

HDPE/EVA/CB 体系流变学性质及其辐照响应

陈西良 张 聪 付海英 宋玉峰 刘 崎 杨小敏 朱智勇

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用高级流变扩展系统(ARES)研究了碳黑(CB)填充的高密度聚乙烯—乙烯和醋酸乙烯共聚物(HDPE/EVA)体系的流变学行为。研究发现在高填充份数时低频区出现似固体的“第二平台”、损耗因子峰以及强剪切变稀行为,这些现象的出现均与CB颗粒之间以及颗粒和高分子链之间的相互作用所形成的网络结构有关。通过粘度随碳黑含量的变化可以看出,当填充碳黑的量达到20 phr时体系即出现所谓的“流变逾渗”结构。体系在辐照之后流变学行为与辐照前相比发生了很大的变化:在低频区的损耗因子峰消失,储能模量(G')对频率的依赖关系减小,显示辐照对聚合物分子产生交联作用。而高剂量下模量的微小回复估计与聚合物分子的部分降解有关。

关键词 HDPE/EVA/CB 复合材料, 流变, γ -辐照

中图分类号 TB33, O37, O631.3⁺⁴

导电高分子复合材料具有质量轻、造价低、易加工、耐腐蚀等优点及优良的电学光学性质^[1],在抗静电、自控温加热、过流保护、电磁屏蔽、化学气相传感器等方面有着广泛的应用。碳黑(CB)填充的高密度聚乙烯(HDPE)是较早被认识的具有正温度系数效应的导电复合材料^[2],但是HDPE/CB导电体系中非极性的HDPE链与碳黑界面的结合较差,且碳黑容易团聚,分散不理想^[3]。Stephen等^[4]通过共混HDPE、乙烯和醋酸乙烯共聚物(EVA)和CB制备出了具有双重逾渗效果的复合导电体系,它的逾渗阈值比CB单独填充的HDPE或EVA都要低得多。孙扶等^[3]利用Sumita理论并结合SEM测量对该体系中碳黑的分布做了分析。

由于碳黑填充的复合体系在结构上的多样性,使得其导电性质具有很大的不确定性^[5],所以深入研究该复合体系的结构至关重要。流变学是研究填充体系形态结构的有效方法,利用流变测量可以在比较宽的温度和频率范围内获得体系分散状态、结构方面的重要信息。动态流变学测试是在周期性应力或应变条件下的振荡剪切流变测试方法,由于所施加的应变小,在测试中对体系的结构影响较小。聚合物的粘弹行为对结构的变化很敏感,因此通过流变测试能够反应填料粒子在聚合物中的分布情况^[6]。大量的研究发现,颗粒填充的聚合物熔体通常会表现出与基质聚合物材料不同的流变学行为,例

如模量升高、频率的依赖性改变、以及高浓度填充时的屈服行为等,这些行为同时还受聚合物分子量、分子量分布、填料的种类、结构、表面能、温度等因素的影响^[7]。本文通过对CB填充的HDPE/EVA体系的流变行为进行测量,研究了该复合体系性能随碳黑含量的变化关系,同时探讨了 γ -辐照对复合材料性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

PE7000F(日本三井):薄膜级, MFI = 0.05g/10min, 密度: 0.956 g/cm³, 熔点: 131°C。乙炔碳黑: 焦作鑫达化工有限公司。EVA: 韩国现代, VA含量 0.28。抗氧剂: 山东临沂市三丰化工有限公司。

1.2 实验方法

将干燥过的高密度聚乙烯、EVA和碳黑与抗氧剂混合均匀,其中HDPE和EVA的质量比固定为70:30,抗氧剂含量2 phr(phr:每100克树脂中的质量份数),碳黑的含量分别为:10、20、30、40、50 phr。160°C下将混合料在Haake密炼机中混炼15 min,挤出的样品在室温下自然冷却,之后在平板硫化机上模压5 min,模压温度和压力分别为

中国科学院上海应用物理研究所《人才引进项目》(90120432)资助

第一作者: 陈西良, 男, 1981年出生, 2004年毕业于曲阜师范大学化学系, 目前为中国科学院上海应用物理研究所攻读博士生, 从事高分子材料辐射研发

通讯作者: 朱智勇

收稿日期: 2007-01-16, 修回日期: 2007-01-24

160°C 和 18 MPa。样品分别压成厚度为 1 mm、2 mm 左右, 压好的样品自然冷却至室温。部分 1 mm 样品在钴源中辐照。辐照前通氮气 10 min。辐照剂量分别为 20、40、60、80、100 kGy, 剂量率为 0.9 kGy/h。称取少量辐照后的样品在二甲苯溶液中回流 48 h, 烘干后称量, 计算其凝胶含量。流变学行为测试采用高级流变扩展系统 (ARES)。用 25 mm 平行板夹具, 应变为 1%, 在 180°C 进行动态频率扫描。测试前样品保温 10 min。

2 结果和讨论

2.1 辐照前样品的流变行为

从图 1 可以看出, 复合体系的弹性模量随频率的增加而增大, 并在碳黑含量足够高时在低频区出现平台, 即所谓的“第二平台”^[8]。郑强等^[8, 9]指出, 在低频区出现“第二平台”预示着材料微观相形态或相结构发生了改变。由于低频区的粘弹行为反映的是高分子长链甚至整个大分子链的运动^[10], 因此似固行为的出现说明大分子的长时运动受到限制, 这种限制来源于填料粒子所形成的三维网络结构^[11-13]。一般来说, 填料粒子对弹性模量的贡献可以视为三种效应之和^[14], 即水力效应、粘弹效应和粒子之间相互连接构成的网络效应, 总的弹性模量应是这三种效应的贡献之和。水力效应与填料的几何形状、填料和聚合物分子之间的相互作用相关, 粘弹效应则与聚合物母体自身的粘弹行为相关。由此可见, “第二平台”的出现说明此时复合体系中网络效应远大于水力效应和聚合物母体的粘弹效应之和。由于高频区反映的是局部高分子链段的相对运动, 因此其受碳黑颗粒网络的影响较小。但在填料浓度很高时, 局部的高分子链段运动也会受阻。如

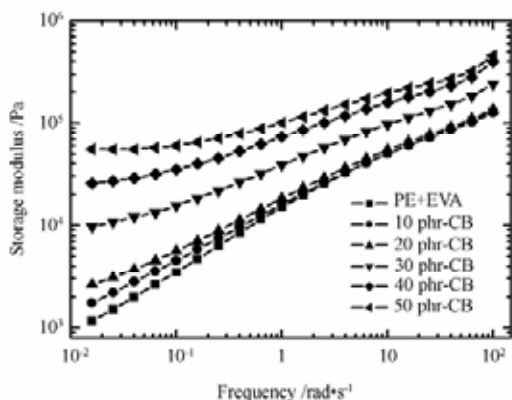


图 1 不同填充浓度时 HDPE/EVA/CB 复合体系的弹性模量随剪切频率的变化

Fig.1 Storage modulus as a function of shear frequency for HDPE/EVA/CB composites loaded with different amount of carbon black

图 2 所示, 高含量填充体系的损耗模量在高频区有随频率的增加而增大的现象, 这表明此时复合体系局部分子链段的运动已受到影响。

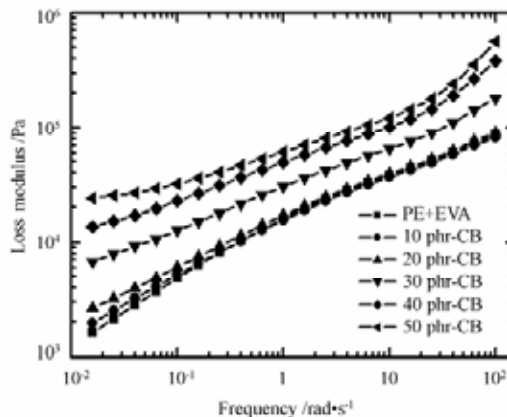


图 2 不同的填充浓度时 HDPE/EVA/CB 复合体系的损耗模量随剪切频率的变化

Fig.2 Loss modulus as a function of shear frequency for HDPE/EVA/CB composites loaded with different amount of carbon black

粒子之间三维网络结构的形成也可以通过损耗因子随频率的变化反映出来^[13]。如图 3 所示, 在添加碳黑之后, 损耗因子明显减小, 在低频区出现一损耗因子峰, 该峰随碳黑含量的增加逐渐趋于平坦, 其峰值逐渐向高频方向移动。损耗因子出现峰值是碳黑粒子构成的网络在外加力场下被破坏然后重新形成的结果, 因此损耗因子出现峰表明在聚合物内部存在由颗粒相互作用构成的网络结构^[13]。损耗因子降低, 填充体系的相对耗散能量降低, 意味着复合体系由似液行为向似固行为转变, 其微观表现是聚合物分子链的弛豫过程被抑制^[8]。在高频区, 当填充含量不高时 (<20 phr), 填充体系的损耗因子和纯聚乙烯的相比基本接近; 但当填充含量比较高时, 损耗因子会随碳黑含量的增加而增大, 并出现一个损耗峰, 说明此时填料粒子构成的网络对局部高分子链段的弛豫过程也开始产生影响。

纯聚乙烯粘度随频率的增加迅速减小 (图 4), 表现出典型的剪切变稀行为。碳黑的加入使体系的粘度有所提高, 低频区增加的幅度较大, 使高填充含量样品的粘度表现出更强的剪切变稀行为。填充聚合物中, 网络结构的生成有两种方式^[15], 其一是填料粒子间的直接接触, 其二是吸附到填料粒子上的分子链的相互重叠和缠结。CB 表面化学活性高, 表面易吸附聚合物分子而形成聚合物壳, 这些吸附的聚合物分子与基体分子缠结, 从而使体系的粘度增大。由于 CB 的表面吸附是强物理吸附, 易受外场影响, 因而在低频区域出现更强的剪切变稀行为^[16]。

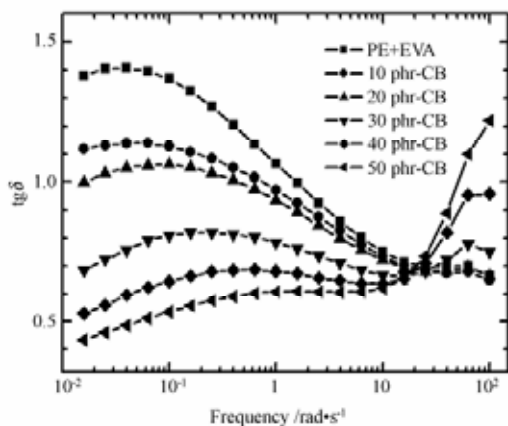


图 3 不同填充浓度下 HDPE/EVA/CB 复合体系损耗因子随剪切频率的变化

Fig.3 Loss factor as a function of shear frequency for HDPE/EVA/CB composites loaded with different amount of carbon black

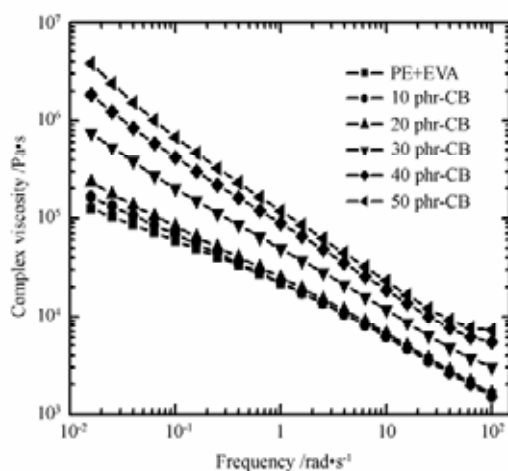


图 4 不同的填充浓度下 HDPE/EVA/CB 的粘度随剪切频率的变化

Fig.4 Complex viscosity as a function of shear frequency for HDPE/CB composites loaded with different amount of carbon black

取不同频率下体系的粘度对碳黑含量作图 (图 5) 可以看出, 在碳黑含量比较低时, 随碳黑浓度的增加, 粘度的变化较小, 尤其是在频率较高的情况下更是如此。当碳黑浓度超过 20 phr (相当于质量分数 16.4%) 时, 粘度随碳黑浓度变化的速率显著增加, 预示在该填充浓度附近体系开始形成流变逾渗结构^[17], 即在该填料浓度以上, 由填料粒子构成的网络已经形成并开始严重抑制复合体系分子的弛豫过程。该值与 Hindermann-Bischoff 等^[18]报道的结果 (~18%) 相近。

2.2 辐照后样品的流变行为

辐照之后, 体系的流变行为发生了很大的变化。具体表现为随辐照剂量的增加, 低频区的模量增

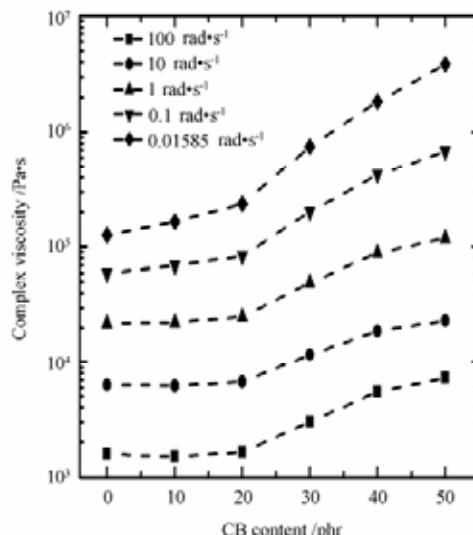


图 5 不同的剪切频率下 HDPE/EVA/CB 复合体系的粘度随碳黑含量的变化

Fig.5 Complex viscosity of HDPE/EVA/CB composites as a function of CB content at various shear frequencies

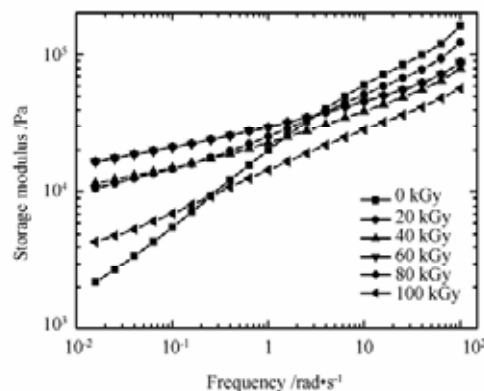


图 6 填充 10phr 碳黑的 HDPE/EVA/CB 复合体系辐照后弹性模量随剪切频率的变化

Fig.6 Storage modulus of HDPE/CB composite with CB content of 10phr after irradiation with γ -rays to various doses

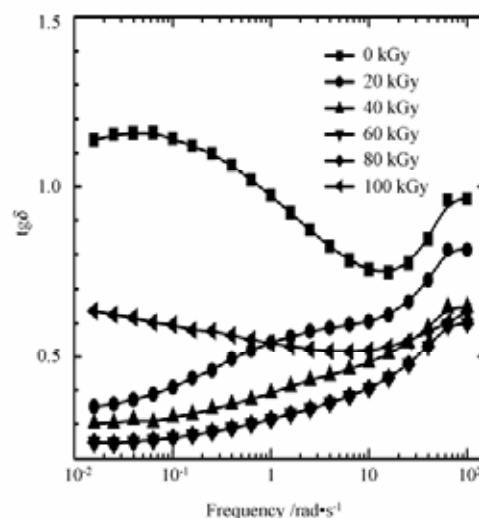


图 7 填充 10phr 碳黑的 HDPE/EVA/CB 复合体系辐照后损耗因子随剪切频率的变化

Fig.7 Loss factor of HDPE/EVA/CB composite with CB content of 10phr after irradiation with γ -rays to various doses

大、高频区模量减小、损耗因子显著减小以及在低频区的损耗因子峰消失等。当剂量很高时,还会出现一些反常现象。图 6 和图 7 分别给出了 10 phr 碳黑填充体系的储能模量和损耗因子随辐照剂量的变化情况。

高密度聚乙烯属于辐照交联型聚合物,而 EVA 作为辐照引发剂将促进聚合物分子三维网络结构的形成从而极大地改变体系的流变行为。由于 10 phr 的填充量在流变逾渗阈值以下,其对复合体系流变性能的影响有限,因此辐照后材料性能的变化主要体现了基体聚合物材料对辐照的响应,如辐照剂量从 20 kGy 增加到 80 kGy 时,复合体系低频区的弹性模量显著提高(图 6),而高频区模量则略有降低,同时损耗因子显著减小(图 7),这些现象都与聚乙烯分子的辐射交联相联系,显示辐照后样品的似固性增强。高填充量(25 phr)的复合体系其辐射响应与上述结果非常相近,不同之处在于高频区的弹性模量随辐照剂量的变化很小,反映了高填充条件下碳黑颗粒形成的网络对体系性能的影响占主导地位。当剂量高达 100 kGy 时,复合体系的弹性模量不升反降,同时在低频区的损耗因子有较大的回复。这一现象可能说明体系在大剂量辐射的作用下发生了一定程度的降解,对凝胶含量的测定证实了这一推测(表 1)。

表 1 凝胶测量结果

Table 1 Test result of the gel content (mass fraction)

Irradiation dose /kGy	Gel content /%
20	2
40	8
60	53
80	23
100	17

3 结论

(1) 在 HDPE/EVA 体系中添加碳黑使体系的流变学行为发生了很大的变化,其弹性模量、损耗模量和粘度有显著的提高,损耗因子减小,体系呈现强剪切变稀行为。

(2) 碳黑颗粒形成的网络结构是体系在低频区出现弹性模量“第二平台”以及损耗因子出现峰值的原因;高填充条件下在高频区出现损耗因子峰的现象说明,此时碳黑颗粒形成的网络不仅影响大分子的长程弛豫过程,而且对聚合物分子的局部运动也产生了作用。

(3) 低剂量下辐照对聚合物的交联作用使体系的模量迅速增加、流变性能对频率的依赖性降低、

损耗因子的峰值消失,当剂量达 100 kGy 时体系流变行为发生反常变化,通过凝胶含量的测定证实体系发生了降解。

参考文献

- 1 Taya M, Kim W J, Ono K. *Mech Mater*, 1998, **28**(1—4): 53—59
- 2 Kolher F. *US Patent*, 1966: 3, 243, 753
- 3 孙扶, 徐闻, 刘鹏波. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(2): 287—291
SUN Fu, XU Wen, LIU Pengbo. *Polym Mater Sci Eng*, 2005, **21**(2): 287—291
- 4 Foulger S H. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Atlanta, GA, USA, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (Cat. No.98CH36257), 1998, **1**: 282—287
- 5 Zhang J F, Yi X S. *J Appl Polym Sci*, 2002, **86**(14): 3527—3531
- 6 徐鸿升, 李忠明, 杨鸣波. *高分子材料科学与工程*, 2004, **20**(6): 24—28
XU Hongsheng, LI Zhongming, YANG Mingbo. *Polym Mater Sci Eng*, 2004, **20**(6): 24—28
- 7 Joshi P G, Leonov A I. *Rheol Acta*, 2001, **40**(4): 350—365
- 8 ZHENG Qiang, CAO Yanxia, DU Miao. *Chin J Polym Sci (in China)*, 2004, **22**(4): 363—367
- 9 郑强, 杨碧波, 吴刚, 等. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(9): 1483—1490
ZHENG Qiang., YANG Bibo, WU Gang, *et al.* *Chem J Chin U*, 1999, **20**(9): 1483—1490
- 10 Rohn C L. *Analytical polymer rheology*. London: Chapman & Hall, 1993
- 11 Thongruang W, Spontak R J, Balik C M. *Polymer*, 2002, **43**(13): 3717—3725
- 12 Dong Q, Zheng Q, Du M, *et al.* *J Soc Rheo (Japan)*, 2004, **32**(5): 271—276
- 13 Wu G, Asai S, Sumita M, *et al.* *Collid Polym Sci*, 2000, **278**(3): 220—228
- 14 Medalia A I. *Rubber Chem Technol*, 1978, **51**: 437
- 15 Rothon R. *Particulate-filled polymer composites*, London: Addison Wesley Longman, 1995: 273—277
- 16 董琦琼, 郑强, 杜森. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(9): 1761—1764
DONG Qiqiong, ZHENG Qiang, DU Miao. *Chem J Chin U*, 2005, **26**(9): 1761—1764

- 17 Seo M K, Park S J. Chem Phys Lett, 2004, **395**(1—3): 44—48
- 18 Bischoff M H, Dolle F E. Carbon, 2001, **39**(3): 375—382

Rheological properties of HDPE/EVA/CB system and its response to radiation

CHEN Xiliang ZHANG Cong FU Haiying SONG Yufeng LIU Qi YANG Xiaomin ZHU Zhiyong

(Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The rheological property of HDPE/EVA system filled with carbon black (CB) is studied with Advanced Rheology Expand System (ARES). It is found that the appearance of the solid-like “second plateau” and the peak of loss factor in the low frequency region as well as the strong shear thinning effect are all related to the network formed by the interactions between particles and particles/polymer chains. The accelerated increase of complex viscosity with increasing of filler loading above 20 phr indicates that a rheological percolation structure of the filler has formed. Irradiation with gamma-ray affects the rheological behavior of the system greatly, i.e., the peak of loss factor disappears and the dependence of the G' on frequency becomes smaller, indicating cross-linking of the polymer molecules. At dose of 100 kGy an abnormal behavior is observed which can be partly attributed to the degradation of polymers.

Key words HDPE/EVA/CB composite, Rheology, γ -irradiation

CLC TB33, O37, O631.3⁺4