

超高分子量聚苯乙烯的流变性能*

吴林波 李伯耿** 曹 堃 李宝芳

(浙江大学材料与化学工程学院 聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 以毛细管流变仪和 Hakke 转矩流变仪对稀土催化合成的超高分子量聚苯乙烯(UHMWPS)的流变与加工性能进行了研究.结果表明, UHMWPS 最显著的流变特征为超高的熔体粘度和低剪切速率下出现不稳定流动.不稳定流动与超高分子量聚合物长的松弛时间有关,并提出了临界剪切速率与分子量和温度的定量关系式.较低的分子量和较高的温度有利于提高临界剪切速率,改善挤出物外观质量和降低熔体粘度.分子链极度缠结不仅导致超高的熔体粘度,也使 UHMWPS 链解缠加快,导致更高的剪切速率敏感性. UHMWPS 塑化时熔体粘度高,转矩大,加工性能劣于通用聚苯乙烯(GPPS).

关键词 聚苯乙烯, 超高分子量, 流变, 加工性能

超高分子量聚苯乙烯(UHMWPS)冲击强度和弯曲强度均高于通用聚苯乙烯(GPPS),同时保持 GPPS 原有的透明性,可用于大型薄壁制品,也可与其它高聚物共混制备新的多相多组分材料^[1-3].近年来 UHMWPS 的合成在学术界和工业界受到重视,分别采用阴离子聚合、自由基聚合^[4-9]和配位聚合^[10,11]的方法合成出 UHMWPS,并已部分实现商品化.

UHMWPS 因其超高分子量使得分子链高度缠结、熔体粘度高、加工性能变差,而能否在现有设备上顺利加工是影响 UHMWPS 商品化的一个重要因素.因此,研究 UHMWPS 的流变与加工性能,具有重要的理论与应用价值.对 UHMWPS 的合成方法与工艺,文献中已有较多报道^[4-11],但对其流变与加工性能尚少见系统的报道^[12].

本文采用毛细管流变仪和 Hakke 转矩流变仪,以 GPPS 为参比,对稀土催化剂制备的 UHMWPS 的流变与加工性能进行了研究,分析影响熔体粘度和不稳定流动的因素,以期成型加工工艺条件的确定提供技术依据.

1 实验部分

1.1 材料

在 500 mL 玻璃釜中以稀土催化体系($\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{MgBu}_2/\text{HMPA}$)引发苯乙烯半连续溶液聚合制备 UHMWPS,聚合方法参见文献^[11].产物真空脱挥后在高速粉碎机内粉碎,真空干燥至衡

重后使用.分子量采用乌氏粘度计测定(30℃,溶剂为四氢呋喃).

1.2 流变测试

以 XYL-II 型毛细管流变仪(吉林大学科教仪器厂产)测定聚合物熔体流变曲线,毛细管直径为 1 mm,长径比为 40,测量温度范围为 200 ~ 230℃,应力范围 1 ~ 30 MPa.对剪切速率作 Rabinowitsch 校正,对剪切应力未作 Bagley 入口校正.

以 HBI System 90 Haake 转矩流变仪测试加工性能,转子转速为 30 r/min,加料量为 65 g,测试温度范围为 200 ~ 220℃.

2 结果与讨论

2.1 UHMWPS 熔体毛细管挤出流变行为

毛细管流变仪的测试条件与加工条件很接近,可较直观地模拟树脂在加工条件下的流变行为.图 1 和 2 为不同分子量聚苯乙烯熔体在不同温度下的毛细管流动曲线.结果表明, UHMWPS 熔体具有独特的毛细管挤出流变行为,即熔体粘度甚高、且在低剪切速率下就发生不稳定流动.

2.1.1 UHMWPS 熔体的不稳定流动行为 高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)^[13]和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)^[14]等高度缠结聚合物熔体在毛细管中挤出,当剪切速率或剪切应力超过某一临界值时开始出现不稳定流动,同时在流动曲线(τ - $\dot{\gamma}$ 曲线)的相应区域出现可辨别的斜率变化,流动加速;流动曲线斜率出

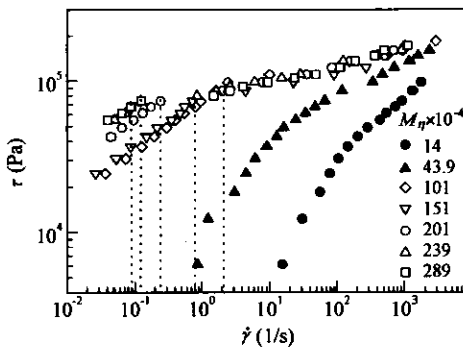


Fig. 1 Flow curves of polystyrene melts with various molecular weights at 200°C

$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol): ● 14; ▲ 43.9; ◇ 101; ▽ 151;
○ 201; △ 239; □ 289

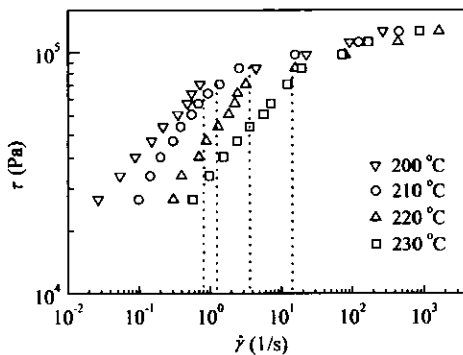


Fig. 2 Flow curves of UHMWPS ($M_w = 1.51 \times 10^6$ g/mol) melts at various temperatures

现转折处对应的剪切速率和剪切应力分别为临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 和临界剪切应力 τ_{crit} [13]。我们发现, UHMWPS 熔体挤出时在低剪切速率下就发生不稳定流动, 随剪切速率的增大, 相继出现鲨鱼皮状的粗糙表面、规则的竹节状、不规则扭曲等挤出物畸变, 相应地在 τ - $\dot{\gamma}$ 曲线上出现明显的斜率变化, 如图 1 和图 2 虚线处所示。剪切速率大于临界值时流动加速, 且流动曲线基本重合在一起。与线性聚乙烯相比 [13], UHMWPS 出现不稳定流动的临界剪切速率更低, 分子量超过 10^6 g/mol 的 UHMWPS 的 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 小于 2 s^{-1} , 远小于前者的 10^2 s^{-1} 。UHMWPS 这种独特的不稳定流动, 使得制品表面不光滑, 是其加工中首先遇到的困难。这种不稳定流动在 GPPS 甚至高分子量聚苯乙烯中几乎观察不到 [15], 表明与超高的分子量 ($> 10^6$) 有关。不稳定流动的分子机理一直是聚合物流变学研究中的难题。最近的研究 [15, 16] 表明, 毛细管出口壁上吸附

链的分子不稳定性, 即线团-伸展构象间的振荡引起口模出口处局部流体动力学边界条件的不确定性, 是出现鲨鱼皮的根源; 鲨鱼皮周期与链松弛时间线性相关, 并有同样的数量级。

如图 1, 随分子量增加, 出现不稳定流动的临界剪切速率显著减小, 但分子量大于 $1.5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时分子量对临界剪切应力影响很小。如图 2, 升高温度, 有利于提高临界剪切速率, 从 200°C 的 0.8 s^{-1} 升高到 230°C 的 11 s^{-1} , 挤出物外观质量得到明显改善, 故 UHMWPS 的加工温度应适当高于 GPPS。图 2 还表明温度对临界剪切应力的影响甚小, 这与线性聚乙烯的情况一致 [13]。

由于不稳定流动发生在与分子链松弛时间相当的时标上 [15, 16], 可假定临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 与链松弛时间 τ 成反比, 而聚合物松弛时间与重均分子量的 3.4 次方成正比 [17], 则可推出:

$$\dot{\gamma}_{\text{crit}} \propto \tau^{-1} \propto (\bar{M}_w^{3.4})^{-1} = \bar{M}_w^{-3.4} \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \lg \dot{\gamma}_{\text{crit}} = \lg A - 3.4 \lg \bar{M}_w \quad (2)$$

以样品的粘均分子量 $\bar{M}_\eta$ 近似代替重均分子量 $\bar{M}_w$, 与相应的 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 值在双对数坐标上作图 3, 可见线性关系良好, 其斜率为 -3.3, 与式 (2) 基本吻合。以上关联表明 UHMWPS 由于其超高的分子量, 具有长的链松弛时间, 从而导致在低的剪切速率下就出现不稳定流动。

又由式 (3) 所示的 WLF 方程:

$$\lg \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (3)$$

得到临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 与温度的关系式:

$$\lg \dot{\gamma}_{\text{crit}}(T) = \lg \dot{\gamma}_{\text{crit}}(T_g) + \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (4)$$

由图 2 求得不同温度下的临界剪切速率, 以 $\lg \dot{\gamma}_{\text{crit}}(T)$ 对 $\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$ 作图 4 (当 $\bar{M}_\eta > 10^6 \text{ g/mol}$ 时, 测得 $T_g = 106^\circ\text{C}$), 得到线性关系, 斜率为 1.04, 与式 (4) 吻合, 证明 $\dot{\gamma}_{\text{crit}} \propto \tau^{-1}$ 的假设合理。

由式 (2) 和 (4), 可得式 (5):

$$\lg \dot{\gamma}_{\text{crit}} = \lg C + \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} - 3.4 \lg \bar{M}_w \quad (5)$$

其中, 以 $\bar{M}_\eta$ 近似代替 $\bar{M}_w$ 时常数项 $\lg C = 8.92$ 。根据式 (5) 可方便地由聚合物分子量和温度计算临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 。Ramamurthy [13] 曾得到线性低

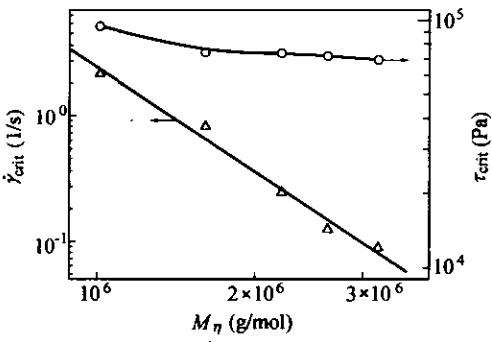


Fig. 3 Dependence of critical shear rate and critical shear stress on molecular weight of UHMWPS ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

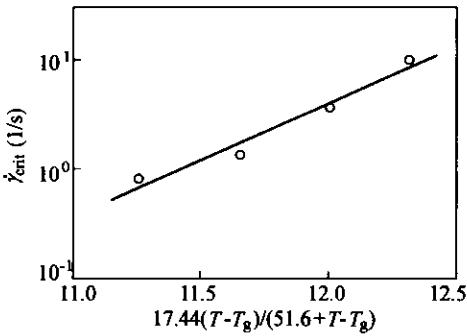


Fig. 4 Relationship between critical shear rate of UHMWPS and temperature ($M_{\eta} = 1.51 \times 10^6$)

密度聚乙烯临界剪切速率与熔体流动指数 MI 及温度的经验关系,如式(6):

$$\lg \dot{\gamma}_{\text{crit}} = 4.533 \times 10^5 (MI)^{1.182} \exp(-4360/RT) \tag{6}$$

比较式(5)和式(6),二者温度项有所不同,而式(6)中分子量对 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 的影响也接近于式(5)所示的 $M_w^{-3.4}$ 关系,因为低剪切速率下测定 MI 时剪切应力恒定, MI 正比于剪切速率而反比于粘度,因而 MI 正比于 $M_w^{-3.4}$. 同时应指出,由于前述假设,式(5)在形式上与最大松弛时间与重均分子量和温度的关系^[18](式7, $\bar{n}_w$ 为重均聚合度)相似.

$$\lg \tau_{\text{max}} = \lg A - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} + 3.4 \lg \bar{n}_w \tag{7}$$

2.1.2 UHMWPS 熔体粘度及其影响因素

UHMWPS 熔体粘度与剪切速率的关系如图5和图6,可见其流变行为另一个重要的特征为超高的熔体粘度,流动性差.在低剪切速率范围内粘度高达 $10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,且随分子量增加急剧增加,分子量增加一个数量级,粘度约增加三个数量级.显然,粘度

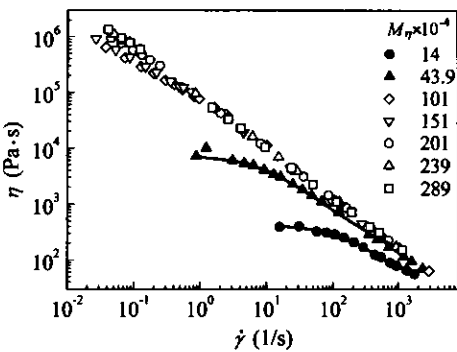


Fig. 5 η - $\dot{\gamma}$ curves of polystyrene melts with various molecular weights at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $M_{\eta} \times 10^{-4} \text{ (g/mol)}$: ● 14; ▲ 43.9; ◇ 101; ▽ 151; ○ 201; △ 239; □ 289
— Fitted by Soong & Shen equation

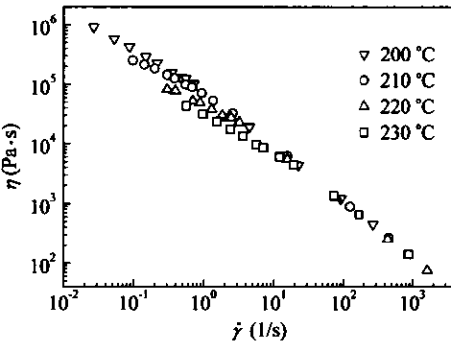


Fig. 6 η - $\dot{\gamma}$ curves of UHMWPS ($M_{\eta} = 1.51 \times 10^6 \text{ g/mol}$) melts at various temperatures

增加与链缠结加剧有关.随剪切速率的增加,分子量对粘度的影响减小;剪切速率超过临界值 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 后, $\eta \sim \dot{\gamma}$ 曲线基本重合在一起.但在剪切稀化范围内应力恒定时,熔体粘度的分子量依赖性基本不变,正比于 $M_w^{3.2}$,接近于蛇行链动力学给出的幂指数定律($\eta_0 \propto M_w^{3.4}$),如图7所示.这是因为不同分子量的大分子链具有相同程度的链形变^[15].需指出的是,此处以粘均分子量 M_{η} 代替重均分子量 M_w 使实验结果略偏离幂指数定律.

温度对 UHMWPS 熔体粘度的影响如图6所示.在低剪切速率下熔体粘度随温度增加显著下降,而在高剪切速率下熔体粘度的温度敏感性减小.由图6实验点直接读出恒定剪切应力下的表观粘度,根据 Arrhenius 方程求出恒剪切应力粘流活化能 ΔE_{τ} ,其剪切应力依赖性见图8;同样求出恒定剪切速率下的粘流活化能 $\Delta E_{\dot{\gamma}}$,其剪切速率

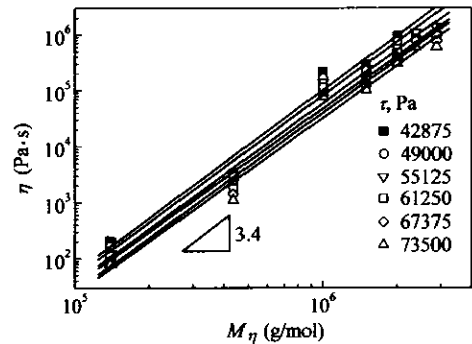


Fig. 7 The dependence of viscosity on viscosity-average molecular weight of polystyrene at constant shear stress ($T = 200^{\circ}\text{C}$)

依赖性亦示于图 8. 结果表明, 在剪切应力范围为 20000 ~ 60000 Pa 时恒剪切应力粘流活化能 ΔE_{τ} 约为 80 ~ 90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 随剪切应力增加略有减小, 其变化小于 $\pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 符合一般的变化规律^[19]. 低剪切应力下的粘流活化能 (90 kJ/mol) 接近于文献给出的 GPPS 的粘流活化能 ($\Delta E = 94.6 \sim 104.2 \text{ kJ/mol}$)^[20]. 而相应的剪切速率范围 (0.3 ~ 2.0 s^{-1}) 内的恒剪切速率粘流活化能 $\Delta E_{\dot{\gamma}}$ 则小得多, 约为 20 ~ 36 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且随剪切速率增加而减小的幅度更大. 比较恒剪切应力粘流活化能 ΔE_{τ} 与相应剪切速率范围内的恒剪切速率粘流活化能 $\Delta E_{\dot{\gamma}}$ 的大小, 如图 8, 发现 ΔE_{τ} 与非牛顿指数 n ($n = 0.32$, 见表 1) 的乘积 $n\Delta E_{\tau}$ 与 $\Delta E_{\dot{\gamma}}$ 接近, 符合 $\Delta E_{\tau}/\Delta E_{\dot{\gamma}} = 1/n$ 的关系^[19].

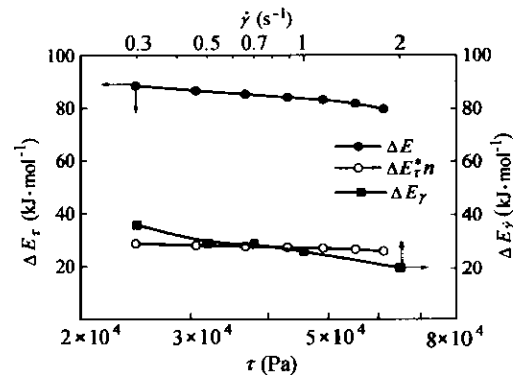


Fig. 8 Dependence the viscous flow activation energy (ΔE_{τ} and $\Delta E_{\dot{\gamma}}$) of UHMWPS ($M_{\eta} = 1.51 \times 10^6$, $n = 0.32$) on shear stress and shear rate, respectively

2.1.3 流变行为的剪切速率依赖性

分子链极度缠结一方面导致极高的熔体粘度, 另一方面

也影响熔体粘度的剪切速率依赖性. 随分子量增加, 聚合物熔体非牛顿指数下降, 假塑性有所增强, 见表 1. 剪切速率对熔体粘度的影响可归结于剪切引起的结构变化, 由于外加流场的作用, 链缠结密度下降, 聚合物链缠结和解缠同时存在, 并达到动态平衡^[21].

Table 1 Parameters in power law for rheology of polystyrene with various molecular weights

$M_{\eta} \times 10^{-4}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	14	43.9	101	151	201	239	289
n	0.38	0.33	0.33	0.32	0.33	0.33	0.26
$K \times 10^{-4}$	0.567	2.71	7.39	8.00	11.65	14.59	12.74

如图 5, 在实验剪切速率范围内, 较低分子量的通用聚苯乙烯呈现出较完整的流动曲线: 第一牛顿区和假塑性区. 随分子量增加, 出现第一牛顿区的剪切速率减小. 对 UHMWPS 而言, 其低剪切速率的第一牛顿区超出毛细管流变仪的测量范围; 在高剪切速率区, 由于出现不稳定流动, 流动曲线出现转折, 因而难以测出 UHMWPS 完整的流动曲线. 较低分子量聚苯乙烯熔体完整的流动曲线可用 Soong & Shen 方程^[21] 描述, 其表达式为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{N_2} + \frac{\eta_0 - \eta_{N_2}}{1 + (k_1/k_c)(\lambda\dot{\gamma})^m} \quad (8)$$

式中, k_1 和 k_c 分别为解缠和缠结速率常数, λ 为特征分子时间常数 (Characteristic molecular time constant), η_0 为零切粘度, η_{N_2} 为第二牛顿区粘度, m 为与熔体弹性有关的常数.

拟合结果见图 5 实线和表 2. 解缠-缠结平衡常数 k_1/k_c 随分子量增加而增加, 表明在剪切流场中解缠结速率对分子量很敏感, 高分子量聚合物链解缠更快. 将这一规律推广至 UHMWPS, 可解释更高分子量的 UHMWPS 具有更高的剪切速率敏感性, 即更强的假塑性.

Table 2 Parameters of polystyrene fitted by Soong & Shen equation

$M_{\eta} \times 10^{-4}$ (g/mol)	$\eta_0 \times 10^{-4}$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	η_{N_2} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	k_1/k_c	λ (s)	m
0.14	0.0419	39.9	0.185	0.021	1.303
0.439	0.518	35.2	0.753	0.089	0.998

2.2 UHMWPS 加工性能

在转矩流变仪混合器测量单元中 UHMWPS 熔体受到高度剪切作用, 可以模拟挤出过程中物

Table 3 Processing properties of polystyrene with various molecular weights measured by Hakke rheometer

No	T (°C)	M _η × 10 ⁴ (g/mol)	TQ _{max} (N·m)	TQ _{equ} (N·m)	λ ^a	t _{equ} ^b (s)	TTQ _{equ} ^c (N·m·min)	T _d (°C)
1	200	17	9.3	3	1.024	114	10.0	187
2	200	43.9	13.7	7.3	0.610	87	12.5	191
3	200	95.8	16.7	11.9	0.336	119	21.9	197
4	200	131.3	18.6	14.2	0.268	125	24.9	189
5	210	43.9	9.9	6.3	0.444	87	11.0	192
6	210	95.8	14.5	10.7	0.302	107	20.9	204
7	210	131.3	16.3	13.5	0.188	112	26.6	204
8	220	43.9	8.0	5.45	0.379	100	9.73	213
9	220	95.8	10.2	8.37	0.197	110	15.4	211
10	220	131.3	13.1	11.7	0.113	102	15.2	206

^a λ = 2(TQ_{max} - TQ_{min})/(TQ_{max} + TQ_{min}); ^b Time reaching equilibrium; ^c Temperature at t_{equ}; ^d The integrated torque to t_{equ}

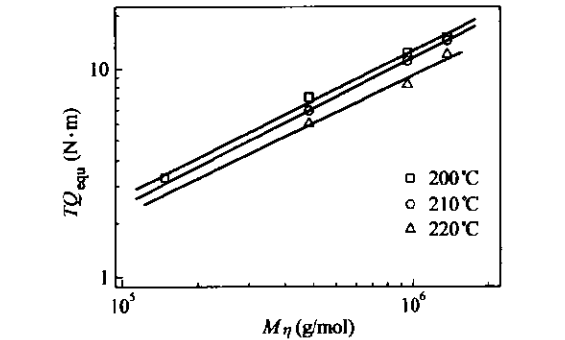


Fig. 9 Dependence of equilibrium torque of polystyrene on the molecular weight of polystyrene

料沿挤出机料筒连续流动并依次熔融、均化的过程,从而得到有关加工性能的参数.如表3所示,与GPPS相比,UHMWPS的平衡转矩(TQ_{equ})和达到平衡时的积分转矩(TTQ_{equ})均增加,表明在树脂的塑化过程中,熔体粘度高,加工设备的功耗大,树脂加工性能劣于GPPS.最大转矩变化规律

与平衡转矩类似.转矩变化幅度λ随分子量和温度增加而减小,UHMWPS转矩变化幅度小于GPPS,塑化时间与GPPS基本相同.图9表明, $TQ_{\text{equ}} \propto M_{\eta}^{0.7}$,因 TQ_{equ} 正比于熔体粘度,故熔体粘度正比于 $M_{\eta}^{0.7}$;而平衡转矩与温度的关系表明“粘流活化能”为9~16 kJ/mol(图10),低于低剪切时的数据.显然,这是剪切稀化的结果.

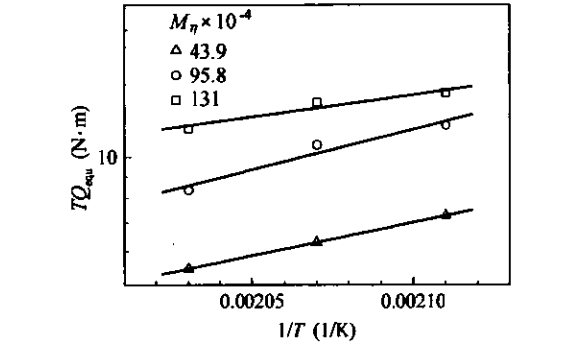


Fig. 10 Dependence of equilibrium torque of polystyrene on temperature

综上所述,UHMWPS熔体毛细管挤出流变行为最显著的特征为:低临界剪切速率下出现不稳定流动.具有超高的熔体粘度.这种不稳定流动行为与超高分子量聚合物长的松弛时间有关.较低的分子量和较高的温度有利于提高临界剪切速率,改善挤出物外观质量和降低熔体粘度.分子链极度缠结不仅导致超高的熔体粘度,也使UHMWPS链解缠加快,导致更高的剪切速率敏感性,即更强的假塑性.UHMWPS塑化时熔体粘度高,转矩大,加工性能劣于GPPS.因此,降低UHMWPS熔体粘度、改善挤出物表面质量,使其具有良好的流动性和加工性能,有着十分重要的意义.这方面的工作将另文报道.

REFERENCES

1 大日本インキ化学工業.日本塑料[日],1988,39(3):5
2 旭化成工業[日]日本塑料.(Japan Plastics),1989,40(3):7
3 Guo Xiuchun(郭秀春).Plastics Industry(塑料工业),1990,(4):3~6
4 Higashima A,Yamada K.JP patent,C08F,07228610,1995-08-29
5 Priddy D B,Dais V A.World patent,C08F,9618663:1996-06-20
6 Xu Decheng(许德成),Lu Zaimin(吕在民),Lin Jinghua(林晶华).Petrochemical Technology(石油化工),1995,24(7):468~472
7 Yang Dilun(杨第伦),Jin Jing(金景),Ma Zhenlian(马振田).Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1995,16(2):312~314
8 Gao Meilun,Wang Wei,Wang Hao,Lu Shiwei,Zhang Zhengbai.A Study on synthesizing UHMWPS with emulsion polymerization. In: Hou Xianglin ed. Proc Int Conf Pec Refin & Petrochem Processing. Beijing: Int Acad Publ,1991.1198~1203

- 9 Fujita M, Kihara H. Ger patent, C08F112/08, 19636058. 1997-03-13
- 10 Jiang Liming, Shen Zhiqian, Zhang Yifeng, Zhang Fuyao. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 3519 ~ 3525
- 11 Wu Linbo, Li Bogeng, Li Baofang, Cao Kun. Eur Polym J, 2001, 37(10): 2105 ~ 2110
- 12 Yang Dilun(杨第伦), Jin Jing(金景), Qi Chenze(齐陈泽), Liu Youcheng(刘有成). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1993, 14(11): 1627 ~ 1628
- 13 Ramamurthy A V. J Rheol, 1986, 30(2): 337 ~ 357
- 14 Wu Qiye(吴其晔), Wang Xin(王新), Hu Youliang(胡友良), Qi Zongneng(漆宗能). Extreme rheological behavior of UHMWPS/Kaolin composite prepared by polymerization-filling. In: Yang Tingqing(杨挺青), Zeng Fandi(曾繁添), Xie Xiaolin(谢孝林) eds. Advances in Rheology. Wuhan(武汉): Huazhong Science and Technology University Press(华中科技大学出版社), 1999. 158 ~ 164
- 15 Wang Shiqing(王十庆). Molecular unstability of polymer melts flowing in a capillary. In: He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰) eds. Advances in Polymer Science Oversea. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化工出版社), 1997. 217 ~ 233
- 16 Wang Shiqing, Drda Patrick A, Inn Yong-Woo. J Rheol, 1996, 40(5): 875 ~ 898
- 17 Tobolsky A V, Murakini K. J Polym Sci, 1960, 47: 55 ~ 64
- 18 Tobolsky A V, Murakini K. J Colloid Sci, 1960, 15: 282 ~ 283
- 19 Wang Yuzhong(王玉忠), Zheng Changyi(郑长义). Introductions of Polymer Rheology(高聚物流变学导论). Chengdu(成都): Sichuan University Press(四川大学出版社), 1993. 167 ~ 170
- 20 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(Revised edition)(高分子物理修订版). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1997. 277
- 21 Soong D, Shen M. Polymer Eng Sci, 1980, 20(17): 1177 ~ 1180

RHEOLOGY OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYSTYRENE

WU Linbo, LI Bogeng, CAO Kun, LI Baofang

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, College of Material Science and Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The rheology and processability of ultra high molecular weight polystyrene (UHMWPS) synthesized by rare earth catalyst were investigated by using capillary rheometer and Hakke torque rheometer. It was found that the rheological behavior of UHMWPS is remarkably characterized by its unstable flow at low critical shear rate and ultrahigh melt viscosity. The unstable flow is attributed to the long relaxation time of the samples resulted from their ultrahigh molecular weight, and a dependence of the critical shear rate on the molecular weight and temperature is presented. Moreover, the low molecular weight and higher temperature are favorable to reduce the melt viscosity, to increase the critical shear rate and to improve the apparent quality of extrudates. The extreme entanglement of polymer chains results in not only the ultrahigh melt viscosity, but also the faster dis-entanglement process which leads to a stronger dependence of melt viscosity on shear rate. Furthermore, it is indicated that the processability of UHMWPS is inferior to that of conventional PS because of its higher balance torque determined by Hakke rheometer.

Key words Polystyrene, Ultrahigh molecular weight, Rheology, Processability