at 120 r/min for 10 min (b) The solid curves are drawn according to the modified two-phase model (Eq. (1) and Eq. (2)).

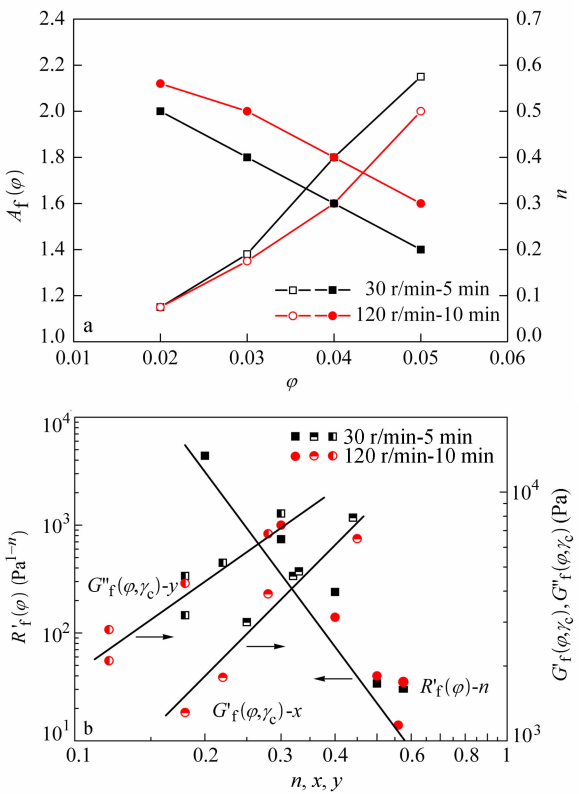


Fig. 6 $A_f(\varphi)$ and n as a function of φ (a) and $R'_f(\varphi) \cdot n$, $G'_f(\varphi, \gamma_c) \cdot x$, and $G'_f(\varphi, \gamma_c) \cdot y$ relationships for VGCF/PS composites compounded at 190℃ at two different conditions

同,说明“粒子相”对填充熔体复模量的贡献与其弛豫特性密切相关。

图 7 显示 G' 、 G'' 随应变 γ 的变化。PS 熔体存在低 γ 线性黏弹区,模量 γ 不随而变化。 $\gamma > 42\%$ 时,PS 大分子发生解缠结,模量随 γ 增加而降低^[10, 11]。在所测 γ 范围内,填充熔体不存在线性黏弹区,低 γ 下即呈现非线性。低 γ 下, G' 、 G'' 曲线斜率随 φ 增加而显著增大,对应 VGCF 粒子串或网络结构的破坏;高 γ 下, VGCF 网络结构被完全破坏^[12],填充熔体的模量曲线几乎平行于 PS,流变非线性取决于高分子解缠结以及 VGCF 沿流场方向的取向^[13, 14]。剪切作用造成无规分布的 VGCF 沿流动方向取向,已由 TEM 观察所证实^[15]。流变-导电同步测试表明,填充熔体电导率随 γ 增加而非线性降低^[16],说明非线性流变行为与 VGCF 滑移、取向所导致的粒子间相互作用的破坏、导电通路数目的降低密切相关。伴随 VGCF 网络结构的破坏,PS 分子链也因应变作用而发生

解吸附、取向与解缠结,填充熔体随 γ 增加而发生类固-类液转变。 $\varphi = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ 时,弱剪切条件下所制样品的类固-类液转变临界应变 γ_{cr} 分别为 4.1%, 7.9%, 6.4%, 10.5%, 而强剪切条件下所制样品的 γ_{cr} 分别为 0.3%, 0.2%, 1.2%, 1.7%。可见,“粒子相”结构稳定性随 φ 增加而增强,系 VGCF 缠结、聚集及其对高分子的吸附所致;强剪切条件下所制样品中“粒子相”聚集程度低,结构不稳定,在较低 γ_{cr} 下即发生破坏。

为定量讨论填充熔体的非线性流变行为,将 γ -依赖性应变放大因子 $A_f(\varphi, \gamma)$ 与“粒子相”复模量 $G_f^*(\varphi, \gamma)$ 引入两相模型

$$G^*(\varphi, \gamma) = A_f(\varphi, \gamma) G_m^* + G_f^*(\varphi, \gamma) \quad (3)$$

假设 $A_f(\varphi, \gamma)$ 随 γ 增加而呈指数衰减,由低 γ 下平衡值 $A_f(\varphi)$ 降至高 γ 极限值 $A_{f\infty}(\varphi)$,

$$A_f(\varphi, \gamma) = A_{f\infty}(\varphi) + [A_f(\varphi) - A_{f\infty}(\varphi)] \exp(-\gamma/\gamma_c) \quad (4)$$

这里 γ_c 为应变参数, $A_f(\varphi)$ 与 VGCF 含量、尺寸及聚集程度有关, $A_{f\infty}(\varphi)$ 则取决于均匀分散 VGCF 的含量。所研究体系的 φ 较低,简单起见将 $A_{f\infty}(\varphi)$ 近似为 1。另一方面,剪切造成高分子发生

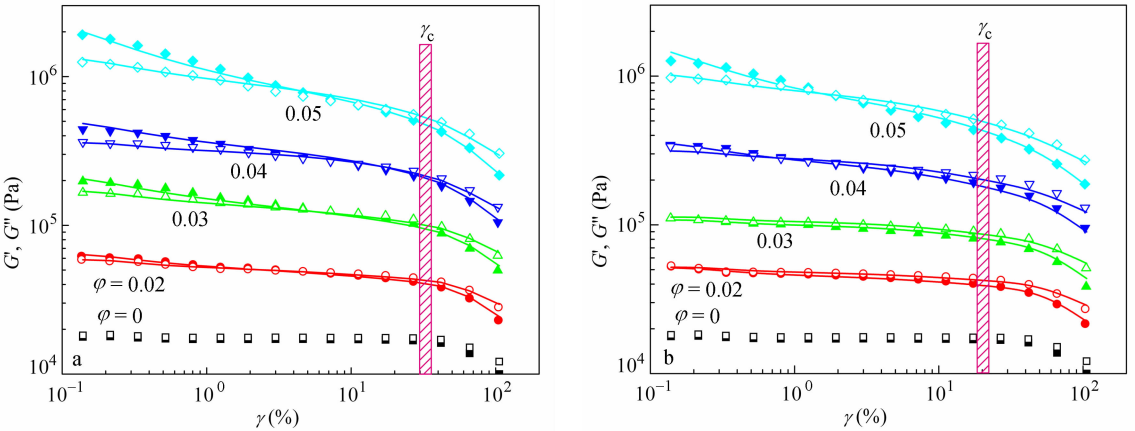


Fig. 7 G' (solid symbols) and G'' (hollow symbols) at $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ and 200°C as a function of γ for VGCF/PS composites compounded at 190°C and at 30 r/min for 5 min (a) and at 120 r/min for 10 min (b)

The measured data of G' and G'' are vertically shifted by a factor of 10^n ; The solid curves are calculated according to the γ -dependent two-phase model (Eq. (3), Eq. (4) and Eq. (5)).

Table 1 Model parameters of the VGCF/PS composites compounded at 190°C at two different conditions

Processing conditions	φ	γ_c	$G'_t(\varphi, \gamma_c)$ (kPa)	x	$G''_t(\varphi, \gamma_c)$ (Pa)	y
30 r/min-5 min	0.02	0.30	3.0	0.25	3.2	0.18
	0.03	0.35	4.6	0.32	5.2	0.22
	0.04	0.33	4.8	0.33	4.6	0.18
	0.05	0.35	7.9	0.44	8.2	0.30
120 r/min-10 min	0.02	0.19	1.8	0.22	2.8	0.12
	0.03	0.20	1.3	0.18	2.1	0.12
	0.04	0.19	3.9	0.28	4.3	0.18
	0.05	0.16	6.5	0.45	6.8	0.28

脱吸附, VGCF 聚集体结构破坏, $G_t^*(\varphi, \gamma)$ 随 γ 增加而衰减. 设 $G_t^*(\varphi, \gamma)$ 衰减满足幂律关系

$$G_t^*(\varphi, \gamma) = G'_t(\varphi, \gamma_c)(\gamma/\gamma_c)^{-x} + iG''_t(\varphi, \gamma_c)(\gamma/\gamma_c)^{-y} \tag{5}$$

其中 $G'_t(\varphi, \gamma_c)$, $G''_t(\varphi, \gamma_c)$ 分别为 γ_c 处“粒子相”储能模量、损耗模量, x, y 为非线性幂律指数. 式(5)要求 $x > y$, 以满足填充熔体 γ -依赖性类固-类液转变的实验事实.

γ -依赖性两相模型可很好地描述填充熔体的非线性流变行为, 如图 7 所示. 根据非线性数据拟合, 确定两相模型参数如表 1 所示. 复合体系 γ_c (其范围如图 7 阴影柱所示) 与 φ 无关, 均低于 PS 解缠结应变, 且强剪切条件下所制样品 γ_c 稍低. $G'_t(\varphi, \gamma_c)$ 与幂律指数 (x, y) 均随 φ 而增大, 强剪切条件下所制样品具有较低的 $G'_t(\varphi, \gamma_c)$ 与幂律指数值, 与 VGCF 在复合材料加工过程中的严重

断裂有关^[9,17]. 在不同条件下所制备的样品, 其 $G'_t(\varphi, \gamma_c)$ - x , $G''_t(\varphi, \gamma_c)$ - y 关系均相同(图 6), 说明“粒子相”非线性黏弹性与其结构稳定性密切相关.

3 结论

加工工艺显著 VGCF 在 PS 基体中的分散状态与熔体动态流变行为. VGCF 在弱剪切条件下所制材料中团聚程度大, 低 ω 非终端区模量与低 γ 区非线性模量较高, $G'-G''$ 交叉频率 ω_c 较低, 类固-类液转变临界应变 γ_{cr} 较高. 根据两相模型, 弱剪切条件下所制材料的应变放大因子 $A_t(\varphi)$ 与非线性幂律指数 (x, y) 较高, “粒子相”松弛指数 n 较低. 对于不同 VGCF 分散状态的复合材料, “粒子相”对填充熔体黏弹性的贡献与其弛豫特性及结构稳定性密切相关.

REFERENCES

- 1 Rault J, Marchal J, Judeinstein P, Albouy P A. *Macromolecules*, 2006, 39: 8356 ~ 8368
- 2 Cassagnau P. *Polymer*, 2008, 49: 2183 ~ 2196
- 3 Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2010, 51: 3262 ~ 3268
- 4 Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2011, 52: 593 ~ 596
- 5 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
- 6 Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2011, 52: 6173 ~ 6179
- 7 Zhao Li(赵丽), Yang Hongmei(杨红梅), Song Yihu(宋义虎), Hu Guohua(胡国华), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1305 ~ 1310
- 8 Abranyi A, Szazdi L, Pukanszky BJ, Vancso GJ, Pukanszky B. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 132 ~ 135
- 9 Wang Y R, Xu J H, Bechtel S E, Koelling K W. *Rheol Acta*, 2006, 45: 919 ~ 941
- 10 Song Yihu(宋义虎), Sun Jin(孙晋), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8): 729 ~ 734
- 11 Zhou Ming(周明), Song Yihu(宋义虎), Sun Jin(孙晋), He Li(何力), Tan Hong(谭红), Zheng Qing(郑强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2): 153 ~ 157
- 12 Richter S, Saphiannikova M, Jehnichen D, Bierdel M, Heinrich G. *eXPRESS Polym Lett*, 2009, 3: 753 ~ 768
- 13 Ceccia S, Ferri D, Tabuani D, Maffettone PL. *Rheol Acta*, 2008, 47: 425 ~ 433
- 14 Miyazono K, Kagarise C D, Koelling K W, Mahboob M, Bechtel S E. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119: 1940 ~ 1951
- 15 Zhao L, Yang H, Song Y, Zhou Y, Hu G, Zheng Q. *J Mater Sci*, 2011, 46: 2495 ~ 2502
- 16 Zhao L, Yang H, Song Y, Tan Y, Hu G, Zheng Q. *Polym Eng Sci*, 2012, 52: 643 ~ 648
- 17 Ceccia S, Ferri D, Tabuani D, Maffettone P L. *Rheol Acta*, 2008, 47: 425 ~ 433

DYNAMIC RHEOLOGY OF VAPOR GROWN CARBON NANOFIBER FILLED POLYSTYRENE MELTS

Yi-hu Song, Qiang Zheng

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Influence of processing conditions on frequency (ω)-dependent dynamic rheology of vapor grown carbon nanofiber (VGCF) filled polystyrene (PS) melt (200℃) with different VGCF volume fractions ($\varphi = 0 \sim 0.05$) was studied in the framework of a modified two phase model. In comparison with the composites processed in a strong-shear mixing condition (190℃; 120 r/min-10 min), VGCF formed aggregates to a higher degree in those processed in a weak-shear mixing condition (190℃; 30 r/min-5 min). The filler aggregation was characterized by a higher value of strain amplification factor $A_f(\varphi)$ and a smaller relaxation exponent n related to the “filler phase”. Furthermore, strain (γ)-dependent amplification factor, $A_f(\varphi, \gamma)$, and characteristic elastic and viscous moduli, $G'_f(\varphi, \gamma_e)$ and $G''_f(\varphi, \gamma_e)$, were introduced to the two phase model for discussing the nonlinear rheology with increasing γ . The results showed that the two phase model allowed discussing dynamic rheology of filled melts qualitatively. The processing condition influenced the dispersion of VGCF in the matrix while it did not influence relationships of elastic contribution $R'_f(\varphi)$ against n for ω -dependent rheology as well as elastic modulus $G'_f(\varphi, \gamma_e)$ against nonlinear strain exponent x and viscous modulus $G''_f(\varphi, \gamma_e)$ against nonlinear strain exponent y , suggesting that the viscoelastic contribution of the “filler phase” was closely related to its relaxation and structural stability.

Keywords Vapor grown carbon nanofiber, Polystyrene, Dynamic rheology