

PE/ CaO 复合材料的流变行为

Rheological Properties of PE/ CaO Composites

游瑞云<sup>1,2</sup>, 肖荔人<sup>1,2</sup>, 刘欣萍<sup>1,2</sup>, 林葱里<sup>1</sup>,  
黄宝钊<sup>1,2</sup>, 许 兢<sup>1,2</sup>, 陈 宇<sup>3</sup>, 陈庆华<sup>1,2</sup>

(1 福建师范大学 化学与材料学院, 福州 350007;  
2 福建省改性塑料技术开发基地, 福州 350007;  
3 广东华南精细化工研究院, 广东 新会 529100)

YOU Rui yun<sup>1,2</sup>, XIAO Li ren<sup>1,2</sup>, LIU Xin ping<sup>1,2</sup>, LIN Cong li<sup>1</sup>,  
HU ANG Bao quan<sup>1,2</sup>, XU Jing<sup>1,2</sup>, CHEN Yu<sup>3</sup>, CH EN Qing hua<sup>1,2</sup>

(1 College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University,  
Fuzhou 350007, China; 2 The Institute of Fujian Modified Plastic Research  
and Develop Technology, Fuzhou 350007, China; 3 Guangdong Huanan  
Fine Chemical Research Institute, Xinhui 529100, Guangdong, China)

摘要: 通过熔融共混法制备 CaO 含量不同的 PE/CaO 复合材料, 借助熔体流动速率仪和 AR2000 旋转流变仪, 对 PE/CaO 复合材料熔体的流变行为进行研究。结果表明: PE/CaO 复合材料的黏流活化能随 CaO 含量的增加先上升后逐渐下降; 当 CaO 含量(质量分数, 下同) 20% 时, 复合材料的线性黏弹性与纯 PE 相近, 零剪切黏度变大的幅度较小; 当 CaO 含量 25% 时, 复合材料的时间稳定性下降, 零剪切黏度明显增大。

关键词: 聚乙烯; 氧化钙; 复合材料; 流变行为

中图分类号: T Q325.1 + 2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010) 06-0007-05

**Abstract:** PE/ CaO composites were prepared by blending polyethylene (PE) and calcium oxide (CaO). The rheological properties of PE/ CaO composites were investigated by Melt Flow Rate Instrument and AR2000 Rotation Rheometer. The results indicated that the flow activation energy of PE/ CaO composites first increased and then decreased with increasing CaO content. Under lower CaO content (mass fraction, the same below) 20%, the linear viscoelasticity of the composites were the same to that of PE, and the zero shearing viscosity ( $\eta_0$ ) of the composites largened within a small range. Under higher CaO content( 25%), the time stability of the composites decreased and the zero shearing viscosity ( $\eta_0$ ) increased evidently.

**Key words:** polyethylene; calcium oxide; composite; rheological property

塑料制品在现代工业、农业、日常生活等领域应用越来越广泛, 但塑料引起的 白色污染 问题也越来越受重视, 研发可环境消纳塑料已成为塑料工业的发展热点之一<sup>[1, 2]</sup>。在塑料中填充无机粉体是提高塑料可环境消纳性的重要手段之一<sup>[3, 4]</sup>, 本课题组在前期的研究发现, PE/ CaO 复合材料具有良好的光降解性能、可燃烧性能和可堆肥性, 即具有较好的可环境消纳性能<sup>[5, 6]</sup>。

氧化钙(CaO)与 PE 树脂之间的相互作用对复合体系的力学性能和加工性能起决定性的作用。研究填料含量、形状尺寸、填料 聚合物相互作用等因素对其流变行为的影响, 获得聚合物基无机填料复合材料微

观结构方面的信息, 建立微观结构与行为之间的关系, 从而用流变行为来指导聚合物基复合材料的生产加工工艺<sup>[7- 14]</sup>具有重要意义。

本研究利用熔体流动速率仪和 AR2000 旋转流变仪研究 CaO 含量不同的 PE/ CaO 复合材料的流变性能, 筛选合适的加工工艺条件来制备性能优良的 PE/ CaO 复合材料。

1 实验

1.1 材料与试剂

线性低密度聚乙烯(PE-LLD), 120W, 吹塑级, Sa-

udi Arabia; 高密度聚乙烯 (PE-HD), B5209, 吹塑级, Saudi Arabia; 基体树脂, 按 PE-LLD PE-HD = 3 7 (质量比) 混合; 氧化钙: 分析纯; 稀土偶联剂: WOT, 工业级。

1.2 PE/ CaO 复合材料制备

PE/ CaO 复合材料的配方设计如表 1 所示。按表 1 中的配比, 称取一定质量的无机粉体 CaO 于高速混合机( 5L) 内, 在 110~ 120 下搅拌烘干, 加入 1% 的偶联剂, 进行偶联包覆 8~ 10min, 再加入 5% 的高分子蜡, 高速搅拌 1~ 2min, 最后加入一定量的 PE 树脂, 混合均匀后出料。混料经双螺杆挤出机( 20) 挤出造粒, 得到粒料。粒料经单螺杆吹塑机组( HAAKE PolyLab OS RheoDrive4) 吹塑制膜。

1.3 仪器及测试方法

利用熔体流动速率试验机(ZRZ 1452), 参照 GB 3682 89 标准实验方法, 测试复合材料的熔体流动速率(MFR), 实验温度 200~ 250 , 负荷 5. 0kg。

利用旋转流变仪( AR- 2000) 测定复合材料的动态流变行为, 温度 200 , 25mm 平行板, 样品厚度 1mm, 应变扫描( Strain = 0. 01% ~ 60%, = 10rad/ s), 时间扫描( = 10rad/ s, t= 0~ 10min), 蠕变实验( = 245Pa, t= 10min)。

表 1 样品编号与组成

Table 1 Numbers and components of samples

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Mass fraction of CaO / %	0	10	20	25	30	35

2 结果与讨论

2.1 复合材料的熔体流动速率

熔体流动速率( MFR) 是指在一定温度和负荷下, 聚合物熔体每 10min 通过标准口模的质量, 其单位为 g/ 10min, 其计算公式<sup>[15]</sup> 如下:

$MFR = 600W / t$   
式中: MFR 为熔体流动速率, g/ 10min; W 为样条质量, g; t 为切样条时间间隔, s。

MFR 是热塑性聚合物熔体流动性能的一个表征参数<sup>[15]</sup>。表 2 为同一负荷( 5. 0kg) 下, CaO 含量不同的 PE/ CaO 复合材料在不同温度下的 MFR。

从表 2 可以看出: 温度对 PE/ CaO 复合材料的 MFR 具有明显的影响, 随着温度的升高, CaO 含量不同的 PE/ CaO 复合材料的 MFR 均逐渐升高; 当温度 220 时, PE/ CaO 复合材料的 MFR 小于纯 PE, 且随着CaO含量的增加, 复合材料的MFR逐渐减小;

表 2 PE/ CaO 复合材料在不同温度下的 MFR( g/ 10min)  
Table 2 MFR of PE/ CaO composites at different temperatures ( g/ 10min)

Sample	200	210	220	230	240	250
1#	1. 300	1. 421	1. 675	1. 887	2. 174	2. 392
2#	1. 291	1. 418	1. 658	2. 127	2. 482	3. 036
3#	1. 031	1. 148	1. 363	1. 848	2. 224	2. 548
4#	0. 849	0. 953	1. 279	1. 478	1. 766	2. 177
5#	0. 693	0. 788	1. 032	1. 191	1. 454	1. 729
6#	0. 562	0. 572	0. 840	0. 917	1. 086	1. 278

当温度 230 时, CaO 含量为 10% 的 PE/ CaO 复合材料的 MFR 大于纯 PE, CaO 含量为 20% 的 PE/ CaO 复合材料的 MFR 接近于纯 PE。以上分析表明, 加入适量经表面处理的 CaO, 在较高温度下复合材料的流动性能不会受到很大影响。因而, 为保证材料的加工流动性, 复合材料在配方设计及加工中要充分考虑 CaO 的添加量和温度的影响。

2.2 CaO 含量对复合材料黏流活化能的影响

从分子运动观点看, 当大分子热运动随温度升高而增加时, 熔体中分子间的空穴也随之增加和膨胀, 使流动阻力减小。要是以剪切黏度来表示阻力的大小, 则在温度变化不大的范围内熔体黏度与温度之间的关系可用 Arrhenius<sup>[15]</sup> 方程表示:

$$= Ae^{E / RT}$$

式中: 为黏度, Pa s; A 为常数; R 为气体常数, 8 315J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; T 为绝对温度, K; E 为黏流活化能, J mol<sup>-1</sup>。

利用 MFR 与温度的关系可以计算聚合物熔体流动活化能 E。对于每种聚合物体系而言, 其密度 是常数, 负荷条件也是固定的。因此, 黏度 与 MFR 之积是常数, 根据阿伦尼乌斯方程可描述如下:

$$MFR = Bexp(- E / RT)$$

因此, E 可由 lnMFR- T<sup>-1</sup> 曲线的斜率求得。纯 PE 及 PE/ CaO 复合材料的 lnMFR- T<sup>-1</sup> 曲线图, 如图 1 所示。

由图 1 可计算出 CaO 含量不同的 PE/ CaO 复合材料的活化能, 结果见表 3。

从表 3 可以看出: 随着 CaO 含量的增加, PE/ CaO 复合材料的活化能先上升后逐渐下降。这表明复合材料中无机粉体 CaO 虽经表面处理, 但仍为两相体系。当温度升高时, 复合材料中的一相首先熔融, 聚合物作为一个整体已经能发生流动, 但由于不相容相的存在, 此时的流动包含熔融区的破裂和熔融区链段向热力学不相容的未融区的迁移, 这需要额外的能量, 从而导致 PE/ CaO 复合材料的活化能比纯PE体系的升高。另

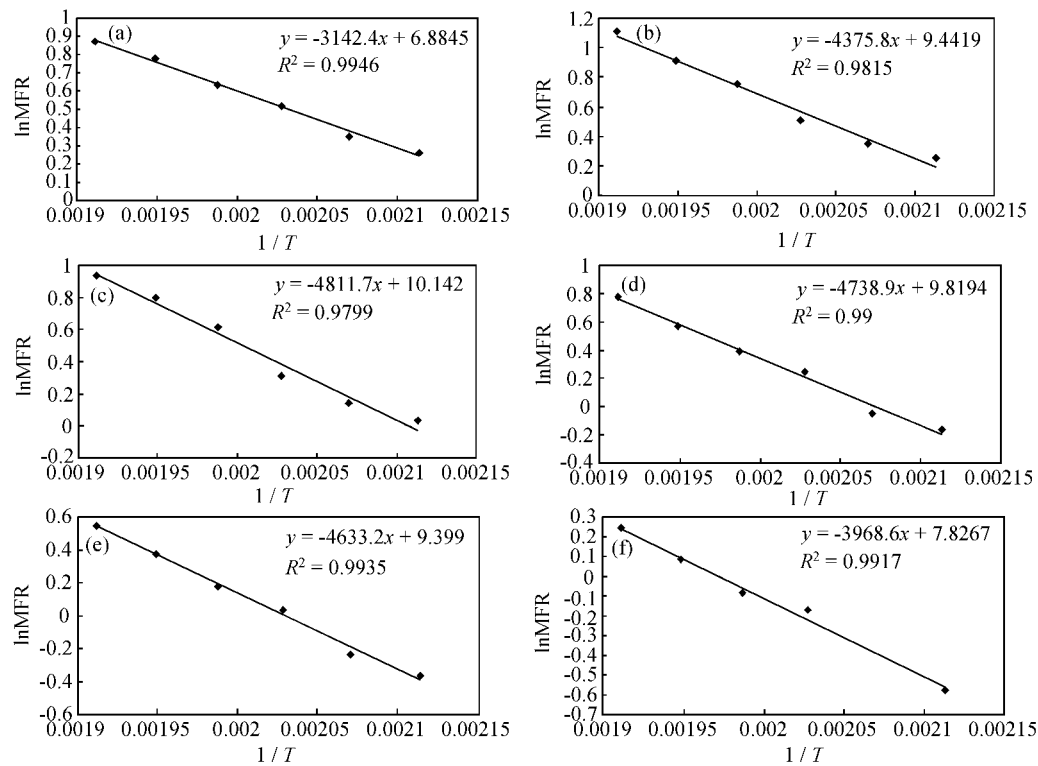


图 1 PE/CaO 复合材料的  $\ln MFR-T^{-1}$  图 (a) 1# ; (b) 2# ; (c) 3# ; (d) 4# ; (e) 5# ; (f) 6#  
Fig. 1  $\ln MFR$  and  $T^{-1}$  of PE/CaO composites (a) 1# ; (b) 2# ; (c) 3# ; (d) 4# ; (e) 5# ; (f) 6#

表 3 PE/CaO 复合材料的活化能  $E$

Table 3 Energy  $E$  of PE/CaO composites

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Slope value	- 3142	- 4375	- 4811	- 4738	- 4633	- 3989
$R^2$	0.995	0.982	0.980	0.990	0.994	0.993
$E/(J\ mol^{-1})$	26126	36380	40005	39399	38520	33171

一方面, 由于 CaO 为无机粒子, 在实验温度范围内不能熔融, 一定程度上在体系中起到了 滚珠 的作用, 增加分子链间、分子链与填料粒子间以及填料粒子之间的润滑性, 使整个体系易于流动, 活化能降低。

2.3 复合材料的旋转流变特性

2.3.1 应变扫描

一般来讲, 黏弹性材料的流变性质在应变小于某个临界值时与应变无关, 表现为线性黏弹性行为; 当应变超过临界应变时, 材料表现出非线性行为, 并且模量开始下降<sup>[15]</sup>, 出现 Payne 效应<sup>[16-20]</sup>。当温度为 200 , = 10rad/s 时, PE/CaO 复合材料的  $G$  随应变的关系如图 2 所示。

从图 2 可以看出: 纯 PE 体系在 Strain 为 0% ~ 1% 区域内均表现为线性黏弹性行为; CaO 含量为 10% 和 20% 的 PE/CaO 复合材料线性黏弹性区域与纯 PE 相似, 随着 CaO 含量的继续增加, PE/CaO 复合材料在较低的应变处就偏离线性区域, 如 CaO 含量为 35% 的 PE/CaO 复合材料在 Strain 为 0.1% 左右, 储

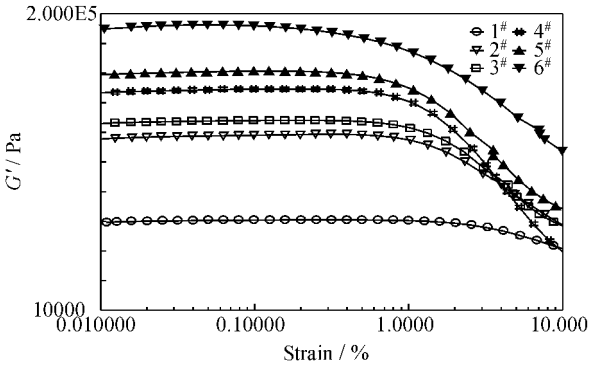


图 2 PE/CaO 复合材料的应变扫描曲线  
Fig. 2 Strain scanning curve of PE/CaO composites

能模量就开始降低, 偏离线性区域。表明当 CaO 含量 20% 时, 复合材料的线性黏弹性区域和纯 PE 体系接近, 当 CaO 含量 > 20% 时, 复合材料的线性黏弹性区域逐渐减小。

2.3.2 时间扫描

动态时间扫描可以用来监视网络结构的破坏和重建, 即研究物质的化学、热以及力学稳定性等<sup>[15]</sup>。当温度为 200 , = 10rad/s 时, PE/CaO 复合材料的  $G$  随时间的关系如图 3 所示。

从图 3 可以看出: 在测试温度下, 在实验时间范围内, 纯 PE 的  $G$  几乎不随时间而改变, 说明纯 PE 的稳定性较好; 当 CaO 含量 25% 时, PE/CaO 复合材料

的  $G'$  随时间的增加而逐渐增大, 后逐渐趋于稳定, 这可能是由于 PE/ CaO 复合体系中存在一定的网络结构, 随着扫描时间的延长, 网络结构逐渐被破坏而导致模量增大, 当网络结构消失时趋于稳定; 当 CaO 含量 30% 时,  $G'$  在较短时间内就趋于稳定, 说明 CaO 含量太大, 形成粒子团聚, 复合体系无法形成网络结构, 表现在时间扫描曲线上就是模量迅速趋于稳定。

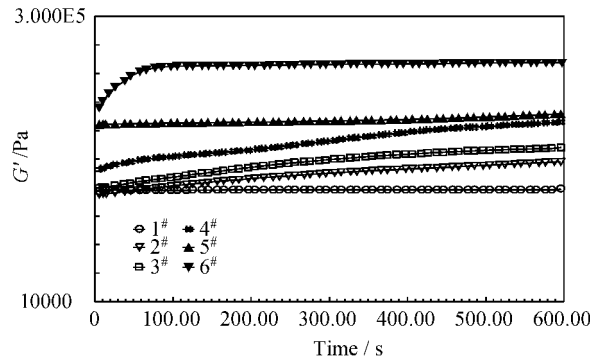


图 3 PE/ CaO 复合材料的时间扫描曲线

Fig. 3 Time scanning curve of PE/ CaO composites

2. 3. 3 蠕变实验

蠕变实验是在一定温度下, 给样品施加恒定的应力, 样品的应变随时间的变化<sup>[15]</sup>。将实验中测得的应变除以施加的应力可以得到蠕变柔量  $J(t)$ , 通过这些数据, 可以预测材料在负载下的长期行为。当温度为 200 下, 应力为 245Pa 时, PE/ CaO 复合材料的蠕变曲线如图 4 所示。

从图 4 可知: 随着 CaO 含量的增加, PE/ CaO 复合材料的蠕变柔量逐渐减小, 其中, 含量较小时, 蠕变柔量减小幅度比较大; 而较大含量时蠕变柔量减小的幅度比较小。这可能是由于 CaO 是刚性粒子, 添加到体系中迅速提高材料的刚性所致。

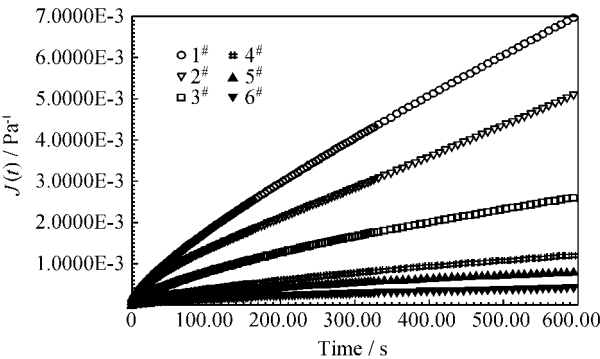


图 4 PE/ CaO 复合材料的蠕变曲线

Fig. 4 Creep curves of PE/ CaO composites

由于样品在极小的剪切速率下, 因而将施加的应力除以剪切速率(应变-时间曲线上线性部分的斜率),

就可以得到材料的黏度, 该黏度可认为是零剪切黏度<sup>[15]</sup>, 所得结果见表 4。

表 4 PE/ CaO 复合材料的  $\eta_0$

Table 4  $\eta_0$  of PE/ CaO composites

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$\eta_0 / 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	1.02	1.29	3.06	8.17	12.25	24.50

从表 4 可以看出: 在实验范围内, 随着 CaO 含量的增加, PE/ CaO 复合材料的零剪切黏度明显增加; 当 CaO 含量 25% 时, 其零剪切黏度的增加幅度较小, 而当 CaO 含量 25% 后, 其零剪切黏度增加的幅度明显增大。这可能是由于零剪切黏度是在极小的剪切速率下测定的, CaO 含量较大时形成粒子团聚, 导致零剪切黏度急剧升高。

3 结论

(1) 温度和 CaO 添加量对 PE/ CaO 复合材料的流变行为有较大的影响。

(2) 温度较低时, 复合材料的 MFR 较小, 流动性相对纯 PE 体系较差, 因而, 可适当提高复合材料的加工温度。

(3) 当 CaO 含量 20% 时, 复合材料的线性黏弹性区域和纯 PE 相近, 零剪切黏度的增大幅度较小; 而 CaO 含量 25% 时, 复合材料的时间稳定性下降, 线性黏弹性区域变小, 蠕变柔量的减小幅度变小, 零剪切黏度明显增加, 可见, CaO 含量较大时形成了粒子团聚, 破坏复合体系网络结构的形成。

(4) PE/ CaO 复合材料的活化能随 CaO 含量的增加先上升后逐渐下降, 说明无机粒子 CaO 在复合体系中起到 滚珠 的作用。

参考文献

[1] ANTHONYL A. Plastics and the environment[ M]. New Jersey: Wiley Interscience, 2003. 158- 160.

[2] 杨惠娣. 中国塑料工业的发展状况与动向[ J]. 石化市场论坛, 2002, ( 11): 14- 21.

[3] 龙盛如, 黄锐. 纳米  $\text{CaCO}_3$  / 高分子复合材料的研究进展[ J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21( 1): 77- 79.

[4] HYUN K, JAGANNATH B, SOONJA C. Effects of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites[ J]. Polymer, 2006, 47: 3981- 3992.

[5] 游瑞云, 林琅, 肖荔人, 等. 氧化钙对 PE 薄膜可环境消纳性能影响的研究[ J]. 中国塑料, 2007, 21( 1): 86- 90.

[6] 刘欣萍, 陈庆华, 游瑞云, 等. PE/ CaO 薄膜的光热降解行为[ J]. 环境科学学报, 2009, 29( 9): 1932- 1938.

- [ 7 ] XIAO K Q, ZHANG L C, ZARUDI I. Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites [ J ]. Composites Science and Technology, 2007, 67( 2 ): 177.
- [ 8 ] 陈晓媛, 王港, 黄锐, 等. 聚烯烃/ 纳米碳酸钙复合材料的异常流变行为研究[ J ]. 中国塑料, 2003, 17( 5 ): 57– 61.
- [ 9 ] SUNG Y T, HAN M S, SONG K H, et al. Rheological and electrical properties of polycarbonate/ multi-walled carbon nanotube composites[ J ]. Polymer, 2006, 47( 12 ): 4434– 4439.
- [ 10 ] 张惠峰, 王益庆, 吴友平, 等. 粘土/ SBR 纳米复合材料加工性能[ J ]. 合成橡胶工业, 2003, 26( 4 ): 233– 237.
- [ 11 ] 古菊, 贾德民, 罗远芳, 等. 粘土或纳米碳酸钙填充聚合物的结晶性能和流变行为研究[ J ]. 弹性体, 2006, 16( 4 ): 62– 67.
- [ 12 ] MOHANTY S, VERMA K, NAYAK S K. Rheological characterization of PP/jute composite melts [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99( 4 ): 1476– 1484.
- [ 13 ] 刘正英, 陈俊, 殷茜, 等. 聚乙烯改性材料流变行为研究进展[ J ]. 中国塑料, 2003, 17( 5 ): 24– 27.
- [ 14 ] 张环, 刘敏江. 填充聚合物的流变行为[ J ]. 现代塑料加工应用, 2001, 13( 3 ): 58– 62.
- [ 15 ] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[ M ]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003, 1. 15– 56.
- [ 16 ] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates[ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6( 19 ): 57– 63.
- [ 17 ] PAYNE A R, WHITAKER R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers[ J ]. Rubber Chem Technol, 1971, 44: 440– 479.
- [ 18 ] CASSAGNAU P. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state[ J ]. Polymer, 2003, 44: 2455– 2462.
- [ 19 ] GAUTHIER C, REYNAUD E, VASSOILLE R, et al. Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber[ J ]. Polymer, 2004, 45: 2761– 2771.
- [ 20 ] LION A, KARDELKY C. The payne effect in finite viscoelasticity[ J ]. International Journal of Plasticity, 2004, 20( 7 ): 1313– 1345.

---

基金项目: 福建省 十一·五 科技重大专项专题( 2007HZ0001-1 ); 国家十一·五 科技支撑计划项目( 2007BAC20B01-1 ); 福建省教育厅资助项目( JB08034 )

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-03-10

作者简介: 游瑞云( 1978 ), 女, 实验师, 硕士, 现从事环境友好材料的研究. 联系地址: 福建师范大学化学与材料学院( 350007 ), E-mail: you-ruiyun@tom.com

通讯作者: 陈庆华, 联系地址: 福建师范大学化学与材料学院( 350007 ), E-mail: cqhuar@pub5.fz.fj.cn

---

( 上接第 6 页 )

- [ 8 ] KARMA A. Phase field formulation for quantitative modeling of alloy solidification[ J ]. Physical Review Letters, 2001, 87( 11 ): 115701– 1– 4.
- [ 9 ] ECHEBARRIA B, FOLCH R, KARMA A, et al. Quantitative phase field model of alloy solidification[ J ]. Physical Review E, 2004, 70: 061604– 1– 22.
- [ 10 ] LAN C W, SHIH C J. Efficient phase field simulation of a binary dendritic growth in a forced flow[ J ]. Physical Review E, 2004, 69: 031601– 1– 10.
- [ 11 ] GR N SY L, PUSZTAI T, WARREN J A. Modelling polycrystalline solidification using phase field theory[ J ]. J Phys: Condens Matter, 2004, 16 : R1205– R1235.
- [ 12 ] 路阳, 王帆, 朱昌盛, 等. 等温凝固多晶粒生长相场法模拟[ J ]. 物理学报, 2006, 55( 2 ): 780– 785.
- [ 13 ] TONG X, BECKERMANN C, KARMA A, et al. Phase field simulation of dendritic crystal growth in a forced flow[ J ]. Physical Review E, 2001, 63: 061601– 1– 16.
- [ 14 ] ROSAM J, JIMACK P K, MULLIS A M. An adaptive, fully implicit multigrid phase-field model for the quantitative simulation of non-isothermal binary alloy solidification[ J ]. Acta Materialia, 2008, 56 : 4559– 4569.
- [ 15 ] AL-RAWAHI N, TRYGGVASON G. Numerical simulation of dendritic solidification with convection: two-dimensional geometry[ J ]. Journal of Computational Physics, 2002, 180: 471– 496.
- [ 16 ] HERLACH D M, ECKLER K, KARMA A, et al. Grain refinement through fragmentation of dendrites in undercooled melts [ J ]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304– 306: 20– 25.
- [ 17 ] MULLIS A M. Quantification of mesh induced anisotropy effects in the phase-field method[ J ]. Computational Materials Science, 2006, 36: 345– 353.
- [ 18 ] 龙文元, 蔡启舟, 陈立亮, 等. 二元合金等温凝固过程的相场模型[ J ]. 物理学报, 2005, 54( 1 ): 256– 261.

---

基金项目: 西安科技大学培育基金资助课题( 200847 )

收稿日期: 2009-03-07; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 郝丽梅( 1979 ), 女, 硕士, 讲师, 主要从事对流与凝固研究. 联系地址: 西安市雁塔中路 58 号西安科技大学理学院应用物理系( 710054 ), E-mail: c2002z@nwpu.edu.cn

---