



专题论述

挑战与机遇: 聚物流变学在中国的前途

王十庆*

Department of Polymer Science, University of Akron, Akron, Ohio 44325, USA

*通讯作者, E-mail: swang@uakron.edu

收稿日期: 2009-08-05; 接受日期: 2009-08-24

摘要 聚物流变学有很久的科研传统并在高分子科学与工程中具有重要的地位, 是一个对聚合物产业有相当价值的领域. 本文指出近来出现的令人兴奋的研究成果. 这些发现正在改变着我们对于聚物流变学的认识. 我们不仅讨论众多新的挑战, 也谈到中国应如何抓住时机, 认定走向, 挖掘潜在的巨大经济效益.

关键词聚物流变学
聚合物加工
弹性屈服
非线性现象
剪切带

1 引言

经过几十年深入细致的研究工作, 聚合物科学与工程已经成为了一个成熟的领域. 然而, 在高分子物理的三大分支(结晶, 玻璃化转变和流变学)中, 还存在着巨大的挑战. 由于聚合物体系的链动力学和流变特性具有普适性, 从分子角度研究聚物流变学意义重大. 随着 20 世纪 70 年代末期 Doi-Edwards 管形模型的出现, 缠结聚物流体流变特性的理论描述成为了现实. 由于聚物流变学理论和实验的吻合, 多年来似乎已经没有能引起学者关注了.

石油基通用高分子产品, 如热塑性塑料和橡胶已经成为传统制造业的代表. 许多世界著名的化工公司(如陶氏化学), 正在迅速甩掉他们的传统核心业务, 例如把聚烯烃产业卖给中东国家. 中国面临的主要竞争就来自于这些新对手. 当前形势给中国带来两大问题: (1) 发达国家企业的产品技术含量高, 通常这些企业的热塑性塑料和橡胶更容易加工, 因此, 这些来自于中东国家的热塑性塑料和橡胶的性能、加工性及价格都更具竞争力, 从而有可能取代中国市场的产品; (2) 什么样的分子链结构和分子量分布具有良好的性能, 什么样的聚合物具有优异的加工性,

诸如此类问题虽然很重要, 但即便在发达国家, 绝大多数此类问题仍有待解决. 欧美国家生产的热塑性塑料和橡胶也面临加工困难的问题. 西方国家将聚烯烃产业转给第三世界国家的同时也放弃了解决加工性难题的职责. 照目前的趋势, 西方国家可能不再将科研经费投入到进一步改善聚烯烃加工性的问题上. 为了在激烈的全球市场竞争中占有一席之地, 中国只有马上做合理的投资才有可能将这些挑战化转为机遇.

考虑到化学工业和聚合物产业的规模、正在壮大的中国经济规模以及来自拥有西方先进技术的中东国家的激烈竞争, 中国必须发展自己的聚烯烃和橡胶加工技术. 对于传统弱势科研项目, 即聚合物加工和流变学领域, 中国需要投入新的更大的科研力量.

流变学领域正在经历着深刻的变革, 中国有必要抓住新形势积极参与其进一步的发展. 下面我们先回顾一下聚物流变领域的基本特征及最新发展.

聚物流变学是聚合物材料加工的基础, 它考虑的是最简单模式的形变, 如简单剪切和单轴拉伸. 倘若人们误以为仅仅研究缠结聚合物的稳态流动特性就足够了¹⁾, 他们将会把流变学描述建立在均匀形变/流动的框架上, 以为聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁二烯和

¹⁾ 在世界上每年生产的几亿吨高分子原料中, 一半以上在加工过程中是高缠结度的单一组分的熔体.

聚异戊二烯等常见高分子熔体都会在一个平均场中流动。的确,我们通常忽略初始响应。而实际上,聚合物加工常涉及到瞬时响应。比如,聚合物熔体在加工过程中,在口模处被挤入一条狭窄流道,经历了快速变形。有必要弄清楚聚合物流体经历快速外部变形后的缠结状态。逻辑上讲,要了解稳态流动必需考查其形成过程,因为迅速变形中的起始力学响应绝不是流动。

认识到建立非线性缠结聚合物流唯象学的重要性,我们近期发展了粒子跟踪测速(*particle-tracking velocimetry-PTV*)监测手段^[1]。宏观证据表明缠结聚合物流体有三种主要屈服变形模式: (i) 初始形变, (ii) 大振幅震荡剪切, (iii) 阶跃应变。缠结聚合物作为一种瞬态固体经不起持续增长的弹性变形,而遭遇断裂。缠结聚合物在快速的外部变形下,最终从弹性(可逆)形变转为流动态(不可逆形变)。在这种屈服过程中,缠结结构受非均匀破裂而发生随后的流动,与教科书中的均匀变形假设不一致^[2,3]。

观测到阶跃大应变后的宏观运动是其中重大的发现之一^[4,5]。实验证明由于链缠结产生的内聚力可以被瞬时大变形所产生的弹性应力破坏^[6]。这种弹性屈服现象表明有必要把缠结聚合物看做一个多链系统。以管形理论为基础的单链平均场的描述似乎并不充分^[7]。至少管形理论既不能预测弹性屈服,也不能真实预知初始剪切时出现的剪切带。文献[7]简要讨论了实验上发现的缠结聚合物的流变行为与管形理论描述之间的差异。下面列举聚合物流变学未来值得关注的研究方向。

2 线性黏弹性

在聚合物线性黏弹性(LVE)中适用的其中一个原理是时温等效性,该原理是WLF(Williams, Landel, Ferry)在1955年发现的^[8]。后续的研究发现终端(*terminal*)松弛动力学与链段动力学不同,而与WLF方程相违背^[9]。这样的发现从本质上挑战了包括管形理论在内的所有标准动力学模型。终端松弛动力学为何与链段动力学不同?由此体现了流变学(流体的力学行为)和玻璃化转变(玻璃态物理学)间的关系。要得到一个统一的描述可适用于这两个相关领域中,还有许多工作需要做。

经典橡胶弹性理论是聚合物流变学的基础。在高温下,我们可以假定外部形变的主要力学响应是

由熵变引起的分子链内构象变化。温度下降后,分子链间的相互作用起主导作用。描述链间相互作用力是一种理论上极具挑战性的课题。

尽管对线性黏弹性的研究我们有可靠的唯象基础(即只涉及均匀形变),单链平均场,如管形理论对缠结链动力学的描述是否真实仍然不得而知。要通过实验阐明任何线性黏弹性都需要用一个多链图像来解释,乃是一个巨大的挑战。Lodge^[10]对单链管形模型的质疑仍然没有得到解答。我认为,缠结聚合物分子链的质心能在应力释放后回到起初点,确实需要考虑网络的效应,而非单链图像所能描述。

3 非线性响应

近来以PTV方法为基础的实验揭示的聚合物流变现象学已经改变了我们思考聚合物流体非线性黏弹性的方式^[11]。我们对于链缠结的认识也已经更加清晰了。现在或许可以更容易理解为什么至今还没有研究出一种直接实验测定聚合物链缠结的方法。由于非交叉性,即由于链缠结,一条分子链不可能在短时间绕过周围其他分子链。在缠结良好的平衡态聚合物流体中,任何一个分子链均需等待无规热扩散将其位移从而绕过周围的分子链。依照de Gennes,这种扩散过程需要花费一个解脱(*disengagement*)的时间 τ_d 。在平衡态中缠结一直存在,任何一条链只有经过时间 τ_d ,才可以自行解脱而后进入新的缠结态。唯一已知的探测“缠结”的实验途径是寻找这种非交叉性的所导致的可观测的直接效应^[12,13]。在突然的初始变形过程中或之后,如果一条分子链被迫绕过另一条链所需的时间远小于 τ_d ,则我们可以认为缠结被迫“解开”了。

最新的研究成果揭示定量分析缠结链中拓扑关系的变化是有价值的,缠结链中的拓扑关系可能会在快速(连续)的变形导致的屈服后发生变化。这一变化至少产生两个可能观测到的效应: (1) 分子间相互作用减弱, (2) 聚合物结晶动力学速率可能会改变。那么高分子流变学这个领域会向何方向发展?目前我们看到的只是冰山的一角,还需要这一领域的研究者进一步深入探讨。

3.1 基于PTV的非线性响应唯象学

迄今为止,基于运用有效的粒子跟踪测速(PTV)方法,我们实验室已经发现了各式各样的关于缠结

聚合物的非线性流变学响应的的新现象^[11,14]。很明显, PTV 监测为洞察缠结流体在大变形下的物理特性提供了全新的方法。其他实验室也开始意识到 PTV 方法的价值并开始相关实验, 今后 PTV 将成为一种可以补充传统流变表征的标准工具。我们还面临许多挑战, 尤其是用 PTV 监测熔体的大变形。需要继续探求在快速的大变形下, 缠结熔体如何屈服, 是否会出现不均匀流动。唯象性的根基还需其他实验室来进一步验证, 最终为理论的发展提供确凿的实验基础。依照这个新的唯象性理论, 高度缠结的聚物流体终将遭受破裂, 即内聚破损, 这与一般固态的断裂很相近。因此可以预想未来发展将受益于研究固体断裂的理论和实验。

3.2 新实验方法

按照 PTV 监测, 新现象会引发新的实验工具, 以致屈服时以及屈服后的缠结状态会得到更好的表征。能否发明一种能够明确描述缠结链的拓扑关系的方式? 目前, 还没有能观察单链平衡构象的有效方法(除 DNA 分子), 更不用说追踪多条链了。而拓扑关系必然要涉及到众多链状态, 所以这种实验可谓真正的挑战。

3.3 流变学测试仪器

近期结果表明要探测高度缠结的聚物流体非线性黏弹性, 目前仅靠市面上的流变学仪器是不够的。实质上, 市面上的流变仪是旋转式设计。这种流变仪不能经受缠结网络在形变过程中产生的较高法向力, 新月形物体的边缘破裂有其固有的实验困难, 使连续剪切实验变得不可靠。预计, 为迎合科研需要, 在不远的未来将会出现新流变装置, 用来流变测量及 PTV 监测连续剪切中的聚合物熔体。

3.4 拉伸形变

缠结聚合物熔体的拉伸流变学领域有很多机会。聚合物在高速拉伸率下单轴拉伸形变时通常发生细颈现象。于是, 我们断定由于非均匀拉伸细颈伴随着内聚屈服, 单轴拉伸稳态流动是很难实现的^[15, 16]。这一定论被广泛接受尚需要一段时间。我们也认为, 在初始阶段的快速拉伸并不是流动^[17]。所谓应变硬化, 即“瞬时拉伸黏度($\eta_c(t)=\sigma/\dot{\epsilon}$) 高于线性区的稳态粘滞系数”^[18], 源于横截面面积的减小。此时缠结网络尚

未屈服。先前对于应变硬化现象的理解早晚需要更正。关于缠结熔体在拉伸模式下屈服的图像将有助于我们从不同角度重新定义熔体强度这一概念。进一步深入研究拉伸流变学将促进我们对纤维纺丝的理解, 及薄膜吹塑等的加工过程。

3.5 分子链结构(如长链支化)

诚然, 线性缠结聚物流体在大变形下的发生屈服这一概念已经为我们理解大变形中的物理特性提供了依据。关于线性分子链缠结网络内聚力的概念性描述表明长链支化(LCB)会增强内聚力。目前, 很少有实验信息证明这一断言。于是, LCB 是否会拖延剪切或拉伸中的屈服, 是今后研究的重要课题。市面上最常见的含 LCB 的聚合物低密度聚乙烯(LDPE) 遭受剪切应变的 LDPE 是否也能边界滑移尚不得而知。LCB 能否或怎样推迟弹性屈服有待进一步阐明。含有一定量 LCB 的聚合物可做为模型体系来研究分子链结构在非线性流变过程(简单剪切或单轴拉伸)中的作用。

3.6 大变形后的结晶

证据表明, 缠结熔体高斯链的拓扑关系可以随着较大的外部变形从平衡态转变。这种拓扑变化或许无法被任何线性响应特征表述, 但是结晶动力学可能会强烈地依赖于不同链间的相互构象分布。因此, 深入理解分子链缠结状态下的大变形会促进形变-诱导聚合物结晶领域的发展。尤其是屈服后的不均匀剪切, 将会影响最终的结构-性能关系。

3.7 加工流动性

聚物流变学按定义, 只关心简单且具有明确几何形态的物体的变形和流动行为。近年来用 PTV 法监测的剪切应变速率与剪切应力间的关系, 发现他们之间缺少一一对应, 于是基于本构方程的传统方法对加工流动的描述大概不可靠。有必要直接监测变形场和加工条件下的大分子链缠结状态, 比如, 料桶(储料器)中聚合物的变形和流动, 从料桶到口模, 口模入口和出口的状态等。

3.8 基于连续介质模型的数学模拟

以本构方程为基础的有限元数值模拟高分子流

体的流动行为, 已经有了很长的历史, 其与用黏性流体方程(Navier-Stokes equation-NSE)描述湍流类似. 水在湍流状态下的材料参数, 如密度和黏度, 在时间顺序和空间位置上是恒定不变的. 把缠结聚合物流体看做连续介质模型, 传统方法也是把它们看作在时间顺序和空间位置上有恒定不变的本构方程参数. 麦克斯维模型是最简单的例子, 其他的本构模型也类似. 与麦克斯韦模型的线性微分方程描述不同的是, 其他模型更复杂, 通常涉及非线性方程. 这种非线性连续性介质模型具有丰富的数学性质, 它给出诸多复杂的流动类型. 来自我们实验室的结果表明, 在加工流动过程中也出现剪切带特征, 这对把聚合物流体看作连续性介质的说法是一种挑战.

3.9 分子模拟

用计算机上的分子模拟来描述高分子缠结体系中有限内聚力的存在这样的概念将十分有效. 我们认识的继续发展将受益于多种计算机模拟, 比如分子动力学(MD)和布朗动力学(BD). 新效应和新概念将会出现于经过周密思考的计算机实验中并指导我们提出新一代理论. MD 和 BD 模拟不必仅局限于流变学家所考虑的标准几何形状上. 比如, 描述缠结链如何从料筒进入狭窄流道就可能很有启发.

3.10 理论挑战

在力学性能上, 两大主要现象对我们的认知是具有挑战性的: 湍流和断裂. 解 NSE 就可以研究流体的湍流. 固体的断裂并不服从于简单通用的数学描述. 我认为另一大类现象也同样难解: 黏弹性材料在大变形下的屈服. 缠结聚合物流体是其中的重要代表. 在粗略的连续水平上, 我们需要使用统一的数学语言或框架来描述当缠结聚合物在经历由突然的初始形变所引起的屈服后, 从弹性形变到塑性流动的转变. 在更加复杂的水平上, 我们需要具体描述体系的结构随时间在空间的变化, 从而建立处理非均匀形变的框架. 在分子水平, 我们必须充分地定量分析分子间作用力, 这个作用力在管形理论中被近似为一个刚性的管子. 我们希望用不同分子链的拓扑排列来形象地描述这种相互作用. 内聚力在缠结流

体中的重要性需要在下一个层面的分子理论中阐明. 这个理论应给出屈服的临界条件. 为了描述屈服能否导致不均匀的内聚破坏, 还需将分子理论(只适用于均匀体系)和宏观计算结构不稳定性的方法结合起来. 此处, 深入研究固体断裂力学问题和当前主题(即缠结聚合物流体在快速大形变下的屈服和破坏)二者的联系, 也许对拓展这两个领域都有好处.

4 解决加工问题

聚物流变学的终极目标是指导加工应用. 加工中尚存许多困难, 诸多问题都与缠结聚合物熔体的强度有关. 如果熔体强度不够, 熔融纺丝无法进行. 在高速挤出状态下, 常发生局部挤出表面粗糙(称之为鲨鱼皮), 即熔体断裂在模出口处发生. 大规模的熔体断裂则与样品在模入口处的内聚破坏相关. 只有当我们掌握了有关熔体破裂的微观物理机制, 才会有实际解决方案. 新兴的对非线性聚物流变现象的认识或许有助于解决一些主要的加工问题. 或许需要一代人的努力才能建立起缠结聚物流变学和高分子加工的关联.

5 展望

总之, 高分子物理还在蓬勃发展, 仍有重大问题尚未解决, 但绝不能说这一领域遭遇危机(即聚合物物理学已经思路枯竭, 而且没有需要解决的重大问题了). 作为高分子物理学的重要领域, 高分子流变学充满了机遇与挑战. 更重要的是, 流变学发展是提高加工效率的根本. 只有科研机构的领导和基金赞助单位鼓励年轻科学家和工程师深入到这一领域的研究中, 而不介意他们是否有大量论文发表、是否在追赶时髦, 中国才能走在聚物流变学领域的前沿.

我只集中讨论了单组分聚合物材料的流变学问题, 因为这一基础课题正在快速发展. 多组分体系的加工性也要依赖单组分聚合物流体的流变学基础知识, 复杂体系的流变学课题尚需今后探讨. 上述内容仅代表我个人观点, 知识有限, 但我已倾囊相授了.

致谢 本文源于安立佳所长的建议: 为国家自然科学基金委员会写点书面材料. 2009年6月著者在中国科学院长春应用化学研究所做了一个为期5天20学时的讲习班, 集中讨论了高分子流变学的最新内容. 在此著者感谢安立佳博士促成这次讲座并有幸得到中国自然科学基金委的资助. 本文基于本组学生近年的研究成果. 他们是 Prashant Tapadia, Pouyang Boukany, Sham Ravindranath, 王阳阳, 李铎和朱向阳. 我们的研究资助来自美国自然科学基金 (NSF-DMR-0821697 and NSF-CMMI-0926522).

参考文献

- 1 Wang SO. A Coherent Description of Nonlinear Flow Behavior of Entangled Polymers as Related to Processing and Numerical Simulations. *Macromol Mater Engr*, 2007; 292, 15—22[DOI]
- 2 Macosko C W. Rheology: Principles, Measurements and Applications. New York: Wiley-VCH. 1994
- 3 Graessley W W. Polymeric Liquids and Networks: Dynamics and Rheology. London: *Garland Science*. 2008
- 4 Wang S Q, Ravindranath S, Boukany P, Olechnowicz M, Quirk R P, Halasa A, Mays J. Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear. *Phys Rev Lett*, 2006, 97:187801-1-4
- 5 Wang Y Y, Wang S Q, Boukany P, Wang X. Elastic breakup in uniaxial extension of entangled polymer melts. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 237801-1-4
- 6 Wang YY, Wang SQ. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids. *J Rheol*, 2007, 53: 1389-1401[DOI]
- 7 Wang S Q. The tip of iceberg in nonlinear polymer rheology: Entangled liquids are 'solids'. *J Polym Sci Polym Phys*, 2008, 46: 2660—2665[DOI]
- 8 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J Am Chem Soc*, 1955,77: 3701—3707[DOI]
- 9 Ngai K L, Plazek D J. Identification of different modes of molecular motion in polymers that cause thermorheological complexity. *Rubber Chem Technol*, 1995, 68: 376—434
- 10 Lodge A S. Elastic recovery and polymer-polymer interactions. *Rheol Acta*, 1989, 28: 351—362[DOI]
- 11 Besides Ref. 5 to 7, see *Macromolecules* 2007, 40: 8031-8039; 2008, 41: 1455-1464; 2644-2650; 2663-2670; 2009, 42: 2222-2228; *J Rheol*, 2007, 51: 217-233; 2008, 52: 341-358; 681-695; 957-980, 1275-1290 ; 2009, 53: 73-83; 617-629; 1255-1274 ; *Soft Matter*, 2009, 5: 780—789. See <http://www3.uakron.edu/rheology/> where key video clips discussed in these publications can be downloaded for viewing
- 12 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed. New York: Wiley, 1980
- 13 Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. 2nd ed. Oxford, England: *Clarendon Press*. 1988
- 14 Malkin A Y, Petrie C J S. Some conditions for rupture of polymer liquids in extension. *J Rheol*, 1997, 41: 1—25[DOI]
- 15 Wang Y Y, Wang S Q. From elastic extension to elongational flow of entangled melts. *J Rheol*, 2008, 52: 1275—1290[DOI]
- 16 Wagner M. H, Kheirandish S, Hassager O. Viscosity overshoot in the start-up of uniaxial elongation of low density polyethylene melts. *J Rheol*, (2005) 49: 369—381[DOI]
- 17 Bach A, Almdal K, Rasmussen H K, Hassager O. Elongational viscosity of narrow molar mass distribution polystyrene. *Macromolecules*, 2003, 36: 5174—5179[DOI]

Challenges and opportunities: a hopeful future of polymer rheology in China

WANG ShiQing

Department of Polymer Science, University of Akron, Ohio, USA

Abstract: Polymer rheology has a long research tradition and holds an important position in the scientific community. It is supposed to be a valuable subject to the vast polymer industry. This article points out the exciting developments that are transforming our understanding of the world of polymer rheology. We discuss not only the emerging challenges in the area but also how China might wish to seize the moment, pick up the trend and take advantage of the potential economic benefits to the huge petro-chemical industry of China.

Key words: polymer rheology, polymer processing, elastic yielding, nonlinear phenomena, shear banding