

流变-导电同步测试法研究炭黑填充高密度聚乙烯的 等温结晶行为*

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 采用流变-导电同步测试法,研究炭黑(CB)填充高密度聚乙烯(HDPE)在 124.3 ~ 125.3 °C 范围的等温结晶行为,发现应变、频率与预降温速率均显著影响等温结晶过程中动态流变与导电行为. 动态储能模量(G')与电阻均在结晶过程中发生显著变化. 其中,CB 粒子在熔体中发生扩散,造成原有逾渗网络结构破坏,导致复合体系电阻在结晶诱导期内增大. 随结晶度增加, G' 在结晶诱导期附近开始显著增大,其临界时间对应 1% ~ 2% 相对结晶度;同时,CB 粒子在无定形区相互聚集而形成渗流网络结构,使得复合体系电阻显著降低. 电阻的变化被认为与 CB 粒子在熔体中的迁移以及在 HDPE 晶体生长过程中的聚集行为有关,且比依时性动态流变行为更敏感.

关键词 流变-导电同步测试, 高密度聚乙烯, 炭黑, 复合体系, 等温结晶

线性动态流变测试不影响或破坏材料结构^[1],是判断高分子材料液-固转变点的有效手段^[2,3]. Carrot 等^[4]采用动态流变方法,研究高密度聚乙烯(HDPE)的等温结晶行为,揭示了因体积收缩而产生的法向应力. Mucha 等^[5,6]发现,其结晶度超过 8.4% 时,HDPE 呈现屈服特性. 炭黑(CB)被广泛应用于填充 HDPE,且具有重要的工程应用价值. 在 HDPE 结晶过程中,CB 粒子在无定形相富集并形成三维渗流网络. 然而,渗流网络结构的形成过程以及其与基体结晶行为之间的关系尚不清楚.

Huang^[7,8]等研究了 CB 填充等规聚丙烯的熔体黏弹性,揭示了粒子逾渗网络形成过程相对应的黏弹性演化行为. Alig 等考察了剪切效应对逾渗网络结构的影响^[9],采用二级动力学方程描述了导电行为与粒子聚集间的关系^[10]. 作者^[11-13]采用自建流变-导电同步测试装置,研究了导电粒子填充熔体的流变与导电行为,揭示了渗流网络在分子热膨胀^[14]、不相容高分子相粗化^[15]、剪切作用^[12]等条件下的演化过程;基于粒子扩散一级动力学与经典渗流理论,建立了流变与导电行为恒温依时性演化方程^[16],根据粒子扩散常数-

高分子黏弹性关系解释了界面张力对逾渗结构演化的影响^[17]. 该方法^[12,18]也可用于研究基体结晶对填充体系动态流变行为与导电粒子分散状态的影响.

本文采用该法测试 CB 填充 HDPE 等温结晶过程的动态流变与导电行为,结合差示扫描量热仪(DSC)分析,考察 CB 含量和结晶温度对 HDPE 等温结晶行为的影响,以期深入理解填料粒子对高分子等温结晶动力学的影响以及高分子结晶对粒子逾渗结构演化的影响.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE,牌号 5000S, $M_w = 1.5 \times 10^5$, $M_n = 2.0 \times 10^4$, $T_m = 128$ °C),扬子石化公司产品. 炭黑(CB,牌号 N550,平均粒径 77 nm, BET 表面积 43 m²/g, DBP 吸附值 1.21 cm³/g, I₂ 吸附值 43 mg/g),卡博特公司产品. 抗氧化剂(B215,相对分子量 647, $T_m = 180 \sim 185$ °C),Ciba-Geigy Corp. 产品

1.2 试样制备

将原料在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h 以

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿; 2012-12-24 收稿, 2013-02-01 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

上,采用 Hakke 转矩流变仪在 160 °C, 60 r/min 下混炼 10 min, 将混合物在 160 °C, 14.5 MPa 下热压制备厚直径 7.9 mm、厚 1.2 mm 的圆形试样, 用于流变-导电同步测试。

1.3 DSC 测试

采用 DSC (Q100, 美国 TA 公司) 进行等温结晶扫描。试样首先在 160 °C 恒温 5 min 以消除热历史, 然后快速降温至选定温度, 并记录热焓随时间 (t) 的变化。实验在 N_2 气氛中进行, 以 In 和 Zn 为标准样进行温度校正。

1.4 流变-导电同步测试

采用先进流变扩展系统 (ARES, 美国 TA 公司), 以平行板模式进行动态时间扫描。为消除热历史, 先将试样在 160 °C 下恒温 5 min, 快速 (降温时间在 1 min 内) 至设定的测试温度, 实验过程中温度偏差不超过 ± 0.2 °C。从流变仪两平行板引出两细小导线, 连接至 ESCORT 3136A 智能数字万用表, 以同步测定电阻。

2 结果与讨论

根据室温电阻率测试, HDPE/CB 复合体系在 CB 体积分数 (φ) 为 0.05 时发生绝缘体-半导体转变, 在渗流阈值 φ_c 为 0.11 时发生半导体-导体转变。考虑到同步法电阻测试的灵敏度, 本文研究 HDPE 在逾渗阈值附近的结晶行为。图 1 (a), 1(b) 分别给出 CB 填充 HDPE ($\varphi = 0.13$) 等温结晶热焓随结晶时间 t 的变化曲线和基于 Avrami 作图法的 $\lg[-\ln(1-X_t)]-\lg(t-t_0)$ 关系 (式中, X_t 为 t 时刻的相对结晶度)。可见, 随结晶温度 (T_c) 的升高, 结晶峰峰形逐渐趋于平缓, 结晶时间逐渐延长。表 1 给出 Avrami 指数 n 与速率常数 k 随 φ, T_c 的变化。CB 粒子具有异相成核作用, 可显著降低结晶诱导时间 (t_0) 与半结晶时间 ($t_{0.5}$)。另一方面, HDPE 结晶以三维生长为主, Avrami 指数 n 即接近于 3, 与 φ, T_c 无关。

图 2 给出剪切应变 (γ) 与频率 (ω) 对 CB 填充 HDPE ($\varphi = 0.17$) 等温结晶过程中依时性动态储能模量 (G') 和相对电阻 (R/R_0) 的影响。在结晶初期, 微晶区相互作用而形成物理凝胶^[5,6], HDPE 发生液-固转变。由图 2 (a) 可见, 在线性区域 ($\gamma = 0.05\%, 0.1\%$), $G'-t$ 及 R/R_0-t 曲线与 γ 无关。在非线性区域 ($\gamma > 0.1\%$), 剪切变稀效应导致 G' 随 γ 增加而逐渐减小。 G' 在结晶诱导期保持不变, 在临界时间后随结晶度增加而显著增大。

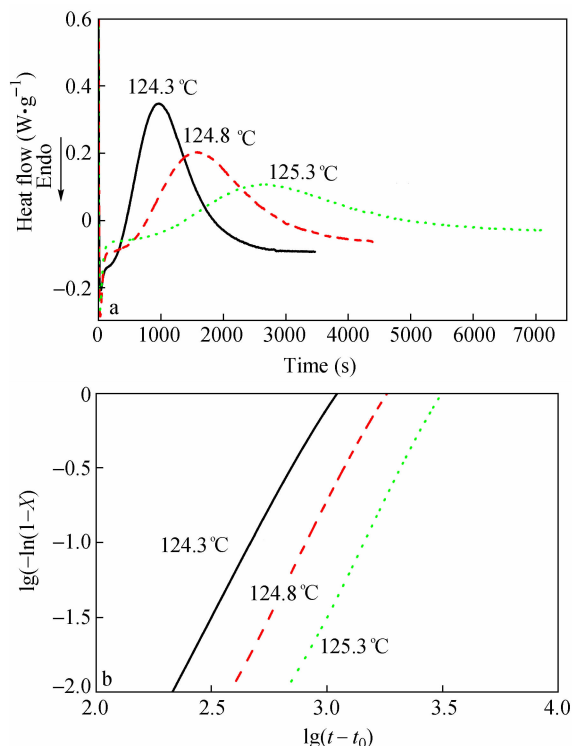


Fig. 1 DSC curve (a) and Avrami plot of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus $\lg(t-t_0)$ for isothermal crystallization of CB filled HDPE ($\varphi = 0.13$)

Table 1 Induction time, half-crystallization time, Avrami index n and rate constant k for CB filled HDPE

| φ | T_c (°C) | t_0 (s) | $t_{0.5}$ (s) | n | $\lg k$ |
|-----------|------------|-----------|---------------|------|---------|
| 0.09 | 124.3 | 154 | 1079 | 2.76 | -8.53 |
| | 124.8 | 191 | 1634 | 3.10 | -10.12 |
| | 125.3 | 242 | 2803 | 3.04 | -10.64 |
| 0.13 | 124.3 | 142 | 937 | 2.78 | -8.42 |
| | 124.8 | 150 | 1521 | 3.08 | -9.96 |
| | 125.3 | 202 | 2749 | 3.03 | -10.58 |
| 0.17 | 124.3 | 125 | 876 | 2.76 | -8.28 |
| | 124.8 | 142 | 1453 | 2.78 | -8.95 |
| | 125.3 | 190 | 2721 | 2.90 | -10.12 |

由于剪切作用诱导 HDPE 结晶, G' 开始增长的临界时间 ($t_{c'}$) 随 γ 增大逐渐降低。在线性应变区域 ($\gamma \leq 0.1\%$), R/R_0 在结晶诱导期内基本保持不变, 随结晶的进行先增加至最大值, 然后迅速降低。在非线性区域 ($\gamma > 0.1\%$), 由于剪切作用造成 CB 粒子聚集结构的破坏, R/R_0 在结晶诱导期内即随时间而增大; 随结晶的进行, CB 粒子被排挤至非晶区内, 并开始聚集形成逾渗网络结构, 导致 R/R_0 迅速降低。 $\gamma \geq 30\%$ 时, 剪切作用造成 R/R_0 大幅度波动, 反映 CB 聚集体在大剪切作用下发生剧烈的破坏-重组过程。值得注意的是, 在

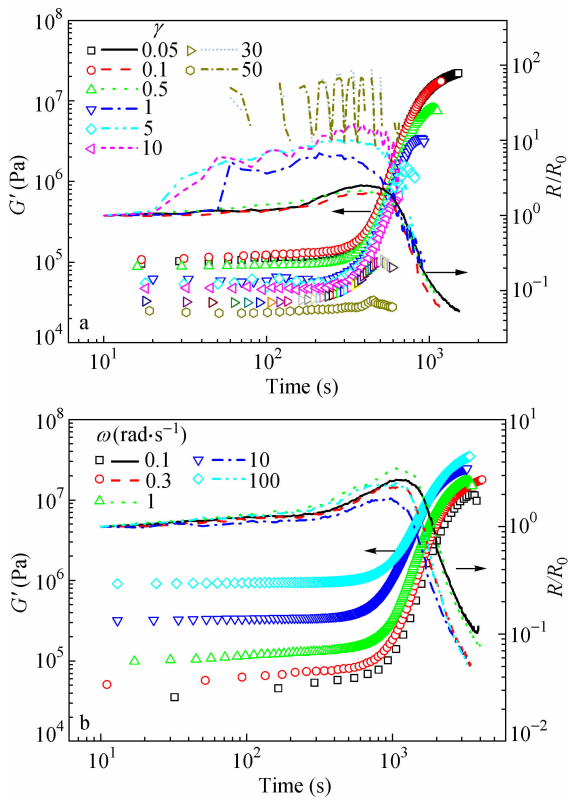


Fig. 2 Effect of strain (γ) and frequency (ω) on isothermal crystallization of CB filled HDPE ($\varphi = 0.17$) at 124.3°C under $\omega = 1 \text{ rad/s}$ (a) and $\gamma = 0.1\%$ (b)

结晶后期, 随时间的变化 R/R_0 的衰减基本与 γ 无关. 由图 2(b) 可见, 在线性应变 ($\gamma = 0.1\%$) 条件下, G' 随 ω 增加而增大, 在结晶诱导期保持恒定, 在临界时间后随结晶度增加而显著增大. 在结晶诱导期, R/R_0 不随 t, ω 而变化; R/R_0 变化基本与 G' 同步, 但 R/R_0 曲线与 ω 无关.

图 3 给出预降温速率对 CB 填充 HDPE ($\varphi = 0.13$) 等温结晶过程中依时性动态流变参数与

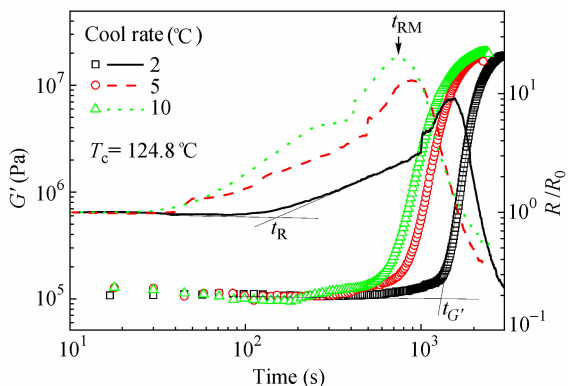


Fig. 3 Effect of pre-cooling rate on isothermal crystallization of CB filled HDPE ($\varphi = 0.13$) at $\omega = 1 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0.1\%$ and $T_c = 124.8^\circ\text{C}$

R/R_0 的影响. 预降温速率显著影响 G' 增长临界时间 ($t_{G'}$)、电阻增长临界时间 (t_R) 和电阻最大值所对应的时间 (t_{RM}). 由 $t_{RM} \ll t_{G'}$ 可知, CB 粒子在 高分子熔体或结晶诱导期内即开始发生迁移, 造成原有渗流结构的破坏. 随结晶的进行, CB 粒子被排挤至无定形区, 逐渐聚集而重新形成渗流网络结构, 造成 R/R_0 的随时间而显著降低. t_{RM} 与 $t_{G'}$ 大致相当, 说明逾渗网络结构的形成与 HDPE 结晶过程密切相关.

图 4 给出 CB 填充 HDPE ($\varphi = 0.17$) 在等温结晶过程中动态流变参数与 R/R_0 随 t 的同步变化曲线. 动态损耗模量 (G'') 呈现与 G' 类似的变化规律, 在结晶诱导时间附近开始显著增大, 而损耗因子 ($\tan\delta$) 自此处开始显著降低, 体系发生液-固转变. T_c 升高造成 G' 增长, 临界时间 $t_{G'}$ 与电阻峰值时间 t_{RM} 延长. 在结晶过程中, 不同 T_c 下流变参数曲线几乎平行, R/R_0 衰减曲线也呈相似行为, 说明 T_c 基本不影响 HDPE 晶体生产与 CB 粒子聚集机理. 表 2 列出 CB 填充 HDPE 的特征时间 $t_{G'}$ 及其所对应的相对结晶度 ($X_{t_{G'}}$). 由于 CB 粒子作

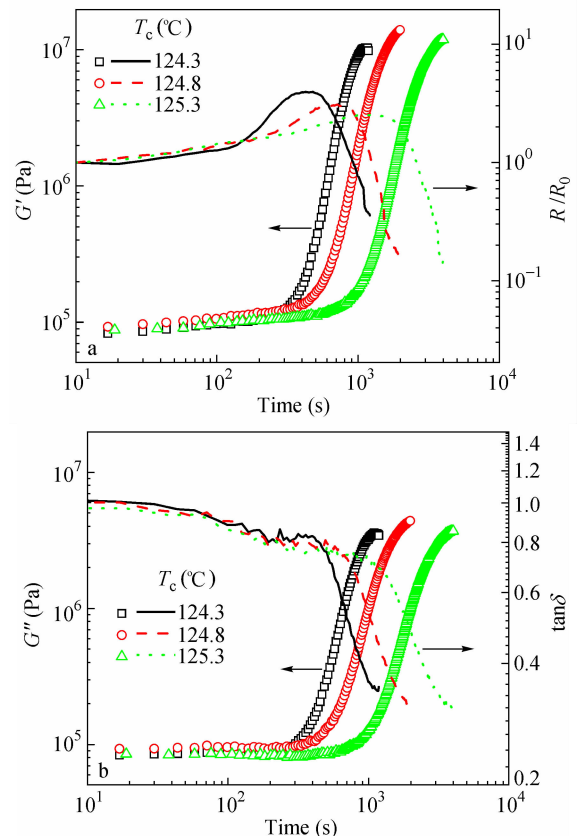


Fig. 4 Effect of CB content (φ) and crystallization temperature (T_c) on isothermal crystallization of CB filled HDPE ($\varphi = 0.17$) at $\omega = 1 \text{ rad/s}$ and $\gamma = 0.1\%$

为成核剂可加速 HDPE 结晶, t_c 随 T_c 降低及 φ 增加而显著降低. t_c 所对应的 X_{t_c} 约为 1% ~ 2%, 与 T_c, φ 无关. 可见, 流变-导电同步测试能够敏感地检测高分子结晶初期的结构变化. 此外, 由于电阻变化反映 CB 在熔体中的迁移以及在 HDPE 晶体

生长过程中的聚集行为, 依时性电阻比依时性动态流变行为更敏感.

3 结论

在 CB 填充 HDPE 的等温结晶过程中, 流变行为与导电性能发生了相互关联的变化, 二者均对等温结晶过程中的结构变化有敏感的反应. 动态流变法所测特征时间 t_c 对应于晶核形成期, 相对结晶度约为 1% ~ 2%. CB 粒子在结晶诱导期内即在高分子熔体中发生迁移, 造成原有渗流结构的破坏. 随结晶的进行, CB 粒子被排挤至无定形区, 逐渐聚集而重新形成渗流网络结构, 造成显著的电阻衰减. 电阻变化反映 CB 在熔体中的迁移以及在 HDPE 晶体生长过程中的聚集行为, 比依时性动态流变行为更敏感.

Table 2 Critical time t_c for G' increment and the corresponding relative crystallinity X_{t_c} against φ and T_c for CB filled HDPE

| φ | T_c (°C) | t_c (s) | X_{t_c} |
|-----------|------------|-----------|-----------|
| 0.09 | 123.4 | 446 | 0.019 |
| | 124.8 | 733 | 0.022 |
| | 125.3 | 1102 | 0.020 |
| 0.13 | 123.4 | 402 | 0.018 |
| | 124.8 | 546 | 0.011 |
| | 125.3 | 990 | 0.016 |
| 0.17 | 123.4 | 375 | 0.020 |
| | 124.8 | 519 | 0.018 |
| | 125.3 | 980 | 0.013 |

REFERENCES

- 1 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York: Carl Hanser, 1989
- 2 Zheng Q, Zuo M. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(4): 341 ~ 354
- 3 Cao Yanxia (曹艳霞), Zheng Qiang (郑强), Du Miao (杜淼). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (3): 408 ~ 412
- 4 Carrot C, Guillet J. Rheol Acta, 1993, 32: 566 ~ 574
- 5 Mucha M, Marszlek J, Fidrych A. Polymer, 2000, 41: 4137 ~ 4142
- 6 Macha M, Krolikowski Z. J Therm Anal Calorim, 2003, 74: 549 ~ 557
- 7 Huang S L, Liu Z Y, Yin C L, Wang Y, Gao Y J, Chen C, Yang M B. Colloid Polym Sci, 2011, 289: 1673 ~ 1681
- 8 Huang S L, Liu Z Y, Yin C L, Wang Y, Gao Y J, Yang M B. Colloid Polym Sci, 2011, 289: 1927 ~ 1931
- 9 Alig I, Skipa T, Lellinger D, Potschke P. Polymer, 2008, 49: 3524 ~ 3532
- 10 Alig I, Skipa T, Engel M, Lellinger D, Pegel S, Potschke P. Phys Status Solidi B, 2007, 244: 4223 ~ 4226
- 11 Liu Z H, Song Y H, Shangguan Y G, Zheng Q. J Mater Sci, 2007, 42: 2903 ~ 2906
- 12 Liu Z H, Song Y H, Zhou J F, Zheng Q. J Mater Sci, 2007, 42: 8757 ~ 8759
- 13 Liu Z H, Song Y H, Shangguan Y G, Zheng Q. J Mater Sci, 2008, 43: 4828 ~ 4833
- 14 Zhou J F, Song Y H, Shangguan Y G, Zheng Q. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 2001 ~ 2008
- 15 Tan Y Q, Song Y H, Cao Q, Zheng Q. Polym Int, 2011, 60: 823 ~ 832
- 16 Cao Q, Song Y H, Tan Y Q, Zheng Q. Polymer, 2009, 50: 6350 ~ 6356
- 17 Cao Q, Song Y H, Tan Y Q, Zheng Q. Carbon, 2010, 48: 4268 ~ 4275
- 18 Liu Zhihua (刘志华), Song Yihu (宋义虎), Zheng Qiang (郑强), Cao Qing (曹青). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (3): 238 ~ 243

STUDY ON ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF CARBON BLACK FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE THROUGH RHEOLOGY-ELECTRICAL CONDUCTION SIMULTANEOUS MEASUREMENT

Yi-hu Song, Qiang Zheng

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

Abstract Isothermal crystallization behavior of carbon black (CB) filled high density polyethylene (HDPE) at a narrow temperature range from 124.3 °C to 125.3 °C was investigated using a rheology-electrical conduction simultaneous measurement method to detect the formation of percolation network and its influence on viscoelastic evolution involving in crystallization of polymer matrix. The results show that strain, frequency and pre-cooling rate have significant influences on both rheological behavior and electrical resistance evolutions as a function of time. The dynamic storage modulus (G') and resistance (R) exhibit abrupt changes upon crystallization of HDPE. R increases during the crystallization induction period, which is assigned to CB particle diffusion in the polymer melts resulting in a partial breakdown of the original percolation network. On the other hand, G' remains constant until induction time of crystallization and the dynamic rheological method can detect the structural variation only when relative crystallinity reaching 1% ~ 2%. With proceeding of crystallization, G' increases while R decreases markedly and the later is assigned to CB exclusion from the crystalline phase and aggregation in the amorphous phase. Both the rheological and electric conduction behaviors undergo interconnected changes during isothermal crystallization of filled HDPE while the R variation is much more sensitive than that of dynamic rheological behavior to detect the structural evolution because it can reflect the CB diffusion in the melts before crystallization and the CB aggregation in the amorphous phase upon crystallization.

Keywords Rheology-electrical conduction simultaneous measurement, High density polyethylene (HDPE), Carbon black (CB), Composite system, Isothermal crystallization