



高分子材料支化结构与流变性的联系串讲

陈晓明

(安徽建筑大学材料与化学工程学院, 合肥 230601)

摘要: 高分子链结构为直链型或支化型以及高分子支链的形态、多寡和长度对材料的剪切黏度、黏流活化能、熔体破裂现象等流变性能有显著影响, 且与高分子材料成型加工行为密不可分。本文以串讲方式讨论了高分子材料支化结构与流变性能之间的联系。理解、串并、归纳和总结高分子支化结构与流变性之间的联系有利于使学生更加深刻领会《聚物流变学》课程中高分子材料结构与性能间的关系, 串联高分子物理、聚物流变学、高分子材料成型加工系列专业课程知识。

关键词: 高分子; 支化结构; 流变性

分子链结构分为直链型和支化型, 其中高分子支链的形态、多寡和长度与高分子材料流变性能等密切相关^[1~5], 归纳和总结两者之间的联系对于在聚物流变学课程中使学生更加深刻领会高分子材料结构与性能间的关系, 串联高分子物理、聚物流变学、高分子材料成型加工系列专业课程知识大有裨益。

本文基于高分子材料支化结构对其流变性的影响规律, 在《聚物流变学》课程教学中采用串讲的方式详细介绍并总结了高分子材料支化结构与其剪切黏度、黏流活化能及熔体破裂现象的联系。

1 高分子材料支化结构对剪切黏度的影响

从牛顿黏性定律看黏度在数值上等于单位剪切速率时单位面积上所受到的剪切应力:

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (1)$$

它反映了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, 这种内摩擦力抵抗液体在流动时所发生的剪切形变。高分子材料由于其“分子量大”的特点, 量变导致质变, 由成千上万个结构单元通过碳碳单键连接在一起的高分子链可以通过“单链内旋转”而改变自己的构象, 以不同的程度进行卷曲, 这种可以以不同程度卷曲的性质即为高分子的“柔性”, 具有柔性的高分子链在受到外力作用时可以沿外力方向取向或内部链间缠结点被打开, 当取向使高分子链偏离自己的平衡构象或内部缠结点分布密度下降时, 即出现高分子液体(包括高分子熔体和浓溶液)黏度反常减小的实验现象, 也就是“剪切变稀”。因而高分子液体的剪切应力-剪切速率关系不能始终维持线性比例关系, 而是一条下弯曲线。高分子液体的表观剪切黏度即定义为曲线上一点与坐标原点连线的斜率, 也就是该点剪切应力与剪切速率的比值:

$$\eta_a = \sigma / \dot{\gamma} \quad (2)$$

从剪切黏度的基本物理意义入手, 紧抓“分子间相互作用”这一钥匙, 即不难理解支化结构对高分子材料剪切黏度的影响规律。

一般来说, 如果支链长度不足以使支链本身缠结, 则高分子链由于较多的结构单元用于形成支链而相对于分子量相当的线型分子链显得更加紧凑, 分子间距增大, 分子间相互作用减弱, 剪切黏度减小。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.012

收稿: 2014-09-10; 修回: 2014-12-16;

基金项目: 安徽省高等学校省级自然科学基金项目(KJ2013A065);

作者简介: 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.

如果支链长度足以使支链本身缠结,则在高剪切速率下,支化高分子的缠结点被破坏后,由于分子链更加紧凑而使得支化高分子与分子量相当的线型高分子相比黏度较低。而在低剪切速率下,支化高分子的零剪切黏度与分子量相当的线型高分子相比可能出现较低或者较高两种情况,后一种情况称为零剪切黏度反转,可能的原因是支链缠结充当了高分子链间的物理交联点,分子间相互作用增强所致。

利用零剪切黏度的反转现象,可以通过增加长链支化有效提高高分子材料的零剪切黏度,从而改善材料在停放和储存时的尺寸稳定性,例如解决顺丁橡胶的“抗冷流”问题^[6]。

2 高分子材料支化结构对黏温敏感性的影响

温度远高于玻璃化转变温度 T_g 和熔点 T_m 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 Arrhenius 方程描述:

$$\eta_0(T) = Ke^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (3)$$

式中 $\eta_0(T)$ 为温度 T 时的零剪切黏度; K 为材料常数, $K = \eta_0(T \rightarrow \infty)$; E_η 称黏流活化能, 其定义为流动过程中流动单元(对高分子材料而言即链段)用于克服位垒由原位置跃迁到附近“空穴”位置所需的最小能量(J/mol)。

由公式(3)可见, E_η 位于幂指数的分子上, 因此不难理解 E_η 既反映材料流动的难易程度(对高分子材料而言即链段运动的难易程度), 更重要的是反映了材料黏度随温度变化的敏感性。黏流活化能越大, 则材料的黏温敏感性越大。

由于带有长支链的支化高分子相当于带有较大侧基, 限制了链段的运动能力, 因而黏流活化能较大, 黏温敏感性大。例如高密度聚乙烯(短支链梳型支化, 相当于线型高分子) $E_\eta = 26.3 \sim 29.2 \text{ kJ/mol}$, 而低密度聚乙烯(长支链星型支化) $E_\eta = 41.9 \sim 53.6 \text{ kJ/mol}$ ^[6]。黏温敏感性大, 则在实际生产过程中适合采用升温的办法进行降黏操作, 改善加工流动性, 降低生产耗能, 同时必须严格控制温度, 否则会造成产品质量不稳定。

3 高分子材料支化结构对熔体破裂现象的影响

在挤出成型中当高分子材料所受剪切速率超过临界剪切速率时, 挤出物表面出现畸变直至无规则破裂的现象称为熔体破裂^[7,8]。熔体破裂会造成高分子成型加工制品外观质量下降, 严重时使连续化生产过程无法进行。

高分子支化结构不同, 则熔体破裂现象也不同, 可以分为低密度聚乙烯型(通常为带长支链和大侧基的高分子)和高密度聚乙烯型(通常为线型高分子)。前者特征是先呈现粗糙表面, 继而无规则破裂, 而后者特征是出现粗糙表面后, 随剪切速率提高逐步出现有规则畸变, 如竹节形、螺旋形畸变等, 再出现无规则破裂^[6]。

低密度聚乙烯型熔体在挤出成型过程中, 其应力集中主要在口模入口区, 口模死角处的环流或者涡流与主流道熔体在主流道流线因高分子弹性储能达到极限而断裂时轮番进入流道, 造成挤出物无规则破裂。而高密度聚乙烯型熔体, 其应力集中主要发生在口模内壁。模壁附近的熔体在弹性储能达到极限时与模壁时滑时黏, 造成挤出物外观先有规则畸变, 而后随剪切速率进一步增大出现无规则破裂。

在挤出成型操作中, 特别是对于黏温敏感性较大的低密度聚乙烯型熔体, 适当升高熔体温度, 使熔体黏度减小, 高分子松弛时间缩短, 高分子链在挤出过程中所储存的弹性形变能够得到更多更快的松弛, 在发生熔体破裂现象时可以有效减弱熔体破裂的严重程度, 从而使挤出物外观得到改善, 避免中断生产过程, 造成生产事故。

4 结论

高分子支化结构对材料的剪切黏度、黏流活化能、熔体破裂等有显著影响, 且与高分子材料成型加工

行为密不可分。在《聚物流变学》课程教学中对高分子材料支化结构和流变性的串讲不仅可以使学生深入理解多种流变性能参数物理意义,更可以帮助学生掌握高分子结构与性能的密切联系,融会贯通专业基础知识。

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, 49.
[2] 顾国芳, 浦鸿汀. 聚物流变学基础. 上海: 同济大学出版社, 2000, 91~96.
[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] 史铁钧, 吴德峰. 高分子流变学基础. 北京: 化学工业出版社, 2009, 62.
[5] 王玉忠. 高聚物流变学导论. 成都: 四川大学出版社, 1993, 205~210.
[6] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学. 北京: 高等教育出版社, 2002, 142~145.
[7] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2009, 78.
[8] 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, 405~421.

Influence of Branched Structure on Rheological Properties of Polymer Materials

CHEN Xiao-ming

(School of Materials & Chemical Engineering , Anhui Jianzhu University , Hefei 230601, China)

Abstract:Branched structure has a significant influence on polymer rheological properties such as shear viscosity, viscous flow activation energy and melt fracture phenomenon. In this paper the relationship between branched structure of polymer and rheological properties was summarized. Understanding the relationship between branched structure of polymer and rheological properties would help students to grasp the structure-property relationship of polymer materials and series-connect the knowledge of polymer physics, polymer rheology and polymer processing.

Key words:Polymer; Branched structure; Rheological properties