

黏弹性对聚丙烯/碳纳米管复合材料熔体 挤出特性影响研究*

阳京京¹ 方华高¹ 章亚琼¹ 施文涛² 陈 鹏² 王志刚^{1**}

(¹中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

(²中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201)

摘 要 通过动态流变学方法研究了 2 种不同黏弹性的聚丙烯(*i*PP-1 和 *i*PP-2)及其与碳纳米管(CNTs)的复合材料(CNTs/*i*PP)的熔体动态黏弹性,并进一步以毛细管流变仪研究了熔体黏弹性对 *i*PP 及 CNTs/*i*PP 复合材料在高速挤出流场中挤出特性的影响.研究表明,200 ℃下 *i*PP-1 的黏度和储能模量(G')明显低于 *i*PP-2; CNTs/*i*PP 复合材料的储能模量 G' 在低频区域均显示出与频率无关的类固体平台区,说明 CNTs 含量为 5 wt% 的复合材料体系中均形成了稳定的 CNT 网络结构. *i*PP 及 CNTs/*i*PP 复合材料在高剪切速率下均表现出强烈的剪切变稀行为,CNT 网络结构存在导致复合材料的黏度和剪切应力同 *i*PP 基体相比则明显提高. CNTs/*i*PP 复合材料的挤出物螺旋畸变和挤出胀大比同 *i*PP 相比显著减弱.以黏弹性较强的聚丙烯(*i*PP-2)为基体的复合材料熔体在较高挤出速率下仍然表现出挤出胀大行为,然而在较低剪切速率下甚至可以出现挤出收缩特性,更为显著的是以黏弹性较弱的聚丙烯(*i*PP-1)为基体的复合材料熔体在全部挤出速率下均表现出挤出收缩特性,这是因为在高剪切速率下 CNT 网络结构不足以抑制黏弹性较强的 *i*PP 链弹性形变和回复,而在低剪切速率下 CNT 网络结构足以抑制黏弹性 *i*PP 链的弹性形变和回复,导致了这种复合材料熔体挤出收缩特性.

关键词 聚丙烯,碳纳米管,网络结构,流变学,挤出收缩

聚合物熔体在挤出速率超过一个临界剪切应力时极易出现挤出物扭曲或破裂的流动不稳定现象^[1],这种行为极大地限制了聚合物挤出加工成型的应用.聚丙烯(PP)是一种半结晶性的热塑性塑料,由于其优良的综合性能被广泛应用于汽车、家电、化工、包装等领域. PP 在高速挤出时,熔体也易出现挤出流动不稳定的现象,即产生螺旋畸变和挤出胀大行为^[2],研究已表明此类畸变和挤出胀大行为是熔体黏弹性的一种表现,它与挤出成型的工艺条件、口模尺寸、PP 品种与结构等因素密切相关^[3,4].

碳纳米管(CNTs)自发现以来,由于具有优良的力学性能和电学性能及高长径比和热稳定性等,被广泛地用于与聚合物复合来改善聚合物的力学、电学和流变学等性能^[5-7],获得性能优异的复合材料.通过研究碳纳米管复合材料的流变性质,可以表征出材料内部微观结构,从而用来指导复合材料的实际加工过程.2004 年 Kharchenko

等^[8]首次发现具有大长径比的 CNTs/*i*PP 复合材料在稳态剪切流动下出现特殊的负法向应力和毛细管挤出收缩现象,推测碳纳米管及碳纳米管网络的弹性形变行为是导致这种现象的主要因素,但机理尚未明确; Rahmatpour 等^[9]也在 CNTs/PP/PP-*g*-MA 复合材料体系中发现熔体挤出胀大比随着碳纳米管含量的增加而减小,碳纳米管含量高的熔体有轻微挤出收缩现象; Xu 等^[10]进一步研究了小长径比的 CNTs/*i*PP 复合材料体系在稳态剪切流动下的法向应力变化和熔体挤出特性,证实了小长径比的碳纳米管网络虽然可以起到一定的延迟 *i*PP 长链弹性形变的作用,但在较高剪切速率下易被破坏,难以抑制 *i*PP 自身长链缠结网络的弹性形变,最终表现出正的法向应力和基于聚丙烯基体的挤出胀大行为.碳纳米管的加入既能提高聚合物基体的综合性能,又能改善聚合物加工成型过程中的熔体破裂和挤出胀大等问题,这对实现优异性能聚合物材料的制备和高

* 2013-02-28 收稿,2013-05-02 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB025901)和国家自然科学基金(基金号 51073145)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:zgwan2@ustc.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13080

速挤出具有现实的指导意义,但碳纳米管网络对复合材料挤出特性的影响和聚合物基体的本征性质之间的关系尚不清楚,目前这方面的报道甚少.

本文用熔融共混法制备了以 2 种黏弹性不同的 *i*PP 为基体的 CNTs/*i*PP 复合材料,以动态流变学方法表征了 *i*PP 和 CNTs/*i*PP 复合材料的黏弹性差异,并以毛细管流变仪研究了 *i*PP 黏弹性和碳纳米管网络结构对熔体挤出特性的影响,该研究结果可望用于控制聚丙烯及其复合材料的挤出加工过程.

1 实验部分

1.1 样品与仪器

1 号聚丙烯(*i*PP-1),是由中国石油独山子石化公司提供的初生态粉料,重均分子量 $M_w = 323 \times 10^3$,数均分子量 $M_n = 49 \times 10^3$;2 号聚丙烯(*i*PP-2),是美国 Aldrich 公司生产的牌号为 427861 的粒料,重均分子量 $M_w = 392 \times 10^3$,数均分子量 $M_n = 67 \times 10^3$;碳纳米管,型号 Flo Tube™ 7000,纯度 > 93%,直径 d 约 6~8 nm,长度 L 约 50 μm .

XSS-300 转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司;TA-AR2000EX 应力控制型转矩流变仪,美国 TA 公司;KT-0909 真空压膜机,自制;Rheo-Tester 2000 毛细管流变仪,德国 Goettfert 公司;FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;BX-51 光学显微镜,日本 Olympus 公司.

1.2 聚丙烯/碳纳米管复合材料的制备

以 2 种不同聚丙烯(分别是 *i*PP-1 和 *i*PP-2)为基体的 CNTs/*i*PP 复合材料采用熔融共混法制备,即先将 *i*PP 粉料或粒料加入转矩流变仪中,温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,转子转速为 30 r/min,然后加入碳纳米管,再以 60 r/min 的速率共混 10 min. 2 种 *i*PP 基体的复合材料中 CNTs 含量均为 5 wt%. 为了保证所有样品经历相同的热历史,2 种 *i*PP 基体也分别在相同的工艺条件下熔融混炼 10 min. 所得到的混炼物剪成碎片,然后在真空压膜机中在 180 $^{\circ}\text{C}$ 熔融热压成薄片,薄片剪碎后再次真空熔融热压,此过程重复 8 次,以保证 CNTs 在 *i*PP 基体中能够获得较好的分散.

1.3 测试表征

CNTs 在 *i*PP 基体中的分散形貌以美国 FEI Sirion200 型扫描电子显微镜表征. 样品首先在液氮里脆断,然后用二甲苯在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下刻蚀 5 h,挥发

掉溶剂后再喷金进行观察. 为了观察到碳纳米管网络结构,复合材料断面以 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合溶液(KMnO_4 质量分数为 3 wt%, H_2SO_4 与 H_3PO_4 质量比为 2:1)刻蚀 1 h 后,浸入 30% 的双氧水中清洗,挥发掉表面的溶剂后再喷金进行观察.

采用 KT-0909 型压膜机,将所得样品在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融压制成直径为 25 mm,厚度为 1 mm 的圆片,用于流变学测试. 在 TA-AR2000EX 旋转流变仪上进行动态频率扫描测试,在氮气氛围下进行,平行板直径为 25 mm,上下板间隙为 950 μm ,应变设定为 2.0% (线性黏弹性范围内),频率扫描范围为 100~0.1 rad/s,测试温度为 200 $^{\circ}\text{C}$.

采用 Rheo-Tester 2000 恒速型毛细管流变仪研究材料的挤出特性,毛细管规格为 20 mm $\times$ ϕ 1 mm. 将毛细管及料筒加热到设定温度,*i*PP-1 及其复合材料挤出温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,*i*PP-2 及其复合材料挤出温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,依次设置 4 个不同挤出速率段,相应的表观剪切速率分别为 100, 500, 1000 和 2000 s^{-1} . 表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{app}}$ 、表观剪切应力 τ_{app} 和表观剪切黏度 η_{app} 三者之间存在以下公式所表达的对应关系^[11]:

$$\tau_{\text{app}} = \frac{d_c \Delta P}{4l_c} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{32Q}{\pi d_c^3} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\tau_{\text{app}}}{\dot{\gamma}_{\text{app}}} \quad (3)$$

ΔP 是熔体通过毛细管口模时的总压力降, d_c 和 l_c 分别代表毛细管的直径和口模长度; Q 代表熔体的体积流动速率. 流动特性指数 n 和稠度指数 k 可通过以下幂律方程计算得出:

$$\tau_{\text{app}} = k \dot{\gamma}_{\text{app}}^n \quad (4)$$

通过定义 $\eta_{\text{app}} = \tau_{\text{app}}/\dot{\gamma}_{\text{app}}$, 可得出:

$$\eta_{\text{app}} = k \dot{\gamma}_{\text{app}}^{n-1} \quad (5)$$

公式(5)取对数后可写成如下:

$$\lg \eta_{\text{app}} = \lg k + (n-1) \lg \dot{\gamma}_{\text{app}} \quad (6)$$

根据幂律方程计算出熔体流动指数 n , 可将熔体简单分为 3 种类型, $n < 1$ 为假塑性流体; $n = 1$ 为牛顿流体; $n > 1$ 为不常见的膨胀性流体. 本实验中采用的是 Rheo-Tester 2000 毛细管流变仪,可采用双料筒(长口模和零口模)来进行 Bagley 校正和 Robinowitch 校正获得真实的压力降和剪切速率. 因为主旨是研究黏弹性对聚丙烯/

碳纳米管复合材料熔体挤出物形貌的影响,也就是说使用相同口模直径和长径比的毛细管流变仪进行挤出实验得到直观的挤出样条,比较其挤出物胀大比和表面光滑度,毛细管流变仪是否进行校正只影响挤出过程中真实黏度、入口压力降等参数,而对聚丙烯/碳纳米管复合材料熔体剪切应力及黏度变化的基本规律没有影响,对挤出样条的挤出胀大比和挤出物畸变程度没有明显影响,因此本论文直接以材料的表观剪切应力和表观剪切黏度参数的变化来评价不同熔体的黏弹性。

挤出样品从口模出来后在室温下自然冷却。由于样条不断被剪断,所以重力对挤出胀大的影响可以忽略。对挤出样品和参考标尺在同一焦距下进行拍照。对挤出样品进行切片,利用光学显微镜观察不同挤出条件下的截面照片,用 Image-J 软件测量挤出物截面尺寸。通常用挤出胀大比值来直观地来衡量聚合物挤出胀大程度。挤出胀大比可以用膨胀率(也称膨胀比) B 来表示:

$$B = d/d_e \tag{7}$$

其中 d 表示在出口处的挤出物直径, d_e 表示毛细管口模的直径。

2 结果与讨论

2.1 动态黏弹性表征

图 1 显示了 $iPP-1$ 和 $iPP-2$ 及其复合材料在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 复数黏度 $|\eta^*|$ 和储能模量 G' 随扫描频率的变化关系。从图中可看出, $iPP-2$ 的复数黏度 $|\eta^*|$ 在相同频率下比 $iPP-1$ 约高 1 个数量级;对于 $iPP-1$ 链,储能模量 G' 与频率在低频末端区表现出标度行为,即 $G' \propto \omega^2$;与 $iPP-1$ 相比, $iPP-2$ 在低频区 G' 较高,偏离上述标度关系,显示出更强的黏弹性; CNTs 质量分数为 5 wt% 的 2 种 iPP 基体复合材料的复数黏度 $|\eta^*|$ 与 iPP 的相比都有显著增加,呈现显著的剪切变稀行为,并且储能模量 G' 表现出在整个扫描频率范围内与频率基本无关的类固态凝胶行为,这在碳纳米管填充的聚合物复合材料中有过报道^[10, 12, 13], 这种类固态凝胶行为被广泛地认为是由于碳纳米管形成了相对稳定的逾渗网络结构。密炼后 $iPP-1$ 的黏度显著下降,不符合聚丙烯缠结体系黏度与分子量的关系,主要原因在于 $iPP-1$ 是独山子石化公司提供的初生态粉料,而 $iPP-2$ 则是 Aldrich 公司提供的粒料(造粒过程中加入了热稳定剂),这 2 种 iPP 通过密炼进行制样, $iPP-1$ 由于是初生态粉料,未

添加抗氧化剂,发生一定程度的热氧化降解,导致其黏度和模量的下降。而正是 2 种 iPP 及其复合材料体系表现出黏弹性的显著差异才为研究复合材料熔体挤出胀大特性的差别奠定了基础。

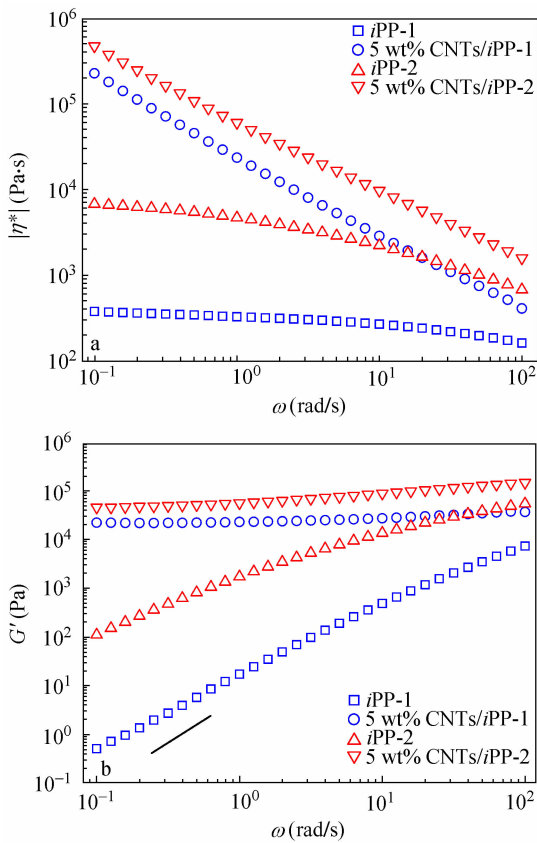


Fig. 1 Changes of (a) complex viscosity $|\eta^*|$ and (b) storage modulus G' as functions of frequency for $iPP-1$ and 5 wt% CNTs/ $iPP-1$ composite, and $iPP-2$ and 5 wt% CNTs/ $iPP-2$ composite, respectively

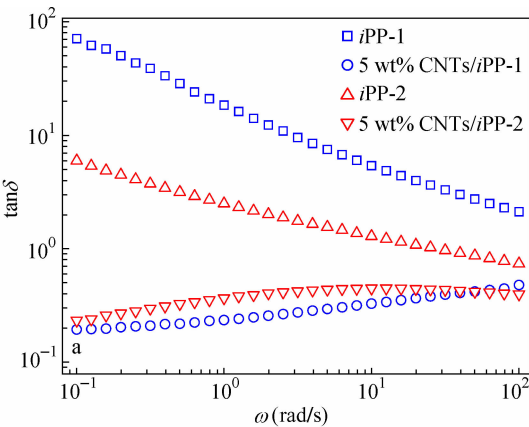
结合动态流变学数据,根据如下的 Fredholm 积分方程得到连续松弛时间谱 $H(\tau)$ ^[14]:

$$G' = G_e + \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \tag{8a}$$

$$G'' = \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \tag{8b}$$

公式 8(a) 中的 G_e 是体系的平衡模量,图 2 显示了 $iPP-1$ 和 $iPP-2$ 及其复合材料样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下损耗因子 $\tan\delta$ 及连续松弛谱 $H(\tau)$ 的变化情况。图 2(b) 中的连续松弛谱,是根据动态频率扫描实验中 G' 和 G'' 数据,采用 TA 公司 Trios 商业软件中提供的标准非线性回归算法计算得到,在计算过程中,时间范围根据实际测量范围向低频和高频各扩展一个数量级左右(根据 $0.1 \sim 100\text{ rad/s}$ 范围内的数据,可得到 $100 \sim 0.001\text{ s}$ 的松弛

时间范围). 可以看出, *i*PP-2 在整个扫描频率范围内损耗因子 $\tan\delta$ 显著小于 *i*PP-1, 进一步说明了 *i*PP-2 样品的黏弹性比 *i*PP-1 显著, 这与二者储能模量大小比较表明的结果一致; 而 2 种以 *i*PP 为基体的复合材料的损耗因子 $\tan\delta$ 在所有扫描频率范围内均远小于 1, 进一步证实了图 1 (b) 中储能模量变化所表明的类固态凝胶行为和互穿且稳定的碳纳米管网络结构的存在. 通过比较 2 种



*i*PP 的松弛时间谱可以看出 *i*PP-2 长链的松弛明显比 *i*PP-1 迟缓, 加入 CNTs 后, 复合材料的 $H(\tau)$ 出现平台, 说明复合材料的松弛时间更长, 这是因为 CNTs 在复合材料体系内所形成的网络结构显著地限制了 *i*PP 长链的运动, 从而具有较长的链段松弛时间^[15]. 这种 *i*PP 基体间黏弹性的显著差异和 CNT 网络结构的存在为进一步研究二者对复合材料熔体挤出胀大特性的影响奠定了基础.

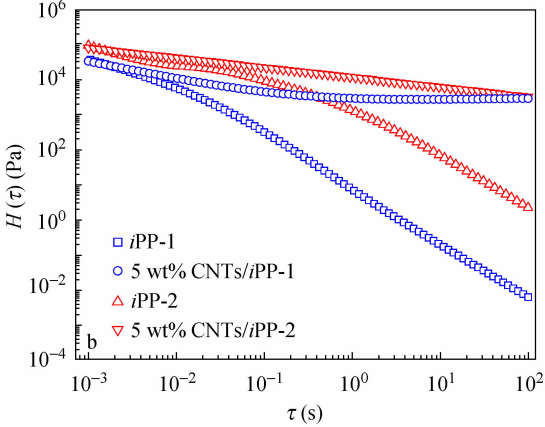


Fig. 2 Changes of (a) $\tan\delta$ as functions of frequency and (b) relaxation spectra $H(\tau)$ measured at 200 °C for *i*PP-1 and 5 wt% CNTs/*i*PP-1 composite, and *i*PP-2 and 5 wt% CNTs/*i*PP-2 composite, respectively

2.2 碳纳米管在基体中的分散形貌表征

碳纳米管在聚合物基体中是否分散均匀对复合材料的性能有着重要影响, 因此扫描电子显微镜被用来观察 CNTs 在 *i*PP 基体中的分散情况. 图 3 显示了以扫描电子显微镜所观测得到的 CNTs 在 2 种 *i*PP 基体中的分散情况. 左边电镜图片为二甲苯刻蚀后的断面形貌, 图片显示 CNTs 在 2 种 *i*PP 基体中均分散良好, 没有明显的大尺寸团聚体存在. 右边电镜图片为 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合溶液刻蚀后的断面形貌, 从图片中可看到清晰的 CNT 网络结构, 在 CNTs 分散良好的基础上, 进一步证实了加入质量分数为 5 wt% 的 CNTs 后, 复合材料中形成了稳定的 CNT 网络结构, 这为研究 CNT 网络结构对复合材料挤出特性的影响建立了基础.

2.3 聚丙烯及其复合材料的熔体挤出特性

2.3.1 熔体流动曲线特性

*i*PP-1 动态频率扫描结果显示其在 200 °C 下熔体黏度低 (约 10^2 数量级), 实验表明其在 200 °C 下毛细管挤出测试不稳定, 在 180 °C 时其熔体黏度和黏弹性都会有所提高. 根据 *i*PP-1 和 *i*PP-2 熔体自身的黏弹性, 需要选择了适当的毛细

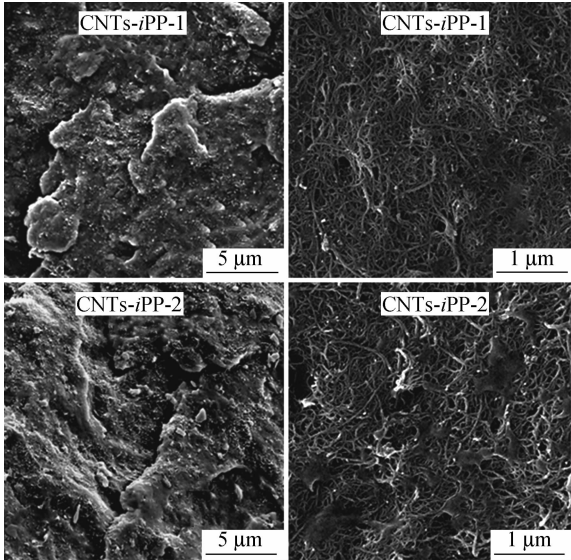


Fig. 3 SEM micrographs of etched cryo-fractured surfaces of CNTs/*i*PP composites at low magnification (etched by using xylene, left panel) and high magnification (etched by using $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ mixture, right panel), respectively
The concentration of CNTs in CNTs/*i*PP composites is 5 wt%.

管挤出测试温度, 对于 *i*PP-1 体系和 *i*PP-2 体系, 该挤出测试温度则分别为 180 °C 和 200 °C. 图 4 显示了 *i*PP 和 CNTs/*i*PP 复合材料熔体在毛细管

挤出过程中,表观剪切应力 τ_{app} 和表观剪切黏度 η_{app} 随表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{app}$ 的变化关系. 从图 4 中可以看出,在相同剪切速率下,两种复合材料的 τ_{app} 和 η_{app} 同各自 *i*PP 基体相比都有所提高,进一步说明复合材料的熔体强度提高,黏弹性更强,这是因为 CNTs 在体系内形成网络结构,且与 *i*PP 长链间有一定的相互作用^[16]. 在双对数坐标图中,表观剪切应力 τ_{app} 都随表观剪切速率 η_{app} 的增大而呈线性增大,表观剪切黏度 η_{app} 都随表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{app}$ 的增大而呈线性减小,结合幂律方程,通过线性回归拟合得出熔体流动特性指数 n 和稠度指

数 k ,结果见表 1. 线性相关系数 R_0 都在 0.99 以上,说明该线性拟合下所计算出的参数具有可靠性. 从表 1 中看出,所有熔体流动特性指数 n 都小于 1,表现出假塑性流体行为,即熔体在毛细管内流动时由于高剪切应力作用,分子链沿着剪切方向出现解缠结或取向效应^[17],因此表现出“剪切变稀”行为. CNT 网络结构和 CNT-*i*PP 链间的网络结构使得 *i*PP 链,CNTs 与 *i*PP 链之间的缠结作用更强,导致复合材料受到高剪切作用时 n 减小,“剪切变稀”行为更加显著.

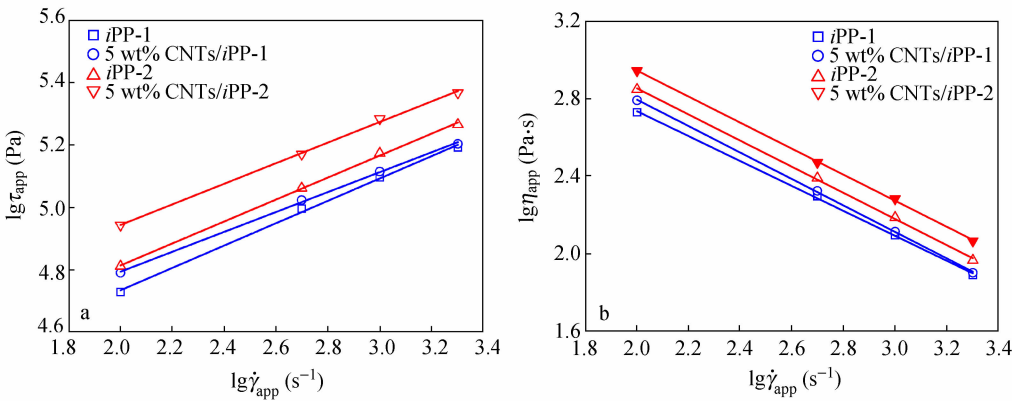


Fig. 4 Changes of (a) apparent shear stress and (b) apparent shear viscosity with apparent shear rate for *i*PP and 5 wt% CNTs/*i*PP composites at the molten state

Table 1 The values of k and n for *i*PP and CNTs/*i*PP composites at the molten state

Materials	k (kPa·s)	n	R_0
<i>i</i> PP-1	10.4	0.36	0.9971
5 wt% CNTs/ <i>i</i> PP-1	14.3	0.32	0.9987
<i>i</i> PP-2	12.9	0.35	0.9986
5 wt% CNTs/ <i>i</i> PP-2	19.2	0.33	0.9978

2.3.2 熔体挤出流动稳定性

图 5 显示了 *i*PP-1 和 *i*PP-2 及其复合材料熔体在不同剪切速率下挤出物的外观形貌. 从图 5 看出,*i*PP-1 和 *i*PP-2 在较低剪切速率 ($< 500 \text{ s}^{-1}$) 下挤出物均表面光滑,可以实现稳定挤出;当剪切速率或应力超过一个临界值时,熔体产生强烈的应力集中效应,导致流动不稳定,挤出物表面开始出现螺旋状畸变现象^[18, 19];螺旋状畸变现象随着剪切速率的增大而变得更加显著;相对而言,尽管 *i*PP-2 是在 200 °C 下挤出,熔体强度会比 180 °C 有所下降,但其在 200 °C 下高剪切速率时挤出物螺旋状畸变程度比 *i*PP-1 在 180 °C 的条件下还要严重,这与 *i*PP-2 熔体具有更强的黏弹性有关^[3, 4];当加入质量分数为 5 wt% 的大长径比的

CNTs 后,以 2 种 *i*PP 为基体的复合材料熔体在所有剪切速率下均能稳定挤出,挤出物表面较光滑,无明显的螺旋状畸变现象. 由此可见,大长径比的 CNTs 能显著地改善复合材料熔体挤出物的螺旋状畸变. 已有文献报道^[10],小长径比的 CNT 网络结构能使 CNTs/*i*PP 复合材料熔体螺旋状畸变程度减弱,但不会使扭折状畸变现象完全消除. 聚合物熔体在高剪切速率下发生熔体破裂的原因主要有两个方面,首先是熔体在口模入口区内形成的局部应力超过其承受能力;其次是熔体在口模内壁流动时熔体在模壁附近“时滑时黏”,导致挤出物发生畸变. 动态频率扫描和 SEM 结果已经表明,大长径比质量分数为 5 wt% 的 CNTs 在复合材料体系内形成了互相贯穿的稳定网络结构. 稳定的 CNT 网络结构在体系中可以起到很好地转移 *i*PP 长链形变产生的局部应力作用,使熔体内应力分布均匀^[10, 16];同时,碳纳米管与聚合物基体间的强烈网络缠结作用显著提高了复合材料熔体的黏度,导致熔体流动过程中阻力增大,熔体流动稳定性提高,不易出现壁滑现象^[20]. 这两方

面综合作用是大长径比的 CNTs/*i*PP 复合材料熔体破裂现象得以减弱或消除的根本原因.

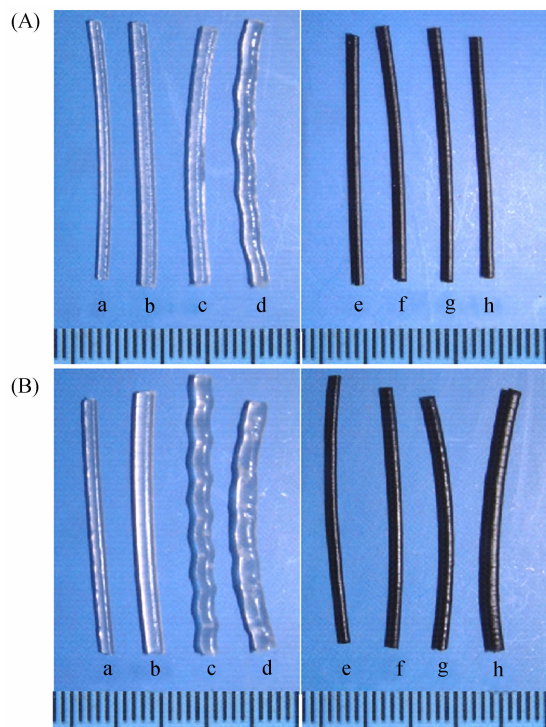


Fig. 5 Photos of extrudates for (A) *i*PP-1 (left image) and 5 wt% CNTs/*i*PP-1 composite (right image) melts extruded at 180 °C and (B) *i*PP-2 (left image) and 5 wt% CNTs/*i*PP-2 composite (right image) melts extruded at 200 °C under different shear rates: (a, e) at 100 s⁻¹, (b, f) at 500 s⁻¹, (c, g) at 1000 s⁻¹ and (d, h) at 2000 s⁻¹

2.3.3 熔体挤出胀大行为

图 6 显示了不同材料挤出胀大比 B 随表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{app}$ 的变化情况. 图 7 显示了不同熔体分别在 100 s⁻¹ 和 500 s⁻¹ 剪切速率下的挤出物截面. 可以看出, *i*PP-1 和 *i*PP-2 熔体挤出胀大比均随剪切速率的增大而显著增大, *i*PP-2 熔体由于黏弹性更强, 其挤出物挤出胀大程度更明显. 特别有意义的发现在于以这 2 种 *i*PP 为基体的碳纳米管复合材料在 100 s⁻¹ 和 500 s⁻¹ 剪切速率下均无明显的挤出胀大现象, 甚至出现挤出收缩现象 (即挤出物尺寸小于口模直径), 这种特殊挤出收缩甚至低于口模直径的现象在聚合物及其复合材料体系内还很少被报道.

图 8 显示了不同复合材料熔体分别在 1000 s⁻¹ 和 2000 s⁻¹ 剪切速率下的挤出物截面. 进一步可以看出, 5 wt% CNTs/*i*PP-2 复合材料在较高剪切速率下表现出与 *i*PP-2 类似的挤出胀大行为, 挤出胀大程度随剪切速率增大而增加; 然而 5

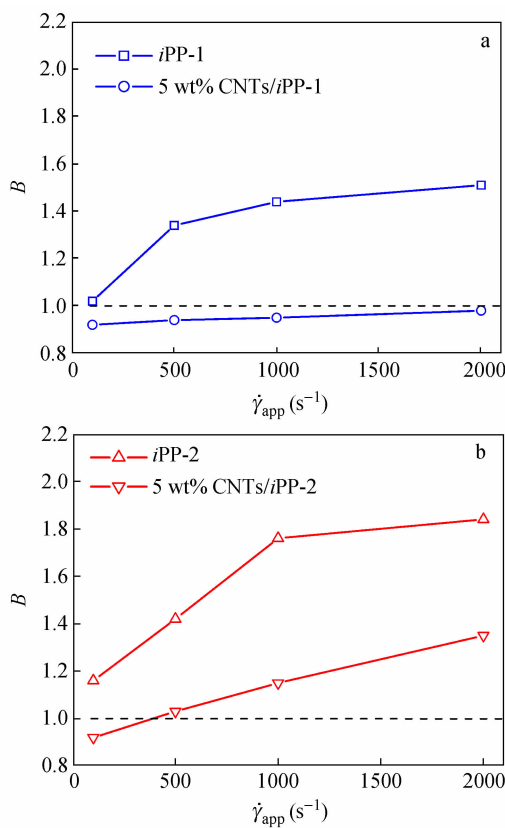


Fig. 6 Changes of die swell ratio of extrudates with different shear rate for (a) *i*PP-1 and 5 wt% CNTs/*i*PP-1 composite, and (b) *i*PP-2 and 5 wt% CNTs/*i*PP-2 composite

wt% CNTs/*i*PP-1 复合材料在较高剪切速率下仍然能够保持挤出收缩特性. 这二者之间的显著差异主要是由于 2 种 *i*PP 基体具有不同的黏弹性所导致的.

聚合物熔体进入口模后, 通常认为有两种因素可导致挤出胀大现象, 其一为口模入口处流线收敛, 在流动方向产生速度梯度, 导致聚合物熔体处于拉力下, 产生拉伸弹性形变, 如果弹性形变在经过口模的时间内尚未完全松弛, 到出口处则需要回复; 其二在口模内流动时由于剪切应力和法向应力差所产生的剪切弹性形变在出口后需要回复. 当口模较长时, 熔体在口模入口处产生的弹性形变能够有更多时间得以松弛, 出口模时残留较少的弹性能, 挤出胀大效应会有所减弱^[21, 22]. 在相同的口模条件下, 聚合物黏弹性越强, 熔体在口模内流动时储存弹性形变越多, 出口模后的挤出胀大行为越显著.

常见的聚合物熔体在高剪切速率流场中, 由于聚合物分子链沿着流动方向拉伸或取向, 储存

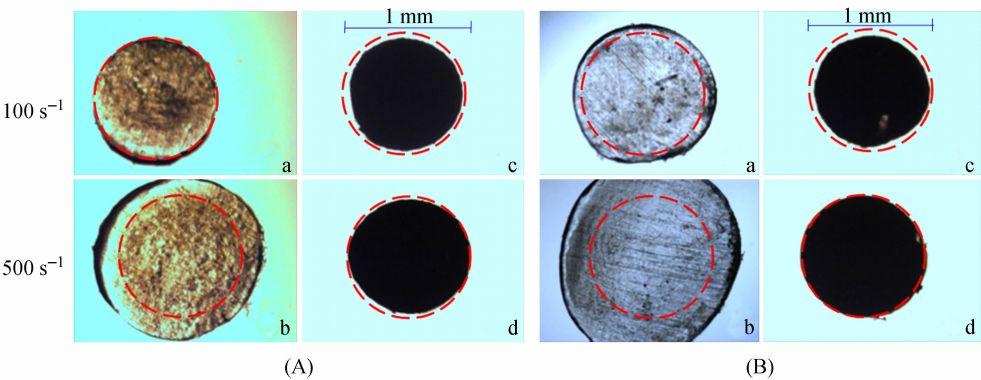


Fig. 7 Representative cross sections of extrudates; (A) iPP-1 (a, b) and 5 wt% CNTs/iPP-1 composite (c, d) melt extruded at 180 °C; and (B) iPP-2 (a, b) and 5 wt% CNTs/iPP-2 composite (c, d) melt extruded at 200 °C. The shear rates of extrudates are (a, c) 100 s^{-1} and (b, d) 500 s^{-1} . The dashed lines marked in the cross sections indicate the die diameter of 1 mm.

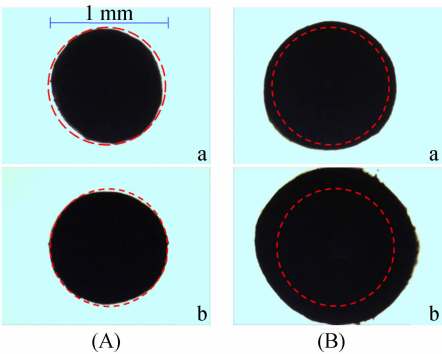


Fig. 8 Representative cross sections of extrudates for (A) 5 wt% CNTs/iPP-1 composite and (B) 5 wt% CNTs/iPP-2 composite melts at different shear rates of 1000 s^{-1} (a) and 2000 s^{-1} (b). The dashed lines marked in the cross sections indicate the die diameter of 1 mm.

物长链的拉伸形变,但当碳管网络结构强度太弱或者聚合物黏弹性太强则导致碳管网络结构难以抑制聚合物链网络的拉伸形变和弹性回复,熔体仍然会表现出挤出胀大现象,这也就是以 iPP-2 为基体的碳纳米管复合材料在较高的剪切速率下仍然表现出挤出胀大特性的主要原因。

3 结论

本文以 2 种不同的 iPP 及其 CNTs/iPP 复合材料为研究对象,结合动态频率扫描法和毛细管挤出实验研究了 iPP 黏弹性和 CNT 网络结构对聚合物熔体挤出特性的影响. 动态频率扫描实验结果表明,大长径比、高质量分数 CNTs 的加入显著提高了熔体黏弹性,CNTs 在 iPP 基体内形成稳定的网络结构. 通过分析熔体挤出物特性,发现黏弹性更显著的 iPP-2 在相同的剪切速率下螺旋畸变和挤出胀大程度更强. 虽然 2 种 CNTs/iPP 复合材料熔体的黏度和剪切应力同 iPP 相比较都有所增大,但是由于 CNT 网络在体系内的应力转移和减弱壁滑等作用,2 种熔体都未出现明显的螺旋畸变现象. 大长径比 CNT 网络结构的存在导致 2 种 CNTs/iPP 复合材料挤出胀大程度同 iPP 基体相比都显著减弱,而其中以黏弹性较弱的 iPP-1 为基体的复合材料在所有测试的剪切速率下均表现出奇特的挤出收缩特性。

了一定的弹性能(法向应力差的大小是衡量其弹性能的参数),储存的弹性形变回复使得熔体表现出挤出胀大行为^[8,23]. 理论模拟计算^[24~26]表明纤维或球状粒子悬浮液体系中由于纤维或粒子自身在高剪切速率下的取向或者形变会产生大的负法向应力差,在这些理论模拟基础上,可以认为碳纳米管和其网络结构在高剪切速率下的形变行为会形成大的负法向应力差^[8,10],可抵消聚合物长链形变产生的正法向应力差,从而复合材料熔体表现出挤出胀大程度明显减弱乃至出现挤出收缩现象^[27, 28]. 碳纳米管网络的存在可以减弱聚合

REFERENCES

- 1 Ramamurthy A V. J Rheol, 1986, 30(2) : 337 ~ 357
- 2 Kazatchkov I B, Hatzikiriakos S G, Stewart C W. Polym Eng Sci, 1995, 35(23) : 1864 ~ 1871
- 3 Baik J J, Tzoganakis C. Polym Eng Sci, 1998, 38(2) : 274 ~ 281
- 4 Tao Z H, Huang J C. Polymer, 2003, 44(3) : 719 ~ 727
- 5 Potschke P, Bhattacharyya A R, Janke A. Polymer, 2003, 44(26) : 8061 ~ 8069
- 6 Sreekumar T V, Liu T, Min B G, Guo H, Kumar S, Hauge R H, Smalley R E. Adv Mater, 2004, 16(1) : 58 ~ 61
- 7 Vega J F, Martinez-Salazar J, Trujillo M, Arnal M L, Muller A J, Bredeau S, Dubois P. Macromolecules, 2009, 42(13) : 4719 ~ 4727
- 8 Kharchenko S B, Douglas J F, Obrzut J, Grulke E A, Migler K B. Nat Mater, 2004, 3(8) : 564 ~ 568
- 9 Rahmatpour A, Aalaie J. J Macromol Sci B, 2008, 47(5) : 929 ~ 941
- 10 Xu D H, Wang Z G, Douglas J F. Macromolecules, 2008, 41(3) : 815 ~ 825
- 11 Bagley E B. J Appl Phys, 1957, 28(5) : 624 ~ 627
- 12 Li W L, Zhang Y Q, Yang J J, Zhang J, Niu Y H, Wang Z G. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(12) : 6468 ~ 6478
- 13 Xu Z H, Zhang Y Q, Wang Z G, Sun N, Li H. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(12) : 4858 ~ 4864
- 14 Zhang X H, Yang H M, Song Y H, Zheng Q. Polymer, 2012, 53(14) : 3035 ~ 3042
- 15 Du F M, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. Macromolecules, 2004, 37(24) : 9048 ~ 9055
- 16 Basuli U, Chaki T K, Chattopadhyay S. Polym Advan Technol, 2012, 23(1) : 65 ~ 76
- 17 Liang J Z, Zhou L, Tang C Y, Tsui C P, Li F J. Polym Test, 2012, 31(1) : 149 ~ 154
- 18 Bartos O. J Appl Phys, 1964, 35(9) : 2767 ~ 2775
- 19 Ballenge T, White J L. J Appl Polym Sci, 1971, 15(8) : 1949 ~ 1962
- 20 Liang J Z. Macromol Mater Eng, 2001, 286(11) : 714 ~ 718
- 21 Liang J Z. Polym Test, 2002, 21(1) : 69 ~ 74
- 22 Liang J Z. Polym Test, 2008, 27(8) : 936 ~ 940
- 23 Chiu W Y, Hsueh T C. J Appl Polym Sci, 1986, 32(4) : 4663 ~ 4678
- 24 Zarraga I E, Hill D A, Leighton D T. J Rheol, 2000, 44(3) : 671 ~ 671
- 25 Kolli V G, Pollauf E J, Gadala-Maria F. J Rheol, 2002, 46(1) : 321 ~ 334
- 26 Becker L E, Shelley M J. Phys Rev Lett, 2001, 87(19) : 198301-1 ~ 198301-4
- 27 Aral B K, Kalyon D M. J Rheol, 1997, 41(3) : 599 ~ 620
- 28 Jerman R E, Baird D G. J Rheol, 1981, 25(2) : 275 ~ 292

STUDIES ON INFLUENCES OF VISCOELASTIC PROPERTIES ON MELT EXTRUSION OF CARBON NANOTUBES-FILLED ISOTACTIC POLYPROPYLENE COMPOSITES

Jing-jing Yang¹, Hua-gao Fang¹, Ya-qiong Zhang¹, Wen-tao Shi², Peng Chen², Zhi-gang Wang¹

(¹ CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract Studies on viscoelastic properties of two types of isotactic polypropylene (*i*PP-1 and *i*PP-2) and their composites filled with carbon nanotubes (CNTs) (CNTs/*i*PP composites) were carried out by using rheometer. The influences of viscoelastic properties on the melt extrusion behaviors of *i*PPs and CNTs/*i*PP composites were further investigated by using capillary rheometer. The rheological results demonstrate that at 200 °C the viscosity and storage modulus G' for *i*PP-1 are obviously lower than that for *i*PP-2. The appearance of frequency-independent plateau of G' at low frequencies and solid-like elastic behaviors for the CNTs/*i*PP composites containing CNT mass fraction of 5 wt% indicate the formation of entangled CNT networks in the composites. Both *i*PPs and CNTs/*i*PP composites exhibit prominent shear-thinning behaviors and the composites exhibit relatively higher viscosities and shear stresses than their *i*PP counterparts. The extrudate distortion and die swell for CNTs/*i*PP composite melts decrease compared with *i*PPs due to the formation of CNT networks in the composites. Although the die swell can still be observed at the high applied shear rates for the CNTs/*i*PP composite with the relatively high viscoelastic *i*PP-2 as the matrix, an appreciable phenomenon of “die shrinkage” rather than the common “die swell” at the low applied shear rates is observed for this CNTs/*i*PP composite. More interesting, the particular “die shrinkage” phenomenon is observed at all the applied shear rates for the CNTs/*i*PP composite with the relatively low viscoelastic *i*PP-1 as the matrix. The above results can be explained by that the CNT networks in the composites under shear might be able to restrict the deformation and elastic relaxation of *i*PP chains, which have the relatively low viscoelastic properties.

Keywords Polypropylene, Carbon nanotubes, Networks, Rheology, Die shrinkage