

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.018

透明塑料熔体流变性能研究

王韬, 颜悦, 厉蕾

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用高级流变测试平台研究了聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS) 三种透明塑料熔体在低剪切速率下的流变学行为, 拟合计算得到不同温度下的非牛顿指数 (n) 和黏流活化能。实验结果证明 PC 熔体在低剪切速率下 n 值接近 1, 近似于牛顿流体, PMMA 和 PS 属于非牛顿流体, n 值随温度升高而趋近 1。苯环基团的存在增加了 PC 和 PS 分子链的刚性, 减少了链间的无规缠绕, 明显提高了熔体的流动性, 而 PMMA 分子链的柔性特征增加了链间缠结点密度, 相应降低了熔体流动性。

关键词: 透明塑料熔体; 低剪切速率; 黏流活化能; 无规缠结

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0071-04

Study on Rheological Properties of Transparent Plastic Melt

Wang Tao, Yan Yue, Li Lei

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract : The rheological behavior of transparent molten plastics, including polycarbonate (PC), polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS), were studied under the low shear rate by advanced rheological testing platform. The non-Newtonian index (n) and viscous flow activation energy under variable temperature were fitted numerically. The experimental results verify the n value of PC melt under the low shear rate is close to 1, which is approximately Newtonian fluid. PMMA and PS could be treated as Non-Newtonian fluids and their n values approach to 1 with temperature increasing. The exist of benzene in main chains of PC and PS promote the rigidity of molecule and reduce the random entanglement between the segments and chains, which improve the flowability of melts obviously. However, flexibility of PMMA molecules increase node density of entangled molecules and decrease the flowability of melts.

Keywords : transparent molten plastics ; low shear rate ; viscous flow activation energy ; random entanglement

透明塑料主要包括聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等。透明塑料不仅有良好的光学性能, 力学强度及冲击韧性也很突出, 已在光学仪器、汽车工业、机械电子、医疗卫生和包装行业等领域越来越多地取代无机玻璃而得到广泛应用^[1-2], 美国 F-22 飞机选择注射成型 PC 座舱盖验证了透明塑料在飞机透明件制造这一高技术领域应用的可行性^[3-4]。塑料成型工艺 (包括真空成型、注射成型、挤出成型和压缩成型等) 绝大多数适用于透明塑料。流变学主要研究材料在加工过程中流动与变形情况, 可以直接用来指导和评价透明塑料的成型与加工^[5]。截至目前, 从塑料加工角度出发研究材料流变学性能多是在毛细管流变仪上进行, 毛细管流变的剪切速率测量范围在 100 s^{-1} 以上, 可以很好地反映塑料熔体在注射充填过程中的

流变学行为^[6], 涉及熔体在低剪切速率下 (10 s^{-1} 以下) 流变性能的报道多数是关于聚合物分子结构和混合体系的研究^[7-8], 很少见到用来指导塑料加工的。研究低剪切速率下塑料熔体的流变行为, 可以很好地反映类似熔体压缩这种存在于很多塑料成型过程 (例如注射压缩成型^[9]) 中低应变速率的流变过程。同时, 低应变速率下材料的流变性能与材料的分子本征结构有着直接关系^[5]。通过上述低剪切速率流变学研究, 可以建立塑料熔体的加工 - 结构 - 性能一一对应关系。

笔者选择 PS, PMMA 和 PC 三种透明塑料作为研究对象, 在各自的熔体加工范围内进行低频振荡实验, 通过 Cox-Mezer 关系式建立材料的剪切应力

联系人: 王韬, 博士, 主要从事聚合物熔体流变学及航空透明件注射成型数值模拟及实验研究

收稿日期: 2013-02-06

- 剪切速率的关系式,获得低应变速率下透明塑料熔体的稳态流动曲线,后通过 Obtward-de Waele 方程获得材料在不同温度的非牛顿指数 (n) 值,比较并分析 n 值与材料及温度的关系。利用 Arrhenius 公式经过数学拟合得到三种透明塑料熔体黏度与温度的关系,结合分子本征结构和黏流活化能,对比分析不同材料流变性能的温度依赖性。

1 实验部分

1.1 原材料

PS : PG-33, 台湾奇美实业有限公司;

PMMA : CM-207, 台湾奇美实业有限公司;

PC : OQ 2720, 沙特基础工业公司。

1.2 仪器及设备

高级流变扩展系统 (应用该系统的旋转流变模式,该系统采用马达与传感器相分离的设计,可以独立施加应变而测量应力): ARES-G2 型,美国 TA 公司生产;

平行板夹具: 直径 25 mm, 间距 1 mm, 自制。

1.3 性能测试

将透明塑料测试样品在各自玻璃化温度以下 20 °C 干燥 12 h, PS, PMMA, PC 分别在 180 ~ 260 °C, 200 ~ 240 °C, 240 ~ 320 °C 温度范围内开展流变测试。

2 结果与讨论

所使用的旋转流变仪采用动态流变测量形式,可直接建立相关物理量与振荡频率的对应关系。根据式 (1) Cox-Merz 关系式^[10],剪切速率与振荡频率相当时,聚合物浓厚系统的动态复数黏度绝对值等于稳态的表现剪切黏度。

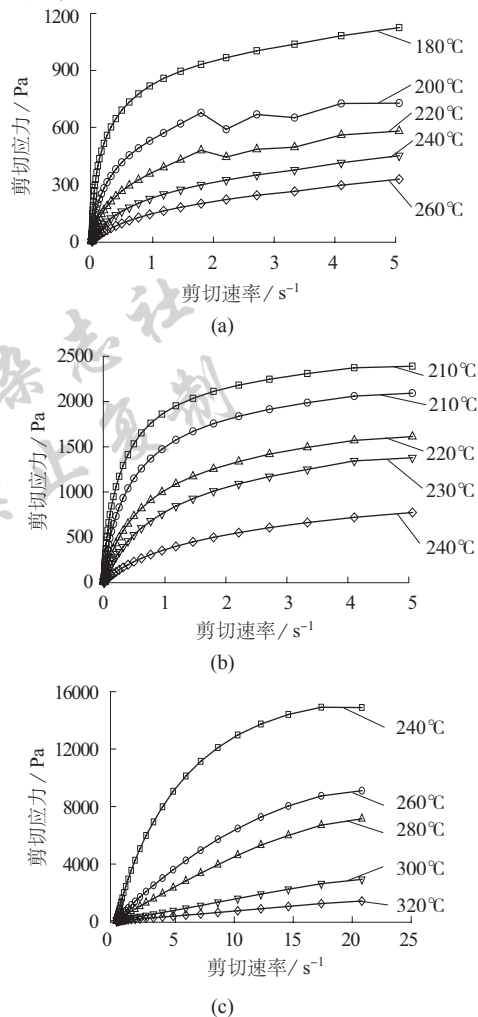
$$|\eta^*(\omega)| = \eta_a(\gamma) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (1)$$

式中: $\eta^*(\omega)$ 为动态测量中的复数黏度, $\eta_a(\gamma)$ 为稳态测量中的表现剪切黏度。剪切应力也存在类似的相关性。基于动态振荡实验,通过 Cox-Merz 关系式获得剪切速率在 0.001 ~ 25 s⁻¹ 之间的材料流变学性能,可直接指导该加工区域内的聚合物成型过程。

2.1 透明塑料熔体的剪切流动行为

图 1 为不同透明塑料熔体在各自加工温度范围内的流动曲线, PC 高温下属于典型牛顿流体,故选择较宽的剪切速率范围以区别其在低温下的非牛顿特性。图 1a 和 1b 显示, PS 和 PMMA 熔体在其加工温度范围内均表现出剪切应力随剪切速率变化的分段特征,剪切速率低于 1 s⁻¹ 时应力迅速增加,而后应力以平稳的形式缓慢增加。同时,温度越高,对

应剪切应力越低。图 1c 为 PC 的剪切流动曲线,其在高温下 (300 和 320 °C) 的应力 - 应变曲线接近直线,属于典型的牛顿流体特征。随着温度的降低, PC 也表现出类似 PS 和 PMMA 的分段式增长趋势,但分界点在 15 s⁻¹ 左右。上述现象表明, PC 剪切流变的应变率敏感性较 PS 和 PMMA 小,同时 PC 在高温下的牛顿性也表现得比其他两种透明塑料熔体更强一些。



a—PS 熔体; b—PMMA 熔体; c—PC 熔体

图 1 透明塑料熔体的剪切流动曲线

聚合物熔体的非牛顿黏性特点可以通过 Obtward-de Waele 方程来进行半定量描述,该方程适用于大多数聚合物熔体和浓厚体系,表达式如下:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

式中: τ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, K 为材料常数, n 为非牛顿指数,其中 n 可以用来表征材料的非牛顿特性程度, n 值偏离 1 越大,材料的非牛顿性越强。

基于材料的流动曲线,通过对 (2) 式两边取对数后线性化拟合得出三种透明塑料熔体在不同温度

下的 n 值,如表 1~3 所示。

表 1 PS 熔体的非牛顿指数 n

项目	温度 / °C				
	180	200	220	240	260
n	0.474 8	0.603 4	0.697 8	0.766 4	0.816 3

表 2 PMMA 熔体的非牛顿指数 n

项目	温度 / °C				
	200	210	220	230	240
n	0.605 2	0.683 9	0.752 2	0.810 3	0.850 8

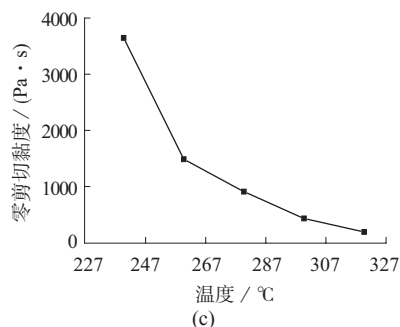
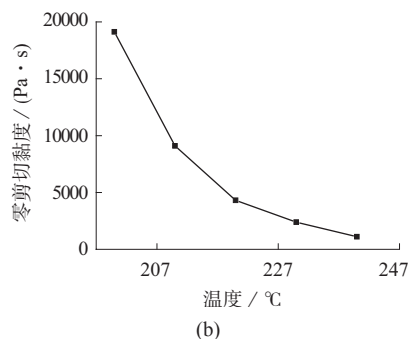
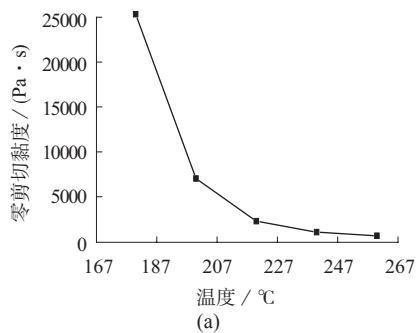
表 3 PC 熔体的非牛顿指数 n

项目	温度 / °C				
	240	260	280	300	320
n	0.854 9	0.903 8	0.928 6	0.904 6	0.881 5

可以看出,在各自的加工温度范围内,PC 的 n 值较 PS 和 PMMA 大,相应地牛顿性较强。随温度的升高,PMMA 的 n 值从 0.605 2 增加到 0.850 8,PS 的 n 值从 0.474 8 增加到 0.816 3,发生了典型的非牛顿性向牛顿性流体的转变。PC 在较广温度范围内均表现出强的牛顿性流体特点,即使在 240 °C 低温下其 n 值仍为 0.845 9。上述结果与前面所述的熔体流动行为相吻合。

2.2 透明塑料熔体的黏度变化及流动活化能

毛细管流变测试中,聚合物熔体的零剪切黏度是在 10^2 s^{-1} 数量级的剪切速率外延得出,可用以区别分子量明显差异的聚合物^[11]。旋转流变可测的剪切速率 ($<10 \text{ s}^{-1}$) 较低,能够更加精确地反映不同聚合物熔体流变行为的差异。选择动态流变测试下的低频平台黏度作为材料的零剪切黏度,得出透明塑料熔体零剪切黏度随温度变化曲线,如图 2 所示。



a—PS 熔体; b—PMMA 熔体; c—PC 熔体

图 2 透明塑料熔体的零剪切黏度 - 温度曲线

由图 2 可知,三种透明塑料熔体的零剪切黏度均随加工温度的增加而降低,原因是温度的升高使聚合物分子链间解缠结加剧,相应分子链流动性增强,熔体黏度降低。

黏流活化能为聚合物链段在流动过程中克服能垒而发生位置移动所需的最小能垒,不仅反映聚合物流动的难易程度,最重要的是可以表征聚合物黏度对温度的敏感度,数值越大,温敏性越强。聚合物熔体黏度对温度的依赖性可以用 Arrhenius 公式表示:

$$\eta_0(T) = Ae^{E_\eta/RT} \quad (3)$$

式中: $\eta_0(T)$ 为温度 T 时的零剪切黏度, A 为表征聚合物熔体分子结构的特征常数, E_η 为熔体剪切黏度依赖于温度的黏流活化能, R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

通过数学拟合的手段可以得到三种透明塑料熔体在各自加工温度范围内的黏流活化能,如表 4 所示。可以发现,三者的黏流活化能均比毛细管测试结果要高^[6,11],其中 PMMA 的黏流活化能最高,达到 153.45 kJ/mol ,对应黏度 - 温度的敏感性最大;而 PS 和 PC 的活化能分别为 96.91 kJ/mol 和 90.45 kJ/mol ,比较相近,说明两熔体的黏度对温度的依赖性基本相当,但较文献^[12]中 PP 的 30.53 kJ/mol 大很多,说明 PS 和 PC 仍属于典型的温敏性透明塑料。

表 4 透明塑料熔体的黏流活化能			kJ/mol
项目	PS	PMMA	PC
黏流活化能	96.91	153.45	90.45

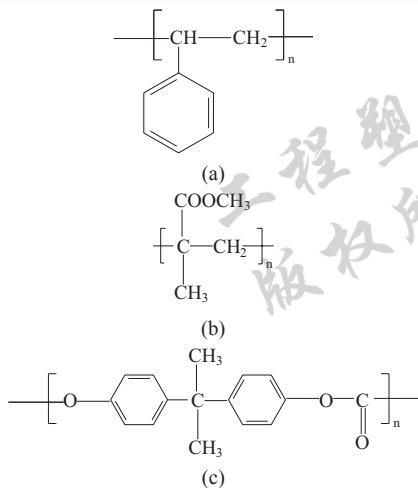
2.3 分子结构对比分析

针对三种透明塑料的分子量及分子量分布进行了测试,其结果如表 5 所示,其中 PS 的分子量最大,PMMA 次之,而 PC 最小。结合 2.1 和 2.2 中聚合物熔体的非牛顿指数 n 和黏性活化能对比分析可

以看出,聚合物熔体的流动性与分子量及其分布关系不大。其中 PS 的分子量最大且与 PC 的分子量有明显差别,但其黏流活化能基本相同,而 PMMA 分子量适中、分子量分布较窄,其黏流活化能却超出 PS 和 PC 很多。结果表明,透明塑料熔体黏流活化能与分子的本征结构密切相关。图 3 示出了所选透明塑料的本征分子结构,其中 PC 和 PS 主链结构中都具有刚性苯环基团,苯环在增加分子链刚性的同时会明显减弱分子链及链段之间的无规缠结,熔体流动性较好,温度影响较小,黏度对温度变化的敏感性较低。而 PMMA 分子链属于典型的柔性链,分子链之间的缠结点多(且易形成氢键),温度变化会引起缠结点密度的剧烈变化,极大地影响熔体的流动性,相应地,黏度对温度的依赖性也较强。

表 5 透明塑料熔体的分子量及其分子量分布

项目	PS	PMMA	PC
M_n	106 600	58 110	20 264
M_w/M_n	2.305	1.523	2.084



a—PS ; b—PMMA ; c—PC

图 3 透明塑料的分子结构

3 结论

(1) 在加工温度范围内, PMMA 和 PS 透明塑料熔体均表现出典型的剪切变稀非牛顿流变特性, 相比之下 PC 熔体更加接近牛顿流体, 即使低温下其非牛顿指数仍达到 0.86。

(2) PMMA 的黏流活化能在所选的透明塑料熔体中最高, 表现出很高的黏度-温度敏感性。PC 和 PS 的黏流活化能基本相同, 但较 PP 高, 仍属于典型的温敏性聚合物。

(3) PC 和 PS 的分子主链中包含苯环基团, 增加了分子链的刚性, 减少了链间缠结, 黏度对温度的敏感性较低。而 PMMA 恰恰相反, 柔性分子链增加

链间的缠结点密度, 增加了材料黏度对温度的依赖性。

参考文献

- [1] 官建国, 袁润章. 光学透明材料的现状和研究进展 I : 光学透明高分子材料 [J]. 武汉工业大学学报, 1998, 20(2): 11-12.
Guan Jianguo, Yuan Runzhang. The present situation and development of optically transparent materials I : Optically transparent polymers [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1998, 20(2): 11-12.
- [2] 史国力, 李复生, 田红兵. 聚碳酸酯在汽车和航空透明材料领域应用的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(5): 404-407.
Shi Guoli, Li Fusheng, Tian Hongbing. Advances and application of polycarbonate in automobile windows and aero glass [J]. Materials Review, 2006, 20(5): 404-407.
- [3] Materials World Group. Living it large injection moulding aircraft canopies [J]. Materials World, 2003, 11(8): 19-20.
- [4] Forrest Day. Injection molding aircraft transparencies [C]. 31 st Annual Conference and Design Recognition of the SPI Structural Plastics Division, 2003.
- [5] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
Wu Qiye, Wu Jingan. Polymer rheology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [6] 陈蕾, 喻爱芳, 胡祖明, 等. PMMA-PET 共混体系流变性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 152-155.
Chen Lei, Yu Aifang, Hu Zuming, et al. Study on rheology properties of PMMA-PET blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(3): 152-155.
- [7] Liu Chenyang, Li Chaoxu, Chen Peng, et al. Influence of long-branching on linear viscoelastic flow properties and dielectric relaxation of polycarbonates [J]. Polymer, 2004, 45(8): 2 803-2 812.
- [8] Pan Minmin, Bo Yin, Wei Yang, et al. Rheological properties, morphology and thermal performance of EMA-GMA/PC blend [J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2007, 46(6): 1 267-1 278.
- [9] Fan B F, Kazmer D O. Simulation of injection compression molding for optical media [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(3): 596-606.
- [10] Cox W P, Merz E H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 28(118): 619-622.
- [11] 唐晓斗, 陈燕, 平蕾, 等. 低分子量聚碳酸酯的流变特性研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 69-72.
Tang Xiaodou, Chen Yan, Ping Lei, et al. Studies on the rheological properties of low molecular weight polycarbonate [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1999, 15(2): 69-72.
- [12] 何小芳, 王俊豪, 曹新鑫, 等. 基于 Origin 软件的聚丙烯流变特性曲线拟合与数据处理 [J]. 上海塑料, 2010, (149): 37-40.
He Xiaofang, Wang Junhao, Cao Xinxin, et al. The melt rheology curve fitting and data processing of polypropylene based on Origin software [J]. Shanghai Plastics, 2010, (149): 37-40.