



关于高分子液体“高黏度”和“剪切变稀”的讨论

陈晓明*, 张璟焱, 徐文总, 刘 瑾

(安徽建筑大学材料与化学工程学院高分子材料与工程系, 合肥 230601)

摘要: 高分子材料的“高分子量”是其区别于小分子材料的重要特点, 由此导致高分子液体(包括高分子熔体和浓溶液)具有区别于小分子液体的一系列奇异流变现象, 如“高黏度”和“剪切变稀”。本文从高分子液体“高黏度”和“剪切变稀”的实验现象入手, 对其发生原因、对材料生产的指导性意见、与日常生活的联系、实际生产因素如温度和浓度的影响等方面进行了讨论, 介绍了笔者在教学过程中为增加学生对聚物流变学的理解和学习兴趣而积累的教学内容和教学实例。

关键词: 高分子; 黏度; 剪切变稀

高分子是由很大数目($10^3 \sim 10^4$)的结构单元通过化学键连接而成的化合物, 因而“高分子量”就成为其区别于小分子化合物的最重要的特点, 并由此带来高分子液体(包括高分子熔体和浓溶液)一系列奇异的流变现象, 高黏度和剪切变稀正是其中之一。由于高分子材料的成型加工通常需要在液体状态下完成, 所以剪切黏度以及高分子液体的剪切变稀也就成为高分子行业从业人员重点关注的流变学参数和流变现象之一^[1~6]。对于高分子材料与工程专业的本科生来说, 在《聚物流变学》课程的学习过程中正确理解高分子液体的高黏度和剪切变稀等一系列奇异流变现象, 有助于学生串连高分子专业基础课程《高分子化学》、《高分子物理》和后续的《聚合物成型加工》课程知识, 提高学习兴趣, 增强分析问题、解决问题的能力。

1 为什么高分子液体具有高黏度?

从牛顿黏性定律 $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$ 来看, 黏度等于单位剪切速率时, 单位面积上所受的剪切应力, 由于应力 σ 的单位是 Pa , 而剪切速率等于剪切形变对时间的微分, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, 剪切形变是无量纲物理量, 剪切速率单位即是时间单位的倒数 s^{-1} , 因此黏度单位是应力单位和剪切速率单位的复合单位, 也就是 $Pa \cdot s$ 。水的黏度大约是 $10^{-3} Pa \cdot s$, 而通常高分子熔体的黏度很大, 可以达到 $10^2 \sim 10^4 Pa \cdot s$, 也就是水的黏度的约十万至一千万倍, 那么高分子液体为什么会具有如此高的黏度呢?

如果从黏度的基本物理意义入手, 就不难理解高分子液体区别于小分子液体而具有高黏度的奇异流变现象。黏度的物理意义是反映液体在流动时液体分子间由于相互作用而产生的流动阻力即内摩擦力的大小。由于聚合物的“高分子量”, 分子链间的范德华力作用要比小分子液体强很多, 因此流动阻力增大, 表现出“高黏度”的流变特征。这一点对高分子材料的成型加工是不利的, 因为黏度大意味着加工流动性差, 将增加生产耗能和加工机械磨损。因此, 高分子材料在成型加工时就需要进行降黏操作, 以改善加工流动性。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.008

收稿: 2018-05-24; 修回: 2019-02-06;

基金项目: 安徽建筑大学校级质量工程项目(2017jy19), 安徽省高等学校省级质量工程项目(2016gxxk028, 2016zy031, 2016jxtd029);

* 通讯联系人: 陈晓明, 主要从事高分子化学与物理有关的教学和科研工作。E-mail: chenxmyn@hotmail.com.

2 从高分子液体黏度看高分子的分子结构差异

高分子分子结构的差异带来性能上的不同。举一个简单的例子,从参考材料中可以查阅到一些高分子液体的零剪切黏度参考值^[7],比如重均分子量为 10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)在 190°C 时 $\eta_0 = 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 而重均分子量同为 10^5 的低密度聚乙烯(LDPE)在 170°C 时 $\eta_0 = 3 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 为什么分子量相同的聚乙烯产品,LDPE 在较低温度时反而比 HDPE 在较高温度时的黏度低很多呢? 出现以上黏度特征不同的根本原因在于 HDPE 和 LDPE 的支化程度和支链形态不同。HDPE 为短支链梳型支化,而 LDPE 为长支链星型支化,当支链长度不足以使支链本身缠结时,长链支化使分子链更加紧凑(更多的结构单元被用于支链而非主链),高分子链间距增大,相互作用减弱,黏度减小。

再举另外两个例子:重均分子量为 3×10^5 的聚丙烯在 220°C 时, $\eta_0 = 3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 而重均分子量略低一些(2.5×10^5)的聚苯乙烯在同样的温度下(220°C)却具有较高的零剪切黏度 $\eta_0 = 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[7], 其原因是聚苯乙烯带有较大体积的侧基苯环,链段运动相对较困难,分子链间相互作用较强,导致黏度增大。

重均分子量为 2×10^5 的聚丁二烯在 100°C 时, $\eta_0 = 4 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 而重均分子量同为 2×10^5 的聚异戊二烯在同样的温度下(100°C)却具有较低的零剪切黏度 $\eta_0 = 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[7], 这是由于相较于聚丁二烯,聚异戊二烯带有甲基侧基,其空间位阻使分子链间距增大,相互作用减弱,黏度减小。

3 剪切变稀现象发生的原因

大多数高分子材料其主链由碳碳单键连接而成, σ 电子云具有轴对称性,由碳碳单键连接的两个碳原子可以作绕轴相对旋转而不影响碳碳单键的稳定性,称为内旋转。由于“高分子量”,高分子链通过内旋转可能采取的构象数非常之多,并且可以通过内旋转来改变自己的构象而呈现不同程度的蜷曲状态,称为高分子链的柔性。

可以试想,具有一定柔顺性的高分子链所组成的高分子液体在流动时受到剪切力的作用,高分子链可以通过内旋转改变自身构象而沿外力方向取向,取向后的高分子链间相对流动阻力减少,出现黏度随剪切速率增大而减小的实验现象,这就是“剪切变稀”。

4 剪切变稀现象的一个重要参数——临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$

值得我们注意的是,并非施加任意大小的剪切速率都可以使高分子液体发生“剪切变稀”现象,需要达到临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 才会发生。

高分子链在承受剪切时,其沿外力方向的取向和解取向、解缠结和重新缠结均有可能发生。试想,如果剪切速率较小,一次剪切完成之后,发生了高分子链的取向和解缠结,而在下一次剪切还没有到来之前,高分子链就已经通过内旋转改变自身构象重新卷曲和缠结,这样从总体上看高分子链并没有偏离其平衡构象,也就不会发生“剪切变稀”的实验现象,只有当剪切速率增大到一定数值,这一数值足够大以至于使得高分子链偏离自身的平衡构象,才会出现流动阻力下降也就是“剪切变稀”。

5 日常生活中的剪切变稀现象

如果我们仔细观察和思考,就不难发现在我们的日常生活中也有高分子“剪切变稀”现象。找到它们并且跟学生讲解清楚,就会让学生感觉到《聚合物流变学》的学习并非枯燥乏味,它距离生活也非常近,从而增加学生的学习兴趣。

我们都有这种印象,夏天家里煮稀饭,小孩为了使很烫的稀饭快些凉下来,就用筷子搅和,以便散热,

这时家长会说“别搅了,越搅越稀”,这就是生活中的高分子“剪切变稀”。因为大米的主要成分是淀粉,而淀粉是葡萄糖的聚合物,是一种高分子材料,大量淀粉溶解在水中形成的浓溶液也必然具有高分子液体所具有的奇异流变现象“剪切变稀”,也就是这里的“越搅越稀”。笔者在课堂教学中引入此例,取得了较好的教学效果,学生学习《聚合物流变学》的兴趣明显提升。

6 温度和溶液浓度对高分子液体“高黏度”和“剪切变稀”性质的影响

当温度远高于玻璃化转变温度 T_g 时($T > T_g + 100^\circ\text{C}$),高分子熔体黏度与温度的依赖关系可用阿伦尼乌斯方程描述: $\eta_0 = Ke^{\frac{E_a}{RT}}$, 其中 η_0 为零剪切黏度, K 为材料常数, E_a 为黏流活化能,其定义是流动单元用于克服位垒由原位置跃迁到附近的“空穴”所需的最小能量,它反映了材料流动的难易程度,由于高分子的最小独立运动单元是链段,因此它实质上反映了链段运动的难易程度,同时由于它处在幂指数的分子位置上,所以也可表征材料黏度随温度变化的敏感性。

温度对材料黏度的影响规律主要有:(1)温度升高,材料黏度下降,即“升温降黏”,其原因可以理解为温度升高,分子热运动加剧,分子间距增大,分子间相互作用减弱。这种影响在低剪切速率范围更加明显,特别是对 η_0 的影响很大;(2)不同温度下的黏度-剪切速率曲线形状相似,只是位置因温度不同而相对位移。不难想到,“升温降黏”与“剪切变稀”具有等效性,二者均使高分子液体黏度降低,由于剪切速率相当于时间的倒数,所以称之为“时温等效”。值得指出的是,利用“时温等效”可以将不同温度下的流动曲线通过平移叠加成一条总曲线,从而获得更宽剪切速率范围内的材料黏度数据。

对高分子浓溶液来说,高分子间的相互作用随溶液浓度增大而迅速增强,受剪切作用时高分子的取向使流动阻力下降,因此高分子浓溶液类似于高分子熔体,同样具有“高黏度”和“剪切变稀”的特征。

7 结论

高分子材料独特的分子结构特点“高分子量”带来高分子液体在流动时一系列奇异的流变学现象,例如“高黏度”和“剪切变稀”。讲清其发生原因、对高分子材料生产的指导性意见、与日常生活的联系以及实际生产因素如温度和浓度的影响,有助于加深高分子专业学生对聚合物流变性的理解,串连专业知识,增强专业学习兴趣。

参考文献:

- [1] 金日光. 高聚物流变学及其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986, 44~60.
- [2] 顾国芳, 浦鸿汀. 聚合物流变学基础. 上海: 同济大学出版社, 2000, 2~6.
- [3] 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2000, 208~215.
- [4] 王玉忠. 高聚物流变学导论. 成都: 四川大学出版社, 1993, 155~210.
- [5] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1988, 29~67.
- [6] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2009, 52~62.
- [7] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学. 北京: 高等教育出版社, 2002, 6~7.

Discussion on “High Viscosity”and “Shear Thinning”of Polymer Liquids

CHEN Xiao-ming* , ZHANG Jing-yan, XU Wen-zong, LIU Jin
(Department of Polymer Materials and Engineering, School of Materials & Chemical Engineering ,
Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

Abstract:“High molecular weight” is the most important characteristic of polymers compared with small molecules. It leads to various unconventional rheological phenomena such as “high viscosity”and “shear thinning”. Discussions on "high viscosity" and "shear thinning" of polymer liquids were made on the causes, the guiding opinions on material production, the links with daily life and the influences of temperature and concentration. The author introduced the accumulation of contents and examples in the teaching process to deepen the understanding of the students on polymer rheology and increase the students’ interest in learning.

Key words:Polymer; Viscosity; Shear thinning