

HDPE /蒙脱土纳米复合材料流变性能的研究^{*}

王传洋 黄汉雄

(华南理工大学工业装备与控制工程学院,广州 510641)

摘要 采用两种不同口模厚度的窄缝流变仪研究了高密度聚乙烯(HDPE)/蒙脱土(MMT)纳米复合材料及其基体HDPE的流变性能。测试了不同温度下熔体的流变曲线、非牛顿指数;分析了温度、剪切应力对剪切粘度的影响。在所研究的剪切应力、剪切速率及温度范围内,两者均属于假塑性流体,呈现剪切变稀行为。在较高温度和较低剪切速率下,HDPE/MMT纳米复合材料的熔体表现为类牛顿性流体行为。与HDPE相比,HDPE/MMT纳米复合材料熔体具有较高的温度敏感性。

关键词 高密度聚乙烯 纳米蒙脱土 复合材料 流变性能

聚合物/蒙脱土(MMT)纳米复合材料因具有优越的性能和广阔的应用前景而日益受到人们的关注。在聚合物纳米粒子复合材料制备方法的研究不断取得进步的同时,对形态结构与性能的关系以及流变性能研究也取得了一定的成果^[1~5]。研究聚合物/纳米粒子复合材料流变性能的重要性在于两点:(1)由于流变性能对聚合物/纳米粒子复合材料的结构、片层MMT在聚合物基体中分布的粒子尺寸、形状及表面特性非常敏感,因此,为研究熔融状态下的纳米复合材料的分散形态提供了一种可靠而实用的方法;(2)流变性能可以预示聚合物/纳米粒子复合材料加工过程中熔体行为的变化,为其选择合适的成型加工方法提供依据。

笔者利用两种不同口模厚度的窄缝流变仪对高密度聚乙烯(HDPE)及HDPE/MMT纳米复合材料的流变曲线、非牛顿指数及温度、剪切速率对剪切粘度的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: 5300B, 中国石油大庆石化公司;

HDPE/MMT: 深圳丰虹粘土公司。

1.2 主要实验设备、仪器

单螺杆挤出机: 螺杆直径 25 mm, $L/D = 25:1$, 佛山市中南塑料机械厂;

窄缝流变仪: 窄缝口模宽度为 20 mm, 厚度分别为 0.8, 2 mm, 流变仪上开有两个相距 100 mm 的压力传感器安装孔, 自制。

1.3 流变性能测试

在测试 HDPE/MMT 纳米复合材料的剪切粘度之前, 将其置于干燥箱内在 90℃ 下干燥 4 h。利用与单螺杆挤出机相连的口模厚度 0.8 mm 的窄缝流

变仪测试在较高剪切速率下 HDPE 及 HDPE/MMT 纳米复合材料的剪切粘度。在相同的条件下, 利用口模厚度 2 mm 的窄缝流变仪测试较低剪切速率下两者的剪切粘度。测试的熔体温度为 190℃、210℃ 和 230℃。

1.4 数据处理

应用下列公式计算剪切应力、剪切粘度及剪切速率。

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot H}{2L};$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{BH^2}$$

式中: τ ——剪切应力, Pa;

ΔP ——压力降, Pa;

H ——流变仪口模高度, cm;

L ——压力孔之间的距离, cm;

η ——剪切粘度, Pa · s;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, s^{-1} ;

Q ——体积流量, cm^3 ;

B ——流变仪口模宽度, cm。

2 结果与讨论

2.1 流动曲线

根据实验结果绘出 HDPE、HDPE/MMT 纳米复合材料的流变曲线分别见图 1、图 2。从图 1、图 2 可以看出, 在实验范围内, HDPE/MMT 纳米复合材料熔体与 HDPE 熔体基本相似, 两者的表观剪切粘度均随剪切速率的增大而减小, 而剪切应力均随剪切

* 广东省自然科学基金资助项目(990889)

收稿日期: 2002-11-15

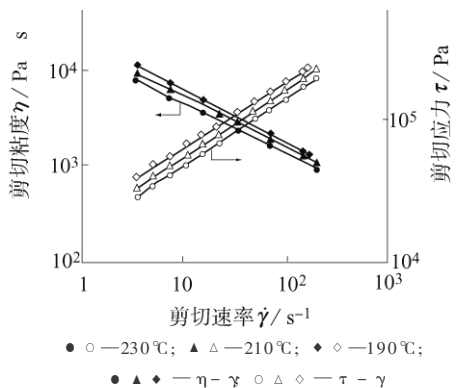


图1 不同熔体温度下 HDPE 的 $\eta-\dot{\gamma}$ 、 $\tau-\dot{\gamma}$ 曲线

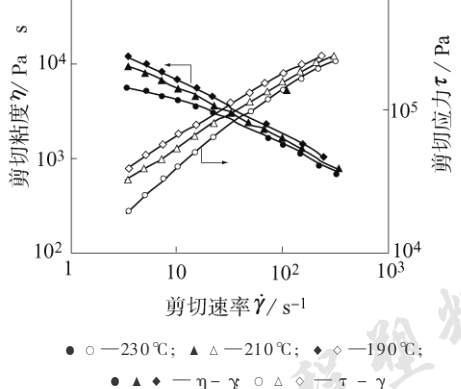


图2 不同熔体温度下 HDPE/MMT 的 $\eta-\dot{\gamma}$ 、 $\tau-\dot{\gamma}$ 曲线

速率的升高而增大,表明两者熔体为假塑性流体,呈现为“剪切变稀”行为。这对其加工非常有意义,剪切速率的提高,使剪切粘度减小,流动性提高,加工性能得到改善。剪切流动符合 Ostwald-Waele 幂律关系: $\tau=K\dot{\gamma}^n$ 。造成这种现象的原因可能是随着剪切速率的增大,作为纳米复合材料基体的 HDPE 大分子缠结点的浓度下降及其大分子链段在流场中发生取向所致。

2.2 温度对流变性能的影响

三种温度条件下,HDPE/MMT 纳米复合材料与 HDPE 的流变性能对比如图 3 所示。由图 3 可知,随着温度的升高,两者的剪切粘度均降低。在 190

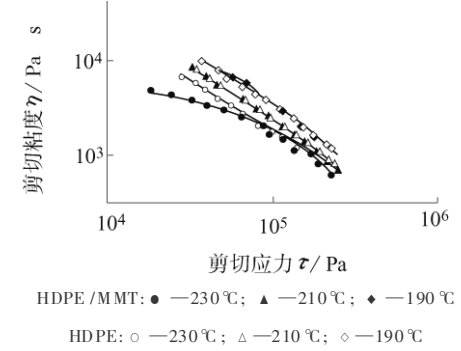


图3 不同熔体温度下 HDPE/MMT、HDPE 的流变曲线

℃和 210℃两种温度下,HDPE/MMT 纳米复合材料与 HDPE 的剪切粘度基本相同,呈现类固体的非牛顿流体行为。值得注意的是,230℃时在较低剪切应力下,HDPE/MMT 纳米复合材料的剪切粘度较之 HDPE 明显下降,说明其熔体粘度对温度较为敏感。此时,HDPE/MMT 纳米复合材料呈现类牛顿性流体行为。J. W. Cho 等^[6]对熔融插层法制备的尼龙 6/MMT 纳米复合材料的流变性能进行了研究,得出的结论相似。造成这种现象的原因可能有两个:一是在较高的温度下,HDPE 大分子链更容易插层进入 MMT 片层,使 MMT 片层在 HDPE 基体中分散更为均匀,片层 MMT 之间更容易产生滑移;二是片层 MMT 中化学处理剂的降解。这种粘度的下降进一步说明 HDPE/MMT 纳米复合材料比 HDPE 具有更好的流动性能和加工性能。

2.3 非牛顿指数

非牛顿指数表征反映流体偏离牛顿流体的程度,本质上反映了表观粘度对剪切应力的依赖性。非牛顿指数越小,非牛顿性越强,表观剪切粘度对剪切应力越敏感。

不同温度下,HDPE/MMT 纳米复合材料及 HDPE 的 $\lg \sigma_w - \lg \dot{\gamma}$ 曲线分别见图 4、图 5,并对图 4、图 5 进行一元线性回归,得到两者不同温度下的非牛顿指数,见表 1。

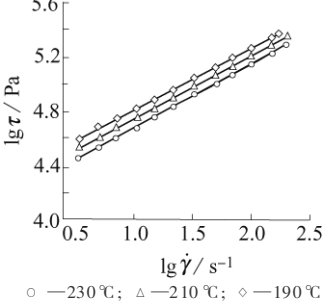


图4 不同熔体温度下 HDPE 的 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

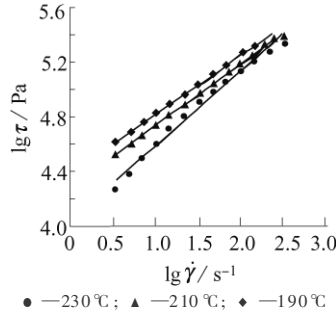


图5 不同熔体温度下 HDPE/MMT 的 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

由图 4、图 5 及表 1 可以看出,随着温度的升高,两种材料的非牛顿指数均呈上升的趋势。说明

表1 HDPE/MMT 及 HDPE 不同熔体温度下的非牛顿指数

温度 /℃	HDPE/MMT	HDPE
190	0.425	0.448
210	0.447	0.467
230	0.542	0.473

随着温度的升高,材料的表观粘度对剪切应力的敏感性下降。在 190℃和 210℃下,HDPE/MMT 纳米复合材料的非牛顿指数均低于 HDPE,说明纳米复合材料的非牛顿性比基体 HDPE 强,粘度对剪切应力的依赖性也比 HDPE 强。但是在 230℃下纳米复合材料的非牛顿指数比 HDPE 的大,因此,纳米复合材料表现出较强的类牛顿性流体的行为,表观剪切粘度对剪切应力的敏感性下降。

3 结论

(1) HDPE /蒙脱土纳米复合材料及其基体 HDPE 均为假塑性流体,表观剪切粘度随剪切速率的升高而降低,呈现剪切变稀行为。

(2) HDPE /蒙脱土纳米复合材料对温度的敏感

性比其基体 HDPE 明显;表观剪切粘度随着温度的升高而降低,非牛顿指数随温度的升高而上升;熔体的非牛顿性减弱,牛顿性增强。

(3) 在 230℃和较低的剪切速率下,HDPE /蒙脱土纳米复合材料呈现出类牛顿性流体行为。

参考文献

1 Krishnamoorti R, Giannelis E P. Rheology of endtethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 1997, 30: 4097

2 Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F, et al. Rheology of polypropylene /clay hybrid materials. *Macromolecules*, 2001, 34: 1864

3 Fomes T D, Yoon P J, Keskkula H, et al. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polym*, 2000, 42: 9929

4 Dennis H R, Hunter D L, Chang D, et al. Nanocomposites: The importance of processing. *Plastics Engineering*, 2001(1): 56

5 Dennis H R, Hunter D L, Chang D, et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polym*, 2001, 42: 9513

6 Cho J W, Paul D R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polym*, 2001, 42: 1083

STUDY ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HDPE/MONTMORILLONITE NANO-COMPOSITES

Wang Chuanyang, Huang Hanxiong

(College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT Rheological properties of HDPE/montmorillonite(MMT) nano-composite and HDPE were measured using a slit die rheometer attached to an industrial-scale single screw extruder. Flow curves and non-Newtonian index were investigated at different temperatures. The effects of temperature and shear stress were analyzed as well. The results show that HDPE/MMT nano-composite and HDPE belong to pseudoplastic fluid and present, shear thinning behaviors within the range of shear stress, shear rate and temperature. At higher temperature and lower shear rate, HDPE/MMT nano-composite exhibit Newtonian-like behavior. Compared with HDPE, HDPE/MMT nano-composite is more sensitive to temperature than HDPE.

KEYWORDS HDPE, nano-montmorillonite, composite, rheological property

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031