

研究简报

线型聚乙烯及其共聚物的挤出畸变与熔体粘弹性的关系

吴其晔, 巫静安, 温学明, 王 新, 李 鹏, 王淑英

(青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要: 采用恒速型双筒毛细管流变仪研究了一类线型聚乙烯熔体的挤出畸变与熔体非线性粘弹性的关系。实验研究了发生畸变时挤出压力的振荡规律, 发现线型大分子或带小侧基的大分子熔体, 容易发生壁滑和挤出压力振荡; 而有较大侧基、或分子量分布宽、或带大量短支链的熔体, 挤出畸变现象较轻。挤出畸变与熔体的弹性及熔体-壁面吸附状态紧密相关。容易发生壁滑和挤出压力振荡的熔体, 弹性较大(入口压力降大); 在壁面的吸附作用强(壁面临界剪切应力大)。稳态剪切粘度大小与挤出畸变和压力振荡的关系不大; 而拉伸应力和拉伸粘度大的熔体较易发生壁滑和挤出压力振荡。

关键词: 线型聚乙烯熔体; 挤出畸变; 壁滑; 压力振荡; 非线性粘弹性

熔体的非线性粘弹性无疑是聚合物最重要, 也最奇特的性质之一。粘度剪切稀化、法向应力差效应、挤出胀大、拉伸变形、次级流动、挤出畸变(熔体破裂)等是其代表性现象^[1,2]。

聚合物熔融挤出时, 当剪切应力超过临界剪切应力将发生挤出畸变。根据挤出物外观不同, 畸变大体分为两类: 一称 LDPE 型, 即以低密度聚乙烯为代表的支化聚合物熔体, 多发生无规畸变; 一称 HDPE 型, 是以高密度聚乙烯为代表的线型聚合物熔体, 畸变时一般先出现竹节状、螺旋状的有规畸变, 应力继续升高, 又发生无规畸变^[1]。发生有规畸变时, 熔体在口模壁出现壁滑(或时粘时滑)现象, 熔体与口模壁间形成滑动动力学边界。

从材料本征性质看, 这种非线性粘弹性产生于聚合物特殊的长链分子结构和分子链松弛动力学。一则长分子链容易形成分子水平(严格说是链段尺度)上的缠结, 这种特殊相互作用是导致高熔体粘度、慢松弛动力学、高法向应力差效应的重要根源; 二则高分子液体结构层次的多重性、微观运动单元的多重性、松弛运动形式的多重性决定其具有广阔的松弛时间谱。而与分子整链运动相联系的特征时标可以非常长, 造成微观松弛运动与宏观流体形变不同步, 使剪切变稀、挤出出口膨胀、熔体破裂等非线性粘弹效应十分显著^[1]。

由于不论何种流动形式都不可避免地出现挤出畸变, 人们曾猜测, 这些现象应起源于熔体本构关系的不稳定性。Vinogradov 等在研究聚丁烯熔体挤出特性时发现, 熔体发生粘-滑转变时的剪切速度与动态模量 G' , G'' 频谱有关, 推测粘-滑转变与聚合物粘流态-高弹态的本体转变有关^[3]。许多研究者还认为, “粘-滑转变”应与熔体和金属表面的相互作用发生突变有关, 而且“壁滑”是引起挤出畸变及熔体破裂的原因。德国学者 Uhland 基于计算固体摩擦力的 Coulomb's 定律提出一种描述壁滑现象的模型, 给出了熔体滑移规律^[4]。但由于壁滑速度 v_s 难以测量, 结果意义不大。

1979 年 de Gennes 提出一种无聚合物吸附链的理想情形, 提出用“外推滑移长度 b ”替代壁滑速度, 使壁滑机理研究有了新突破^[5]。de Gennes 从标度理论说明“外推滑移长度 b ”的潜在意义。指出临界外推滑移长度 b_c 与熔体粘度 $\eta(\gamma)$ 有同样的标度行为, 因此它们对分子量的依赖关系应相同。王十庆采用高密度聚乙烯证实了 b_c 与材料分子量有 3.5 次幂律关系, 与粘度 ~ 分子量的幂律关系相近^[6]。

基金项目: 国家自然科学基金(50273016);

作者简介: 吴其晔, 青岛科技大学教授, 博士生导师

但是长期以来, 我们对这些十分重要的聚合物熔体的粘弹性质, 尤其是熔体弹性行为知之不多, 实验研究和定量测量均很缺乏。本实验选择一批线型聚乙烯及其共聚物, 研究其发生壁滑、压力振荡和挤出畸变的规律, 探讨与熔体非线性粘弹性的联系。

1 实验部分

1.1 原材料

实验选用的聚乙烯及共聚物结构特点见表 1。

表 1 不同聚乙烯及共聚物的结构特点
Table 1 Structure characters of PE and its copolymers

聚合物	厂家	结构特点	密度/(g·cm ⁻³)	熔融指数/(g·(10 min) ⁻¹)
HDPE-DGD 6084	齐鲁石化公司	乙烯-丁烯共聚物	0.958	1.432(5 kg, 190℃)
EPDM-Nordel13745P	DuPont Dow	乙烯-丙烯共聚物	0.880	门尼粘度 ML ₁₊₄ ²⁵ =45
HDPE-DGD 2480	齐鲁石化公司	乙烯-丁烯共聚物	0.944	0.304(5 kg, 190℃)
HDPE-DGD 6098	齐鲁石化公司	乙烯-丁烯共聚物	0.949	1.675(5 kg, 190℃)
HDPE-DGD 2400	齐鲁石化公司	乙烯-己烯共聚物		0.477(5 kg, 190℃)
POE-Engage-GPE8150	DuPont Dow	乙烯-辛烯共聚物	0.870	0.540(2.16 kg, 190℃)
POE-Engage-GPE8003	DuPont Dow	乙烯-辛烯共聚物	0.890	1.360(2.16 kg, 190℃)
LLDPE-DFDA7042	齐鲁石化公司	线型分子带较多短支链	0.920	2.0±0.2
双峰 PE-SP2520	日本三井公司	相对分子质量双峰分布	0.925	1.738(2.16 kg, 190℃)

表中 EPDM-Nordel 和 POE-Engage 为采用限定几何构型茂金属催化得到的新型聚烯烃弹性体, EPDM 为乙烯-丙烯共聚物, POE 为乙烯-辛烯共聚物。SP2520 为相对分子质量有双峰分布的聚乙烯。线型低密度聚乙烯(LLDPE) 虽是线型分子链结构, 但短支链远多于高密度聚乙烯。

1.2 恒速型双筒毛细管流变仪

采用英国 Bohlin 公司产 RH2000 恒速型双筒毛细管流变仪。仪器结构原理见图 1。长短两根毛细管中一为短口模(长径比 $L/d=0.4$, 位于右方), 另一根为长口模($L/d=16$, 位于左方)。料筒中熔体温度相同, 两柱塞以相等速度下推。测量时从两料筒分别测得压力 P_R 、 P_L , 由此可求出毛细管入口压力降 P_0 , 用以表征熔体弹性; P_L-P_0 等于毛细管上压力降, 用以计算粘度。这种设计可以方便地进行入口压力校正, 无须作 Bagley 校正。可同时比较物料的粘性和弹性。该流变仪还给出熔体拉伸应力和拉伸粘度的值, 还可以测量出口膨胀比和评价挤出物外观。

仪器需要设定的物理量主要有: 实验温度($T/^\circ\text{C}$)、柱塞速度($V/\text{mm}\cdot\text{m}^{-1}$) 按时间分段由低到高程序设定、毛细管长径比 L/d 及毛细管入口角 α 。

测量的物理量主要有: 左右压力传感器的数值(P_R 、 P_L/Pa)、柱塞下降位置(mm); 计算得到在每一个设定柱塞速度下的校正剪切速率($\dot{\gamma}_c/\text{s}^{-1}$)、剪切应力(σ/Pa)、校正剪切粘度($\eta_c/\text{Pa}\cdot\text{s}$)、拉伸应变率($\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$)、拉伸应力($\sigma_{\text{拉}}/\text{Pa}$)、拉伸粘度($\eta_{\text{拉}}/\text{Pa}\cdot\text{s}$)、非牛顿指数 n 。

计算公式如下:

体积流量: $Q=S\cdot V\ (\text{mm}^3\cdot\text{s}^{-1})$ (1)

校正剪切速率(Rabinowitsch correction): $\dot{\gamma}_c=\left(\frac{3n+1}{4n}\right)\frac{4Q}{\pi r^3}\ (\text{s}^{-1})$ (2)

毛细管入口压力降和剪切应力: $P_0=P_R-\frac{P_L-P_R}{L_L-L_R}L_R\ (\text{Pa});\ \sigma=\frac{(P_L-P_0)r}{2L_L}\ (\text{Pa})$ (3)

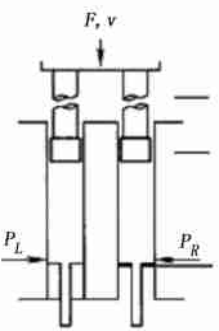


图 1 双筒毛细管流变仪结构示意图
Figure 1 Sketch map of RH2000 capillary rheometer

$$\text{校正剪切粘度: } \eta_c = \frac{\sigma}{\gamma_c} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (4)$$

$$\text{拉伸应力: } \sigma_{\text{拉}} = \frac{3(n+1)}{8} P_0 \quad (\text{Pa}); \text{ 拉伸应变率: } \epsilon = \frac{4\eta}{3(n+1)} \cdot \frac{\gamma^2}{P_0} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (5)$$

$$\text{拉伸粘度: } \lambda = \frac{9}{32} \frac{(n+1)^2}{\eta} \frac{P_0^2}{\gamma^2} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (6)$$

式中: S 为料筒横截面积, L_L 长口模长度, L_R 短口模长度。

2 结果与讨论

2.1 挤出压力振荡和壁滑现象

对表 1 中各试样, 分别在不同温度下(150~210℃)作毛细管挤出实验。发现其中有一类试样在挤出压力超过某一临界值后, 发生压力振荡, 熔体在口模壁出现壁滑(或时粘时滑)现象, 挤出物外观发生一段光滑一段粗糙的节状有规畸变。几种样品的压力振荡曲线如图 2、3、4 所示。图中横轴标出的时间坐标实际是按时间程序分段的不同剪切速度值, 随时间发展剪切速度增大, 挤出压力也增大; 达到临界压力时, 发生压力振荡。可以看出对于 HDPE-DGD6084、EPDM-Nordel3745、HDPE-DGD2480 几种样品, 压力振荡很有规律性。剪切速度增大, 振荡频率加大, 周期变短, 而压力绝对值不再升高, 压力振荡幅度变化不大。

根据图中的压力振荡幅度作者得到一种在恒速型流变仪中计算熔体滑移速度 v_s 、临界外推滑移长度 b_c 的方法。通过测量压力振荡幅度先求出发生粘-滑转变时熔体在管壁的剪切速率的变化 $\gamma_{\&f}$ 、 $\gamma_{\&g}$, 然后由下式计算 v_s 、 b_c ^[7]:

$$v_s = \frac{Q - \frac{1}{4} \gamma_2 \cdot \pi R^3}{\pi R^2} = \frac{Q}{\pi R^2} - \frac{1}{4} \gamma_2 \cdot R \quad (7)$$

$$b_c = v_s / \gamma_1 \quad (8)$$

式中 Q 为体积流量, R 为毛细管半径, γ_1 、 γ_2 分别为同一流量下粘界面和滑界面处的剪切速率。由公式(7、8)可知滑移速度和临界外推滑移长度均与体积流量和毛细管尺寸有关。

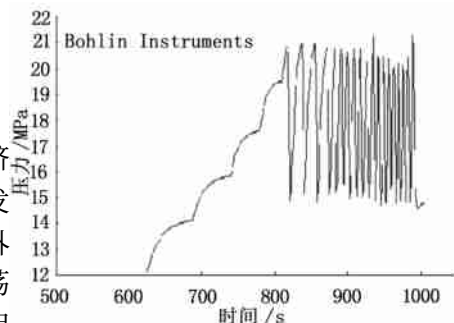


图 2 HDPE-DGD6084 在 180℃ 挤出的压力振荡图

Figure 2 Extrusion pressure oscillation of HDPE-DGD6084 at 180 °C

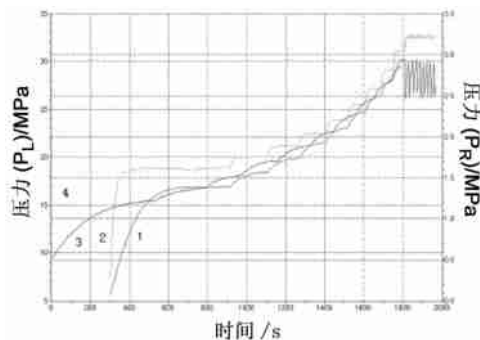


图 3 EPDM-Nordel 3745 在 150℃, 160℃ 的压力振荡图

图中曲线: 1—挤出温度 150℃, P_L 值; 2—150℃, P_R 值;
3—挤出温度 160℃, P_L 值; 4—160℃, P_R 值;

Figure 3 Pressure oscillation of EPDM-Nordel3745 at 150 °C, 160 °C

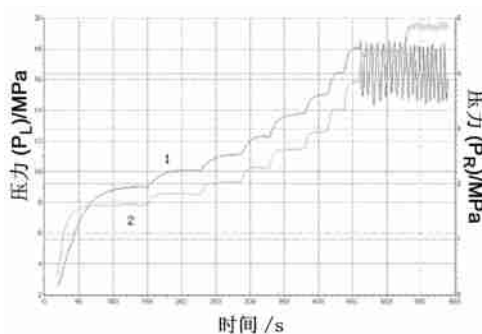


图 4 HDPE-DGD2480 在 170℃ 的压力振荡图

图中曲线: 1—170℃, P_L 值; 2—170℃, P_R 值;

Figure 4 Pressure oscillation of HDPE-DGD2480 at 170 °C

以 HDPE-DGD6084 试样为例,分析其在 180℃、190℃、200℃、210℃时挤出的压力振荡现象。分别量取在长口模和短口模上压力波动的峰值和谷值,由公式(7、8)计算滑移速度与临界滑移外推长度,结果见表 2。

表中可见,发生滑移时熔体在毛细管壁的滑动速度约每秒几厘米的量级,且随着挤出速度的增大而增大,与实验观察到的现象相符。临界外推滑移长度在毫米数量级,与文献^[9]的报道相似。熔体温度升高,压力振荡的幅度变化不大,但发生壁滑的临界剪切速度升高,表中看出 180℃时,在第 6 时间段的剪切速度下($\gamma=486.8\text{s}^{-1}$)发生压力振荡;而在 210℃时,到第 8 段的剪切速度($\gamma=1209\cdot2\text{s}^{-1}$)才发生压力振荡,说明温度升高有助于抑制壁滑和挤出畸变现象发生。

表 2 恒速型流变仪测量 HDPE-DGD6084 的滑移速度和临界外推滑移长度

Table 2 Slip velocity at wall and critical extrapolation length of HDPE-DGD6084

温度/℃	时间段次 *	压力值 P/MPa				滑移速度 $v_s/(mm \cdot s^{-1})$	临界外推滑移长度 b_c/mm
		长口模		零口模			
		峰值	谷值	峰值	谷值		
180	6	20.82	14.96	3.070	3.000	38.00	0.319
	7	20.63	15.02	3.503	3.430	55.45	0.319
	8	20.42	14.78	3.968	3.910	79.33	0.617
190	7	21.99	15.66	3.430	3.320	42.54	0.190
	8	21.52	16.00	3.895	3.780	93.58	0.441
	9	20.42	16.19	4.386	4.260	105.56	0.677
200	8	22.75	15.09	3.817	3.698	71.23	0.391
	9	21.68	15.75	4.292	4.140	101.13	0.529
210	8	22.33	14.93	3.810	3.700	74.85	0.490
	9	21.20	15.86	4.220	4.170	102.24	0.560

*注:这儿时间段次实际上是按时间段设置的不同挤出流量(或剪切速度),段次越高,流量越大。

2.2 不同试样挤出畸变现象对比

归纳表 1 中各试样,发现不同熔体发生壁滑和挤出压力振荡的规律不同,大体可分为两类,见表 3。表中前四种样品,容易发生熔体壁滑和压力振荡,振荡信号很强,见图 2、3、4。特别 HDPE-DGD6084 在 180、190、200、210℃下均出现挤出压力振荡,振荡幅度达到 6MPa。而表下方五种样品实验中未观察到压力振荡。从材料结构特点看,前四种样品属于线型大分子或带小侧基(C3、C4)的大分子,分子链长,容易发生缠结。下方几种样品或侧基较大(如与 C6、C8 共聚的产品)、或相对分子量分布宽(如双峰分布 PE),或含大量短支链(如线性低密度聚乙烯),这些不同结构特点往往有同样的作用,即使分子链缠结程度下降。文献^[6]报道,一个明显可观察的壁滑现象多发生在分子链缠结程度高的材料中,此类熔体弹性程度高,非牛顿流动性突出,容易发生壁滑和压力振荡。实验结果证实此结论。

表 3 不同聚乙烯及共聚物的壁滑和压力振荡规律

Table 3 Slip at wall and pressure oscillation of PE and its copolymer

聚合物	结构特点	壁滑现象	压力振荡程度	振荡幅度 /MPa
HDPE-DGD6084	乙烯-丁烯共聚物	时滑时粘	信号强,规律性强	$\Delta\approx6$
EPDM-Norde13745P	乙烯-丙烯共聚物	时滑时粘	信号较强,规律性好	$\Delta\approx4$
HDPE-DGD2480	乙烯-丁烯共聚物	时滑时粘	信号较强,规律性好	$\Delta\approx3$
HDPE-DGD6098	乙烯-丁烯共聚物	时滑时粘	信号弱,规律性差	$\Delta\approx2$
HDPE-DGD2400	乙烯-己烯共聚物	无滑动,挤出物光滑	无振荡	$\Delta=0$
POE-Engage-GPE8150	乙烯-辛烯共聚物	无滑动,挤出物光滑	无振荡	$\Delta=0$
POE-Engage-GPE8003	乙烯-辛烯共聚物	无滑动,挤出物光滑	无振荡	$\Delta=0$
LIDPE-DFDA7042	线型分子带大量短支链	无滑动,挤出物光滑	无振荡	$\Delta=0$
双峰 PE-SP2520	相对分子量双峰分布	无滑动,挤出物光滑	无振荡	$\Delta=0$

2.3 入口压力降和毛细管壁的剪切应力

毛细管入口压力降反映了聚合物熔体的弹性,一定程度上反映着分子链的缠结情况。粘度相同的熔

体入口压力降未必相同, 弹性大者入口压力降也大^[1]。熔体在毛细管壁的剪应力, 反映熔体与金属壁的相互作用, 相当于摩擦力; 而熔体在刚开始发生壁滑, 挤出压力刚开始出现振荡的剪应力, 相当于熔体与管壁的最大静摩擦力, 反映了熔体在金属壁面的吸附状态。剪应力大者为强吸附, 小者为弱吸附。

表 4 给出几种样品在不同柱塞推压速度下测得的入口压力降和熔体在毛细管壁的剪应力, 其中柱塞推压速度 = 20 mm·min⁻¹ 时, 有些样品已出现压力振荡, 因而剪切应力也出现波动。表 5 给出几种发生有规畸变的样品在刚开始出现壁滑和压力振荡时的剪切应力和入口压力降。

由表 4 可见, HDPE-DGD6084, DGD-6098, DGD-2480 等几种发生压力振荡的样品, 入口压力降均较高。相对而言 LLDPE-DFDA7042, 双峰 PE-SP2520, 聚烯烃弹性体 POE 等入口压力降较低, 均未发生压力振荡。两相比较, 从一个方面说明弹性较大的熔体, 分子链缠结程度高, 容易发生挤出畸变; 弹性较低的熔体, 分子链缠结程度低, 不易发生畸变。各种熔体在管壁处的剪应力基本在同一个数量级, 相对而言 HDPE-DGD2400, LLDPE-DFDA7042, 双峰 PE-SP2520 的管壁剪应力略小些, 而 HDPE-DGD6084 等几种发生压力振荡样品的管壁剪应力略大些, 表明这些熔体与管壁的吸附力较大。表 5 反映出类似的结果, 可以看出所有发生压力振荡的样品, 开始振荡时的熔体弹性都很大(高入口压力降), 且熔体与管壁的吸附作用较强(高管壁剪应力)。表中给出几种聚乙烯熔体开始振荡时的临界剪切应力均在 0.2~0.3 MPa 之间, 与文献^[2,6]报道的相符。

表 4 几种样品的入口压力降和管壁剪应力

Table 4 The pressure drop at entrance and shear stress at wall of HDPE etc samples

聚合物	挤出温度 /℃	柱塞速度= 10 mm·min ⁻¹		柱塞速度= 20 mm·min ⁻¹	
		入口压力降 P_R /MPa	管壁剪切应力 /kPa	入口压力降 P_R /MPa	管壁剪切应力 /kPa
HDPE-DGD6084	180	2.39	261.41	3.30	出现振荡
HDPE-DGD6098	180	2.49	234.00	3.27	出现振荡
HDPE-DGD2480	200	3.85	221.82	> 5.00	出现振荡
HDPE-DGD2400	200	3.20	169.92	4.34	208.49
LLDPE-DFDA7042	200	1.58	203.22	2.05	≈266.00
双峰 PE-SP2520	200	≈1.20	≈200.00	1.83	260.41
POE-Engage-GPE8150	200	≈2.00	≈310.00	2.79	362.29
POE-Engage-GPE8003	200	≈1.20	≈240.00	1.74	303.94

表 5 几种样品开始压力振荡时的剪切速度、应力及入口压力降

Table 5 The pressure drop at entrance and shear stress and shear rate at wall of HDPE etc samples at the beginning time of pressure oscillation

聚合物	挤出温度 /℃	开始振荡时的剪切速度 /s ⁻¹	开始振荡时的剪切应力 /kPa	开始振荡时的入口压力降 P_R /MPa
HDPE-DGD6084	180	486.82	> 261.41	3.03
	190	767.95	> 287.37	3.73
	200	767.68	> 275.76	3.63
	210	767.95	> 292.89	3.50
HDPE-DGD6098	180	484.22	> 251.47	3.02
	190	706.09	> 268.20	4.32
HDPE-DGD2480	200	387.72	> 221.00	4.41
EPDM-NordeB745	150	99.60	380.47	3.23

上述分析告诉我们, 聚合物熔体发生挤出畸变和壁滑, 既与熔体分子链缠结程度有关, 也与熔体与壁面的相互作用有关, 是熔体在管壁的吸附情况和分子链缠结程度共同决定了滑动强度。更确切些说, 可以将界面相互作用的突变视为引起异常流动的外因, 而分子链缠结程度的强弱则是引起宏观可测量的壁

滑的内因。

熔体在管壁吸附及滑动情况可由图 5 表示。图中(a)为普通粘流体动力学界面,熔体在壁面无滑动,速度为零。图中粗线代表吸附于壁上的分子链,简称吸附链,其他为自由链。注意吸附链与自由链间有缠结。(b)、(c)两图为剪切应力超过临界剪切应力的情况。(b)图为强吸附壁,熔体与固体表面相互作用很强。虽然剪切应力大,吸附链仍粘附在固体表面,自由链与吸附链发生解缠结。粘滑转变发生在吸附链与自由链间层面上。(c)图为弱吸附壁,熔体与固体表面相互作用弱(如固体表面涂覆润滑层),在临界剪切应力以上,吸附链脱附。吸附链随主流区一起流动(有速度差),形成壁面滑移。

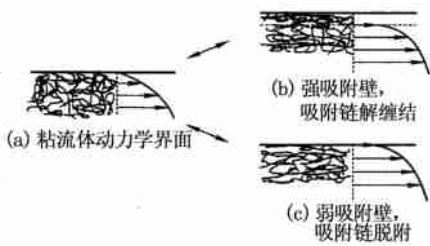


图 5 两种吸附壁模型及速度分布
Figure 5 The model of wall adhesion and the velocity distribution

对于强吸附壁情形,吸附区状态特别重要。吸附链与自由链在一定应力下解缠结是引起壁滑的重要原因。而吸附链可能是在链的中段一处或几处与管壁发生吸附,致使吸附链的自由伸展长度变短(1/2, 1/3或更短),容易与自由链发生解缠结。另一方面,吸附区处于高剪切区,脱缠结的吸附链很容易沿速度场取向,使吸附区熔体粘度下降。滑动时熔体发生柱塞流。

对于弱吸附壁的情形,不存在吸附区,熔体发生壁滑是整体滑移。可以想象,若熔体分子链缠结程度高,整体滑移可能性很大。

由此可见,要改善熔体挤出畸变主要有两种途径,一是减弱熔体分子链的缠结。如采用填充、共混、共聚等手段,降低分子链缠结程度,降低熔体的弹性;二是改变熔体与界面的吸附状态,如采用口模表面涂敷或抛光,使用内、外润滑剂等。作者曾用聚合填充法制备了一系列含不同份数高岭土的 UHMWPE/高岭土复合材料,发现填充高岭土后,一则使超高分子量聚乙烯粘度下降,同时使熔体破裂现象得到改善,熔体能顺利由毛细管挤出,见图 6。分析认为,这是由于与分子链紧密结合的填料粒子改变了聚乙烯分子链的缠结状态,从而改变熔体粘弹性所致^[9]。

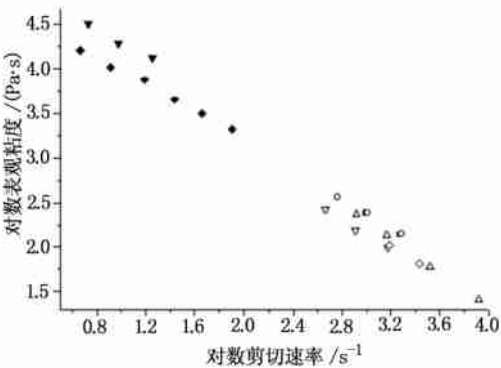


图 6 聚合填充法制备的 UHMWPE/Kaolin 复合材料的粘度曲线
填充高岭土份数: □—0% (wt); ○—5% (wt);
△—10% (wt); ▽—15% (wt); ◇, ◆—24% (wt)
Figure 6 Viscosity curves of UHMWPE/Kaolin composites by polymerization-filling

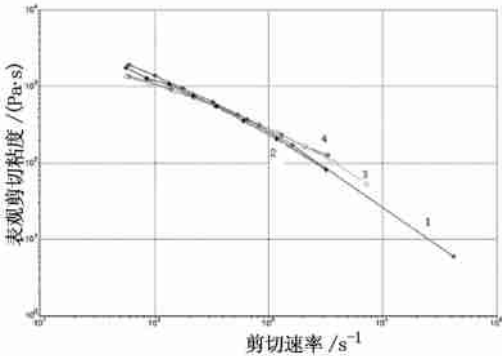


图 7 HDPE-DGD6084, 6098, SP2520, LLDPE-DFDA7042 的稳态剪切粘度(200℃)
1—HDPE-DGD6084; 2—HDPE-DGD6098;
3—LLDPE-DFDA 7042; 4—SP2520
Figure 7 The steady shear viscosity of HDPE etc samples at 200℃

2.4 稳态剪切粘度与拉伸粘度

比较样品的稳态剪切粘度,对于研究是否发生挤出压力振荡,并不能给出很多信息。图 7 是四种聚乙烯样品在 200℃时的稳态剪切粘度曲线,其中 HDPE-DGD6084, DGD-6098 易发生压力振荡,而 LLDPE-DFDA7042, SP2520 很少发生压力振荡。可以看出在相当宽的剪切速度范围内,四种样品的稳态剪切粘度

及剪切变稀效应相差不大。

与之对应,熔体拉伸形变的强弱则提供较多信息。拉伸形变是粘弹性液体的特殊性质,只有弹性液体才可能被拉伸。当熔体通过毛细管入口区,由于流道截面尺寸急剧变化,熔体承受强烈拉伸形变。熔体拉伸应力或拉伸粘度的大小从一个角度反映材料弹性的大小。表 5 给出几种样品在不同柱塞推压速度(不同流量)下测得的拉伸应力值。表中可见,相同流量下,凡容易发生挤出畸变和压力振荡的熔体承受的拉伸应力大,再次说明这些熔体弹性较大,分子链缠结程度高。而挤出畸变较轻的材料,拉伸应力小,材料弹性较弱。

表 6 不同柱塞速度下熔体承受的拉伸应力和拉伸速率
Table 6 The extensional stress and extensional rate of HDPE etc samples

聚合物	挤出温度/℃	柱塞速度= 10 mm·min ⁻¹		柱塞速度= 20 mm·min ⁻¹	
		拉伸应力/kPa	拉伸速率/s ⁻¹	拉伸应力/kPa	拉伸速率/s ⁻¹
HDPE-DGD6084	180	921. 28	127. 02	> 996. 57	≈310. 00
HDPE-DGD6098	180	≈1 080. 00	≈67. 00	≈1 870. 00	> 208. 00
HDPE-DGD2480	200	2 890. 36		> 4 000. 00	出现振荡
HDPE-DGD2400	200	≈1 510. 00	≈26. 00	2 010. 96	52. 53
LLDPE-DFDA7042	200	823. 55	50. 65	≈970. 00	≈111. 00
双峰 PE-SP2520	200	≈635. 00	≈65. 00	920. 71	117. 27
POE-Engage-GPE8150	200	≈930. 00	≈85. 00	1 178. 47	196. 08
POE-Engage-GPE8003	200	≈610. 00	≈80. 00	848. 18	155. 35

3 结 论

- (1) 以HDPE为代表的一类聚合物挤出时,当挤出压力达到临界压力,发生有规挤出畸变、熔体壁滑和压力振荡。压力振荡规律性强。随剪切速度增大,振荡频率加大,周期变短,而压力绝对值不再升高、压力振荡幅度变化不大。温度升高有助于抑制壁滑和挤出畸变现象发生;
- (2) 不同聚合物发生壁滑和压力振荡的规律不同。线型大分子或带小侧基的大分子熔体,容易发生壁滑和压力振荡。有较大侧基、或分子量分布宽(如双峰分布 PE)、或带大量短支链(如 LLDPE)的材料,挤出壁滑现象较轻,实验中未观察到压力振荡现象;
- (3) 挤出畸变与熔体的弹性及熔体-壁面吸附状态紧密相关。容易发生壁滑和挤出压力振荡的熔体,弹性较大(入口压力降大);与壁面的吸附作用强(壁面临界剪切应力大)。弹性较小,分子链缠结程度低的材料,挤出畸变现象较轻;
- (4) 稳态剪切粘度的大小与挤出畸变和压力振荡关系不大;容易发生壁滑和压力振荡的熔体的拉伸应力和拉伸粘度较大。

参考文献:

[1] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学. 北京: 高等教育出版社,2002. 286~317.

[2] Han C D. 聚合物加工流变学. 徐僖, 吴大诚译. 北京: 科学出版社, 1985. 356~385.

[3] Vinogradov C V, Malkin A Y. Rheology of Polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1980.

[4] Uhland E. Das anomale Fließverhalten von Polyäthylen hoher Dichte. Rheol Acta, 1979, 18(1): 1~24.

[5] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithasa and London: Cornell Univ Press, 1979.

[6] 王十庆. 毛细管流动中的聚合物熔体分子不稳定性. 何天白, 胡汉杰编, 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, 1998. 217~232.

[7] 吴其晔,王新,等. 临界外推滑移长度的解析、测量及流变学意义. 见: 中国化学会. 2003 全国高分子学术论文报告会论文集. 杭州: 2003. B398~399.

[8] Wu Q Y, Wang X, Hu Y L, Qi Z N. Unusual rheological behaviors of linear PE and PE/Kaolin composite. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2154~2161.

(下转 100 页)

- [50] Chen X G, Wang Z, Park H J. *Biomaterials*, 2002, 23: 4609 ~ 4614.
- [51] Muzzarelli R A A. *USP* 5378472, 1995.
- [52] Ono K, Saito Y, Ishihara M, et al. *J Biomed Mater Res*, 2000, 49: 289 ~ 295.
- [53] Ishihara M, Ono K, Saito Y, et al. *Int Cong Ser*, 2001, 1223: 251 ~ 257.
- [54] Ishihara M, Nakanishi K, Ono K. *Biomaterials*, 2002, 23: 833 ~ 840.
- [55] Hoekstra A, Struszczyk H, Kivekas O. *Biomaterials*, 1998, 19: 1467 ~ 1471.
- [56] Mi F L, Wu Y B, Shyu S S, et al. *J Biomed Mater Res*, 2002, 59: 438 ~ 449.
- [57] Loke W K, Lau S K, Yong L L, et al. *J Biomed Mater Res*, 2000, 53: 8 ~ 17.
- [58] Yusof N L B M, Lin L Y, Khor E. *J Biomed Mater Res*, 2001, 54: 59 ~ 68.
- [59] Su C H, Sun C S, Juan S W. *Biomaterials*, 1997, 18: 1169 ~ 1174.
- [60] Chung L Y, Schmidt R J, Hamlyn P F, et al. *J Biomed Mater Res*, 1994, 28: 463 ~ 469.
- [61] Mizuno K, Yanamura X, Yano K, et al. *J Biomed Mater Res*, 2003, 64: 177 ~ 181.
- [62] Kojima K, Okamoto Y, Miyatake K, et al. *Carbohydr Polym*, 2001, 46: 235 ~ 239.

Application of Chitin and Chitosan in the Wound Dressing

CHEN Yu¹, DOU Gui-fang², LUO Yun-jun¹, TAN Hui-min¹

(1 *School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

2 *Institute of Blood Transfusion, The Academy of Military Medical, Beijing 100850, China*)

Abstract: Chitin and chitosan are paid more and more attention in the field of wound dressing as their excellent properties of biocompatibility, biodegradability, nontoxicity, hemostasis, acesodyne, sterilization, accelerating the healing up of the wound and reducing the scar. In this paper, the mechanism of chitin and chitosan in accelerating wound healing are discussed, and the research progress of the wound dressing with excellent property prepared via chitin, chitosan and their derivant are reviewed.

Key words: Chitin; Chitosan; Wound dressing; Mechanism

(上接 72 页)

The Extrudate Distortion and the Non-linear Viscoelasticity of Linear PE and its Copolymer Melts

WU Qi-ye, WU Jin-gan, WEN Xue-ming, WANG Xin, LI Peng, WANG Shu-ying

(*Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

Abstract: The relationships of extrudate distortion and the non-linear viscoelasticity for HDPE, POE, EPDM etc were studied by capillary rheometer. It is indicated that the melt slip at wall and the extrusion pressure oscillation were easy occurred in linear macromolecule melts and difficulter occurred in polymer melts having bigger side-group or broader molecule weight distribution, or having a lot of short side-chain. More the chain entanglement, and more the shear stress between melts and the wall of capillary, the melt slip at wall and the pressure oscillation became stronger. The melts fracture behaviors were influenced more by the extensional viscosity, but less by the steady shear viscosity of melt.

Key words: Linear PE melts; Extrudate distortion; Melt slip at wall; Pressure oscillation; Non-linear viscoelasticity