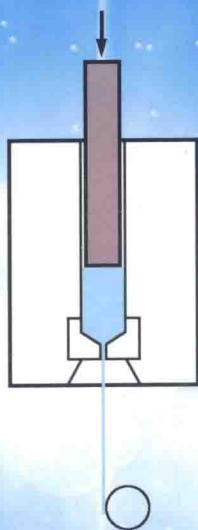




聚物流体 拉伸流变学

ELONGATION RHEOLOGY OF POLYMER FLUIDS

梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

聚物流体 拉伸流变学

ELONGATION RHEOLOGY OF POLYMER FLUIDS

梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

聚物流体拉伸流变学/梁基照著. —广州: 华南理工大学出版社, 2015. 7
ISBN 978-7-5623-4683-8

I. ①聚… II. ①梁… III. ①高聚物-加工-流变学 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 141794 号

聚物流体拉伸流变学

梁基照 著

出版人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

http: //www. scutpress. com. cn E-mail: scute13@scut. edu. cn

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 郭文婷 吴翠微

印刷者: 广东省农垦总局印刷厂

开本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 14.25 字数: 310 千

版次: 2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 45.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

本书阐述了聚物流体（含熔体和溶液）拉伸流变学的基本理论和方法；分析和讨论了聚合物材料（包括共混物和复合材料）加工及成型过程中的流体拉伸流变行为及机理；论述了聚物流体拉伸流变特性的测量方法及原理，典型的聚物流体拉伸流变特性定量描述（如入口收敛边界流线、入口压力损失、流体拉伸强度、流体拉伸应力、流体拉伸黏度等），聚物流体拉伸黏度对拉伸流动条件（如温度、流动速率、牵引比）的依赖性，以及拉伸流变学在聚合物加工机械设计中的应用等；反映了聚物流体拉伸流变学研究领域的最新进展和成果。

本书内容分为 12 章。第 1 章绪论；第 2 章聚物流体拉伸流动分析；第 3 章聚物流体入口收敛流动；第 4 章聚物流体拉伸流动本构方程；第 5 章聚物流体拉伸流变测量学；第 6 章聚烯烃树脂熔体拉伸流变特性；第 7 章聚合物多相体系流体拉伸流变特性；第 8 章聚合物多相体系流体可拉伸性；第 9 章聚物流体拉伸黏度方程；第 10 章聚物流体拉伸黏度方程验证与分析；第 11 章聚物流体入口收敛流动数值模拟；第 12 章聚物流体拉伸流动诱导结晶行为。本书力图从工程应用的角度出发，注意概念的阐释和方法的介绍，尽量避免繁杂的理论论证和数学推演，以便于读者加深对拉伸流变学理论和方法的理解、消化和掌握。

本书内容覆盖橡胶、塑料及其共混和复合材料流体拉伸流变行为及机理，拉伸流变特性测量方法及其原理，以及拉伸流变特性的定量描述等，既可作为理工类院校相关专业的研究生和本科生的学习用书，又适合于从事聚合物材料加工行业的工程技术人员使用。

作者自 20 世纪 80 年代中起，师从唐国俊教授研究聚合物加工流变学。近年来，指导了多届博士生和硕士生研究聚物流体拉伸流变行为及机理。本书汇集了作者近年来研究的成果。在本书的撰写过程中，参考了国内外专家学者相关的论著，研究生钟磊、谈灵操等也付出了辛勤的劳动。限于作者的学识和经验，书中的缺点和疏漏在所难免，真诚地希望读者指正。本书的出版得到华南理工大学出版基金资助以及家人和同事的关心。在此，谨向所有曾经帮助过本书撰写和出版的人士致以最衷心的感谢。

作 者

2015 年 6 月于广州

目 录

| | |
|---------------------------------|------|
| 第 1 章 绪论 | (1) |
| 1.1 概述 | (1) |
| 1.2 拉伸流变学 | (4) |
| 1.3 聚物流体拉伸流变学研究内容 | (5) |
| 1.4 分析与讨论 | (9) |
| 参考文献 | (10) |
| 第 2 章 聚物流体拉伸流动分析 | (13) |
| 2.1 概述 | (13) |
| 2.2 一维拉伸流动 | (13) |
| 2.3 二维拉伸流动 | (16) |
| 2.4 三维拉伸流动 | (22) |
| 2.5 分析与讨论 | (29) |
| 参考文献 | (30) |
| 第 3 章 聚物流体入口收敛流动 | (31) |
| 3.1 概述 | (31) |
| 3.2 入口收敛边界流线方程 | (31) |
| 3.3 流体自然收敛半角方程 | (33) |
| 3.4 入口前区长度与入口发展区长度 | (34) |
| 3.5 入口压力损失 | (36) |
| 3.6 分析与讨论 | (38) |
| 参考文献 | (39) |
| 第 4 章 聚物流体拉伸流动本构方程 | (41) |
| 4.1 概述 | (41) |
| 4.2 稳态单轴拉伸流动的本构方程 | (41) |
| 4.3 POM-POM 模型 | (44) |
| 4.4 PTT 模型与 PTT - XPP 模型 | (47) |
| 4.5 Leonov 模型与 mLeonov 模型 | (49) |
| 4.6 分析与讨论 | (51) |

| | |
|----------------------------------|--------------|
| 参考文献 | (52) |
| 第5章 聚物流体拉伸流变测量学 | (54) |
| 5.1 概述 | (54) |
| 5.2 拉伸流变测量学的基本概念 | (54) |
| 5.3 拉伸流变测量装置及技术 | (55) |
| 5.4 拉伸黏度的确定 | (64) |
| 5.5 分析与讨论 | (69) |
| 参考文献 | (70) |
| 第6章 聚烯烃树脂熔体拉伸流变特性 | (73) |
| 6.1 概述 | (73) |
| 6.2 测量原理及测试方案 | (74) |
| 6.3 温度对于熔体强度及可拉伸性的影响 | (77) |
| 6.4 拉伸流动条件对熔体拉伸应力的影响 | (83) |
| 6.5 拉伸流动条件对熔体拉伸黏度的影响 | (86) |
| 6.6 熔融纺丝拉伸流变主曲线分析 | (89) |
| 6.7 拉伸黏度值的估算 | (94) |
| 6.8 分析与讨论 | (95) |
| 参考文献 | (96) |
| 第7章 聚合物多相体系流体拉伸流变特性 | (98) |
| 7.1 概述 | (98) |
| 7.2 低密度聚乙烯/线性低密度聚乙烯共混体系 | (98) |
| 7.3 高密度聚乙烯/聚苯乙烯共混体系 | (111) |
| 7.4 聚丙烯/无机粒子复合体系 | (115) |
| 7.5 聚丙烯/玻璃纤维复合体系 | (119) |
| 7.6 分析与讨论 | (122) |
| 参考文献 | (123) |
| 第8章 聚合物多相体系流体可拉伸性 | (124) |
| 8.1 概述 | (124) |
| 8.2 低密度聚乙烯/线性低密度聚乙烯共混体系 | (124) |
| 8.3 高密度聚乙烯/聚苯乙烯共混体系 | (131) |
| 8.4 聚丙烯/无机粒子复合体系 | (133) |
| 8.5 分析与讨论 | (139) |
| 参考文献 | (139) |

| | |
|---|-------|
| 第 9 章 聚物流体拉伸黏度方程 | (141) |
| 9.1 概述 | (141) |
| 9.2 基于 White-Metzner 模型的拉伸黏度方程 | (142) |
| 9.3 基于 Moore 动力学模型的拉伸黏度方程 | (143) |
| 9.4 基于 PTT 模型的拉伸黏度方程 | (147) |
| 9.5 基于 Cross 模型的拉伸黏度方程 | (149) |
| 9.6 分析与讨论 | (150) |
| 参考文献 | (151) |
| 第 10 章 聚物流体拉伸黏度方程验证与分析 | (153) |
| 10.1 概述 | (153) |
| 10.2 基于 White-Metzner 模型的拉伸黏度方程验证 | (153) |
| 10.3 基于 Moore 动力学方程的拉伸黏度方程验证 | (155) |
| 10.4 基于 PTT 模型的拉伸黏度方程分析 | (159) |
| 10.5 基于 Cross 模型的拉伸黏度方程验证 | (162) |
| 10.6 分析与讨论 | (165) |
| 参考文献 | (166) |
| 第 11 章 聚物流体入口收敛流动数值模拟 | (168) |
| 11.1 概述 | (168) |
| 11.2 入口收敛流动数学模型 | (169) |
| 11.3 数学模型参数分析 | (173) |
| 11.4 入口收敛流动有限元分析 | (181) |
| 11.5 分析与讨论 | (183) |
| 参考文献 | (184) |
| 第 12 章 聚物流体拉伸流动诱导结晶行为 | (186) |
| 12.1 概述 | (186) |
| 12.2 组分含量对 DSC 曲线的影响 | (186) |
| 12.3 口模挤出速率对 DSC 曲线的影响 | (194) |
| 12.4 口模温度对 DSC 曲线的影响 | (201) |
| 12.5 组分含量对结晶度的影响 | (205) |
| 12.6 口模挤出速率对结晶度的影响 | (209) |
| 12.7 口模温度对结晶度的影响 | (213) |
| 12.8 分析与讨论 | (214) |
| 参考文献 | (217) |

第1章 绪论

1.1 概述

流体拉伸流动广泛存在于聚合物材料加工过程中，如熔体纺丝、薄膜吹塑成型、容器（瓶）吹塑成型以及挤出和注射等过程中的入口收敛流动等。在熔体纺丝过程中，聚合物流体（含熔体和溶液）流动的主要形式是一维拉伸流动；在吹膜和吹塑过程中，主要是二维拉伸流动；而在挤出和注塑等过程中，由于存在流道收缩等情况，也存在着流体的三维拉伸流动现象。显然，流体的拉伸流动行为将对聚合物材料的加工工艺过程和制品的最终物理力学性能产生重要的影响。因而，深入地了解各种聚合物材料体系的拉伸流变性能，能够有效地优化生产过程和提高产品质量。研究聚合物流体拉伸流动规律、流动行为及其机理属于聚合物流体拉伸流变学的范畴，近年来该领域研究的进展迅速。聚合物流体拉伸流变学是流变学的重要组成部分，流变学的基本概念和理论也是聚合物流体拉伸流变学的基础。所以，在学习和研究聚合物流体拉伸流变学之前，有必要掌握流变学的一般概念。

本章首先简要地介绍流变学的一般概念、流变学的发展历史和分类，继而阐述拉伸流变学的基本概念，分析聚合物流体拉伸流动中的一些流变行为，最后概述聚合物流体拉伸流变学的研究内容。

1.1.1 流变学的一般概念

古代的先哲提出，在时间长河中，万物皆流、万物皆变。换言之，流动可视为广义的变形，而变形也可视为广义的流动。两者的差别主要在于外力作用时间的长短及观察时间的不同。例如，若按地质年代计算，则坚硬的地壳也在流动；而若以极快的速度于瞬间打击某种液体，则甚至连水都会表现出一定的反弹性。因此，广义而言，流动与形变是两个紧密相关的概念。

流变学是研究物质流动及形变的机理和规律的科学，是多学科（如力学、化学、材料学和工程科学等）交叉的一门边缘学科。流动是液态材料的一般属性，液态材料流动时表现出黏性行为，其形变不可恢复并耗散能量；而形变是固态（晶体）材料的一般属性，其弹性形变可贮存能量且能够恢复。因而，流动与形变是属于两个范畴的概念。就流场中的力学响应而言，流体可大致上划分为两大类：牛顿流体和非牛顿流体。通常，牛顿流体流动时遵从牛顿流动定律 $\sigma = \eta_N \dot{\gamma}$ （ σ 、 η_N 和 $\dot{\gamma}$ 分别为应力、牛顿黏度和应变速率），且流动过程是一个随时间推移的过程，只

有在一段时间内才能观察到材料的流动。而一般固体弹性变形时遵从虎克定律 $\sigma = G\dot{\gamma}$ (G 为弹性模量)，其应力、应变之间的响应为瞬时响应。

虎克弹性体和牛顿流体是两类性质简化的抽象物体，而实际材料，如沥青、玻璃、混凝土，聚合物、石油、泥石流、地壳、糖浆、血液等，往往表现出更为复杂的力学性质。尤其是聚合物熔体与溶液，在载荷作用下既能流动，又能变形；既有黏性，又有弹性。变形中有黏性损耗，流动时有弹性记忆效应，黏弹性结合，流变性并存。对于这类材料，仅用牛顿流动定律或虎克弹性定律已无法全面描述其力学响应规律，故统称为非牛顿流体。聚合物流体在外力或外力矩作用下，表现出既非虎克弹性体又非牛顿流体的奇异流变性质。它们既能流动，又有形变，既表现出反常的黏性行为，又表现出有趣的弹性行为，例如高黏度与“剪切变稀”行为、Weissenberg 效应、挤出物胀大现象、不稳定流动和熔体破裂现象、各种次级流动、孔压误差、湍流减阻与渗流增阻效应、触变性和震凝性以及无管虹吸等。这些力学响应十分复杂，而且这些响应还与诸多内外因素相关，主要的因素包括高分子材料的结构、形态、组分、温度、压力、时间及外部作用力的性质、大小和作用速率等。

1.1.2 流变学的发展历程

尽管在远古年代，古中国和古希腊的哲人们早已有“万物皆流”的思想萌芽，然而，作为一门科学，流变学自诞生至今仅近 90 年的时间。1928 年，美国物理化学家 Bingham 教授正式命名“流变学 (Rheology)”，其概念取自于古希腊哲学家 Heraclitus 所说的“*παυταρελ*”，意即万物皆流。在希腊文中，*rheo* (或 *rhein*) 意为流动、流变，*logy* (或 *logos*) 意为科学。次年成立了流变学会，并创办了流变学报，故学术界认定 1929 年为流变学的创始年。

流变学是一门理论深邃、实践性强且涉及多门学科的边缘科学。例如，聚合物流变学的研究内容与高分子物理、聚合物加工工程及原理、连续介质力学、非线性传热理论等密切相关，研究对象的力学性质十分复杂。聚合物熔体和溶液本身就是黏弹性材料，且这种黏弹性并非牛顿黏性和虎克弹性的简单加和，而是属于非线性黏弹性，即其应力与应变并非一一对应，且不呈线性关系。现时的应力状态往往与全部形变历史有关；流体流动时有弹性记忆效应，且记忆能力随时间的推移而衰退，记忆程度与“受刺激”程度有关；聚合物流体的流变性与材料的内部结构及组分相关，特别与材料在流动过程中内部结构的变化相关（例如，高分子结构流变学）。对所有这些问题的研究，经典理论显得无能为力，甚至连传统的“无穷小应变”的概念都无法使用，而必须代之以“有限大应变”的概念。

数十年来，随着工业及工程技术的发展以及科学理论的日趋成熟，流变学得以迅速地发展。在科学理论研究方面，早于 1945 年，Reiner 博士就指出，欲使爬杆现象 (Weissenberg 效应) 不出现，必须施以正比于转速平方的压力。而后，Rivlin

博士得到了著名历史难题 Poynting 效应（不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长）的精确解。这两方面的成功极大地鼓舞了流变学家们，他们开展了对材料的非线性黏弹性和本构方程理论的广泛研究，并取得显著的进展。在工业发展方面，自 20 世纪中叶以来，地质勘探领域、化学工业、食品加工、生物医学、国防航天、石油工业、大规模地下建筑工程，尤其是高分子材料工业的大规模发展，为流变学研究带来极其丰富的课题和素材，提供了广阔的研究领域，使流变学成为 20 世纪发展得最快的新科学分支之一。

国际流变学学术会议每四年举行一次。中国则为每三年举行一次，迄今已举办过 12 届全国流变学学术会议。据统计，无论是国际或国内，流变学学术会议均属大型综合性学术会议，而会上所发表的涉及聚物流变学方面的论文通常占总论文数的一半或以上^[1]。

1.1.3 流变学的分类

如前所述，流变现象涉及地质、化工、食品加工、生物医学、国防航天、石油工业和高分子材料加工等领域，因而，流变学可相应地划分为医学及生物流变学、工业流变学、固体流变学、岩土及地质流变学、食品流变学、石油流变学、聚物流变学等。按物质的流动方式，流变学也可划分为剪切流变学和拉伸流变学两大类。若按研究的角度和方法，流变学可划分为微观流变学和宏观（或唯象）流变学两大类。按研究的对象和目标，聚物流变学则可划分为聚合物加工流变学和高分子结构流变学两大类。

1.1.4 聚合物加工流变学及其分类

1.1.4.1 聚合物加工流变学的基本概念

聚合物材料的加工成型大多是一个形变、熔融流动乃至固化成型的过程。聚合物材料是典型的黏弹性物质，在形变、熔融流动乃至固化成型的过程中显示出复杂的流变行为，如入口收敛流动、末端压力损失、法向应力效应、挤出物胀大（又称为离模膨胀和 Barus 效应）和不稳定拉伸流动（含壁面滑移和熔体破裂）等。由此可知，聚合物加工流变学主要研究聚合物材料在加工成型过程中形变和流动的规律，揭示聚合物材料流变行为及其机理，阐明影响流变行为的主要因素及其相互关系。

1.1.4.2 聚合物加工流变学的分类

1. 按加工方式分类

按加工方式，聚合物材料加工流变学可分为：①挤出流变学；②密炼流变学；③塑炼流变学；④压延流变学；⑤注模流变学；⑥吹塑流变学；⑦熔体纺丝流变学，等。

2. 按流动方式分类

按聚合物流体流动方式，聚合物材料加工流变学可分为：①剪切流变学；②拉伸流变学，等。

一般说来，聚合物流体在口模内的流动、螺杆与机筒之间的流动以及转子与密炼室壁之间的流动主要为剪切流动；熔体纺丝流动和吹塑流动过程属于聚合物拉伸流变范畴；而在挤出、压延、注射、密炼和开炼等加工成型过程中也存在着不同形式的拉伸流动。

1.2 拉伸流变学

1.2.1 拉伸流变学的基本概念

流体在拉伸力场的作用下，拉伸应力和拉伸应变将沿各方向发生变化，引发不同程度的力学响应。按流场的形式，流体的拉伸流动可划分为一维拉伸流动、二维拉伸流动和三维拉伸流动。

1. 拉伸流变学的定义

流变学是研究材料流动及形变规律的科学，拉伸流变学是流变学的重要组成部分。据此，可提出拉伸流变学的定义如下：拉伸流变学是研究材料拉伸流动过程中流动及形变规律的科学。同样地，拉伸流变学涵盖材料学、连续介质力学、物理学和化学等学科。

2. 拉伸黏度的定义

黏度 (viscosity) 是流体内部抵抗流动的阻力，是表征流体流动性的重要参数。对于流体剪切流动，黏度是指流体流动时在与流动方向垂直的方向上产生单位速度梯度所需要的剪应力。对于流体拉伸流动，黏度是指流体流动时沿流动方向上产生单位速度梯度所需要的拉应力。换言之，剪切黏度是表征流体在剪切流动中黏性行为的重要参数，而拉伸黏度则被视为表征流体于拉伸流动中黏性行为的重要指标。

3. 拉伸黏度与剪切黏度之间的关系

尽管拉伸黏度和剪切黏度是基于不同流场，但两者均是表征流体在流动中的黏性行为，因而两者之间应存在某种形式的关联。相对于挤出流动（或管内压力流动）和剪切流动等的研究，拉伸流动研究的广度和深度均较为滞后。20世纪60年代初，Trouton 得出了牛顿流体的拉伸黏度等于剪切黏度的三倍且与形变速率无关的结论，故亦可将拉伸黏度被称之为 Trouton 黏度。其后，人们对聚合物流体拉伸流变行为的兴趣日渐浓厚。Ballman、Cogswell 和 Meissner 等开始研究聚合物流体的拉伸流动。1969年，Meissner 发表了低密度聚乙烯的拉伸流动数据，指出只有在拉伸形变速率低至 0.015s^{-1} 时，才有上述的三倍关系，而在较高的拉伸形变速率下则材料会趋于应力硬化。近一二十年来实验流变学的主要进展之一，是在控制条件下

对流体的拉伸流动进行了基础研究。

1.2.2 聚物流体拉伸流动中典型的流变行为

一般认为,聚物流体拉伸流动中表现出的典型的流变行为主要有拉伸稀化、拉伸硬化和不稳定拉伸流动。

1. 拉伸稀化

较之聚物流体的剪切黏度,其拉伸黏度的变化规律相对复杂。研究发现,在低应变速率下,尽管聚物流体的拉伸黏度与剪切黏度同样保持稳定,拉伸黏度值约为剪切黏度值的三倍。但是在达到临界应变速率之后,不同聚合物材料的拉伸黏度值就可能出现不同的变化趋势:有可能是和剪切流动一样,拉伸黏度值逐渐下降,此现象称为聚物流体的“拉伸稀化”,常发生于线型分子链树脂的拉伸流动,如高密度聚乙烯一类的树脂及其共混物和复合材料;有可能拉伸黏度值保持不变,如聚苯乙烯等。对于具有“拉伸稀化”特性的聚物流体,当拉伸应变速率超过临界值后,拉伸黏度值和拉伸应变速率之间满足幂律关系。换言之,在该拉伸应变速率范围内,应用幂律模型能较精确地描述这种聚物流体的“拉伸稀化”的行为。

2. 拉伸硬化

当拉伸应变速率超过临界值后,拉伸黏度值除下降(即“拉伸稀化”现象)或保持不变外,还有可能出现随拉伸应变速率增加而呈现不同程度上提高(或流体的拉伸应力突然明显地增大)的情况,此即所谓的流体“拉伸硬化”现象,常发生于支链型树脂(如低密度聚乙烯一类的树脂及其共混物和复合材料)的拉伸流动。正是这些材料复杂的“拉伸硬化”特性,给其流体拉伸黏度规律的描述带来一定的困难,尤其是流体拉伸黏度与拉伸应变速率之间的定量描述。

3. 不稳定拉伸流动

在聚物流体拉伸流变实验中发现,当拉伸应变速率(或应力)过高,超过某一临界拉伸应变速率(或临界拉伸应力)时,就容易出现弹性湍流,导致流动不稳定,流体拉伸黏度值明显波动。随着拉伸应变速率的增大,拉伸物表面可能呈不规则状,最后导致完全无规则的拉伸物断裂,这称为流体不稳定拉伸流动。尽管目前关于发生流体不稳定拉伸流动的机理尚无统一的认识,但各种假说都认为,不稳定拉伸流动现象也是聚物流体弹性行为的典型表现。流体不稳定拉伸流动现象影响着聚合物材料加工的质量和生产效率。

1.3 聚物流体拉伸流变学研究内容

各种聚合物材料(包括橡胶、塑料和化纤等)的抽丝、吹膜、拉膜、吹塑工艺与拉伸流动有密切关系,而在挤出机口型入口与出口处、开炼机与压延机的两辊

间隙处、密炼机转子与混炼室壁之间以及在注压的充模和子午线轮胎的膨胀过程中，拉伸流动也是材料的主要流动形式之一。换言之，凡是有流线收敛的流动，只要存在拉伸流动，便与拉伸黏度有关。另外，在注塑成型和挤出成型过程中，流体流经收敛流道而形成的拉伸流动引起的分子链取向也将对制品性能产生重要影响。所以，近年来对聚物流体拉伸流动的研究日趋活跃，除因为其对推动流变学学科发展有理论意义外，还由于它对指导聚合物加工工艺十分重要。一般认为，聚物流体拉伸流变学的研究主要集中在理论研究、实验研究和数值模拟三个方面。

1.3.1 理论研究

聚物流体拉伸流变学的理论研究主要集中在如下几方面：①研究聚物流体拉伸流动过程中的本构关系；②建立聚物流体拉伸黏度模型；③分析聚物流体拉伸流场，提出拉伸流变参数的定量描述。

1. 聚物流体拉伸流动过程中的本构关系

本构关系是描述材料受力场作用时的响应与其内部结构的相互关系，本构关系的数学表达式称为本构方程。目前已有一些描述聚合物材料的本构关系的理论，如蠕变理论、网络理论和橡胶弹性理论等。然而，聚合物材料的拉伸黏度变化规律远比剪切黏度复杂。例如，由于原有的本构方程无法准确地描述长支链聚合物熔体在拉伸流动过程中出现的应变硬化等现象，需要建立新的本构方程，途径之一就是蠕变理论、网络理论和橡胶弹性理论等本构模型理论进行修正和完善。近年来，为了建立新的本构方程以准确地描述聚物流体在拉伸流动过程中出现的复杂的流变现象，不少研究者对蠕变理论、网络理论和橡胶弹性理论等本构模型理论进行了修正和完善，在此基础上提出过不少新的本构模型。目前，研究较多的模型包括基于蠕变理论的 POM-POM 模型，基于网络理论的 PTT (Phan-Thien-Tanner) 模型以及基于橡胶弹性理论的 Leonov 模型和基于 POM-POM 模型的 XPP 模型等。研究发现，基于这些模型的本构方程都能在一定程度上对聚物流体的拉伸流动过程进行描述^[2]。

2. 聚物流体拉伸黏度方程

由于聚合物材料拉伸黏度的变化规律远比剪切黏度复杂，因而有关聚物流体拉伸黏度的定量描述也远少于剪切黏度。近年来，Liang 和 Zhong^[3-6]着重探讨了聚物流体的拉伸黏度模型，分别基于 White-Metzner 模型、Moore 动力学方程、PTT 模型以及 Cross 模型，通过引入温度参数和松弛时间参数等构建了相应的聚物流体拉伸黏度方程。蔡兵和韩式方^[7]利用共转 Oldroyd B 模型研究纺丝拉伸过程中测黏-拉伸流动的流变学，探讨了液晶高分子熔体纺丝拉伸的初步机制，并由共转流体模型的本构方程推导出了测黏-拉伸流动的法向应力差和拉伸黏度的解析表达式。

3. 聚合物流体拉伸流场

相对于剪切流动和压力流动,有关聚合物流体拉伸流场的描述较少。20世纪70年代中期, Han^[8]在其著作 *Rheology in Polymer Processing* 中就对聚合物流体的一维和二维拉伸流场作了简单的描述。一般认为,聚合物流体入口收敛流动可视为三维拉伸流动,尤其是在流道的横截面为非圆形的场合。20世纪70年代初, Cogswell^[9]基于幂律流体,就圆截面收敛流道和楔形截面收敛流道分别推导出形式简单的收敛流动边界流线方程,但方程中含有在一般挤出条件下难以测定的熔体拉伸黏度;此外,在假设上存在一些不合理之处,如把基于牛顿流体建立的剪切速率与由幂律流体决定的速度场结合起来。Binding^[10]曾应用能量原理将入口压力降与流动速率和基本流变参数联系起来,并提出关于入口前区涡流段(环流区)长度的表达式,但式中所含参数较多,且计算繁杂。

Liang^[11-23]分析了聚合物流体挤出过程中口模平入口收敛流动,应用变分法中的最小能原理,推导出入口收敛流动边界流线方程,进而推导出入口前涡流区长度公式、流体入口自然收敛角方程以及口模内流动发展区长度公式等,并在此基础上,对多种聚合物熔体的拉伸流动行为进行了研究。

1.3.2 实验研究

实验研究的目的主要是探明影响聚合物流体拉伸流变行为的主要因素及其相互关系,揭示流体拉伸流变行为机理。近年来,国内外聚合物材料拉伸流动实验研究主要包括以下几个方面:①测试方法与技术;②流变特性与分子结构之间的关系;③聚合物多相体系。

1. 测试方法与技术

目前已开发出了一些基于纺丝等实际生产过程的先进的直接测量技术,提高了测量的可靠性。主要是在测量过程中,通过缠绕、落盘等方法获得稳定的拉伸流动,直接测量熔体拉伸黏度等参数。目前应用较广的技术包括RME技术^[24]、改进旋转流变仪技术(Modified Rotational Rheometer, MRR)^[25]、纤维撕扯流变仪技术(Filament Stretching Rheometer, FSR)^[26]及Sentmanat拉伸流变仪技术(Sentmanat Extensional Rheometer, SER)^[27]。

2. 流变特性与分子链结构之间的关系

研究拉伸流变过程中出现的应变硬化等独特现象与分子结构之间的关系。研究者发现材料在分子链结构上的细微差异,会在拉伸流动时引起不同程度的应变硬化等现象。Gotsis等^[28]利用过氧化二碳酸酯引发等方法调整材料结构,试图找出其中的规律,找到适于加工的理想的材料结构。另外, Munstedt等^[29]致力于寻找拉伸流变现象与材料微观结构之间的关系,并提出了在此基础上从流变学的角度对分子链结构进行表征的新观点。陈克权等^[30]使用毛细管流变仪研究了聚对苯二甲酸丙二酯熔体在单轴拉伸流场中的拉伸流变性能,分析了拉伸速率对熔体的拉伸黏度和

拉伸应力的影响。蔡兵和韩式方^[7]探讨了液晶高分子熔体纺丝拉伸的初步机制,并基于所推导的测黏-拉伸流动的法向应力差公式和拉伸黏度公式,绘制了拉伸黏度和主拉伸速度随其他参数变化的曲线。李笑喃等^[31]应用双料筒毛细管流变仪测量了两种不同摩尔质量的等规聚丙烯在不同温度下的拉伸流变行为,并利用 Cogswell 模型计算了两者在不同温度下的熔体破裂强度。汪永斌等^[32]研究了辐照改性聚丙烯的熔体强度等拉伸流变行为,讨论了敏化剂含量、辐照剂量、高分子量物质和温度对聚丙烯拉伸流变行为的影响,并讨论了其在挤出发泡方面的应用。Liang 和 Zhong^[33-35]应用毛细管拉伸流变仪考察了实验条件下高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和聚丙烯熔体单轴拉伸流动的黏弹特性及其影响因素,提出产生“拉伸稀化”和“拉伸硬化”现象机理的解释。

3. 聚合物多相体系

近年来,对聚合物多相体系(含聚合物复合材料和共混物)拉伸流变性能的研究日渐深入。例如, Gupta 等^[36]对 EVA/层状硅酸盐纳米复合材料体系的研究, Garofalo 等^[37]对聚酰胺基纳米复合材料的研究, Handge 和 Pötschke^[38]对聚碳酸酯碳纳米管复合材料体系的研究, Wagner 等^[39]对线性低密度聚乙烯/低密度聚乙烯共混体系的研究, McCallum 等^[40]对线性/支化聚丙烯共混体系的研究,以及 Handge 等^[41]对聚苯乙烯/线性低密度聚乙烯共混体系的研究等。相对于单一材料体系,这些多相材料体系的拉伸流变性能的影响因素更多、更复杂,除了与用于共混或复合的原材料的性能有关之外,还受到其他一些因素的影响。例如,组分之间的相容性、共混所产生的界面张力、复合材料中填料的体积分数、填料粒子的形状及分布以及填料粒子在基体中的分散状态等。最近, Liang 等^[42]考察了低密度聚乙烯/线性低密度聚乙烯共混体系熔体拉伸流变行为及其主要影响因素,提出关于共混体系熔体拉伸黏度的组分黏弹特性竞争机制。

1.3.3 数值模拟

如前所述,由于黏弹特性,聚合物流体在拉伸流动过程中的应力分布、应变分布以及流速分布等异常复杂,难以建立能够准确描述流体拉伸流变行为的本构方程,从而令拉伸流场的定量描述更为困难。因此,应用计算机技术和数值分析方法,对聚合物流体拉伸流场进行数值模拟,一直是聚合物流体拉伸流变学研究的重要方向之一。

对于结晶型树脂及其共混或复合材料,在流动中会发生不同程度的结晶行为,称之为流动诱导结晶现象。Doufas 等^[43]提出改进的数学模型,应用其模拟了低速和高速熔融纺丝的流变行为及相关参数,包括流动诱导结晶、黏弹性、长丝的冷却、空气阻力、惯性、表面张力和重力等。该模型预测了颈状变形和相关的应变软化高速旋转以及相关的速度、直径、温度、拉伸应力、表观拉伸黏度、取向和结晶度分布。近年来,基于蠕动理论,已建立了一些描述线性聚合物熔体和超支化聚合

物熔体流变行为的本构方程。虽然对这些流变仪流动的预测是详细的,但对在复杂的流动中的流变行为却知之甚少。Wapperom 和 Keunings^[44]应用 POM-POM 模型对支链型聚合物熔体通过平面收缩/扩张的几何形状的人口/出口时的瞬态复杂流动进行了数值模拟,获得了一些有意义的结果。研究发现,聚合物流体在流动中的线性应力光学行为偏差是明显的。Kröger 等^[45]对聚合物熔体单轴拉伸流动中应力光学行为进行了实验研究,测得无定形聚合物熔体在实际和模型的恒速率单轴拉伸流动过程中所产生的拉伸应力和双折射,并基于多道谐弹簧模型进行了非平衡分子动力学计算机模拟。结果显示,分子间的相互作用弛豫成为主导与线性应力光学行为具有相关性;应力偏移被证明与相应的简单流体中所产生的应力是非常相似的。

此外,将拉伸流变理论与有限元分析相结合,对实际加工过程进行模拟的工作还比较少(例如,有关熔体纺丝过程中拉伸流动的模拟研究报告不多),尤其是对于聚合物多相体系。

1.4 分析与讨论

聚合物流体拉伸流变学作为一门新兴的研究材料结构与性能关系的交叉科学,与成型加工工艺、机械及模具的设计均有密切关系。就聚合物材料成型加工而言,拉伸流变学与熔体纺丝、薄膜及中空容器吹塑以及挤出、注射、压延等工艺原理结合在一起,可成为指导设计和控制材料配方及加工工艺条件,以获取制品最佳的外观和内在质量的重要手段。对聚合物加工模具和机械的设计而言,拉伸流变学为设计提供了必需的数学模型和被加工材料的流动性能参数,是进行计算机辅助设计(CAD)与优化的重要理论基础之一。总而言之,作为一门活跃的、蓬勃发展的,既具理论价值又有实践意义的新兴学科,聚合物流体拉伸流变学在聚合物材料科学中的地位渐趋重要。因而,尽管目前尚有不少争议性问题和疑难问题有待解决,在运用拉伸流变学理论解决某些实际问题时也尚存一定困难,但在推动聚合物科学和加工工业的发展方面,聚合物流体拉伸流变学无疑扮演着一个日益重要的角色。

相对于聚合物流体的剪切流动,有关聚合物流体的拉伸流动的研究较为薄弱,尤其是在聚合物流体的拉伸流动中黏弹性行为的定量表征方面。迄今为止,有关聚合物流体的拉伸流变行为的研究,大多集中于测量单一树脂熔体于单轴拉伸流动中的黏弹特性,考察其影响因素,并提出流变行为机理的解释^[33-35]。而对于聚合物多相体系(如聚合物共混物和聚合物复合材料)流体,由于影响其拉伸流变特性的因素更为复杂,关于拉伸流变过程中各参数间的相互关系的描述还处在定性阶段,对于材料体系中的各个参数之间,比如拉伸黏度和拉伸应变速率,拉伸黏度和温度之间的关系等,还多缺乏准确的定量描述;其次,对于多元体系中的关键参数,如填料体积分数与相对拉伸黏度,填料粒径(或比表面积)与相对拉伸黏度之间的关系,也还没有建立起相应的定量关系;而且,对聚合物流体拉伸流动中分

子链结构（如晶型、结晶度、取向度等）的变化及其机理还未有足够深入的了解。因而，要揭示其拉伸流变行为机理较为困难，故有关其流体拉伸流变行为定量表征的研究还有待深入，尤其是定量描述聚合物多相体系流体拉伸流动中应力与应变速率之间关系的本构方程的建立。

参考文献

- [1] 梁基照. 聚合物材料加工流变学[M]. 北京:国防工业出版社,2008.
- [2] 钟磊. 聚乙烯熔体拉伸流动中流变行为及机理的研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.
- [3] Liang J Z, Zhong L. Prediction of elongation viscosity of polymer melts[J]. *Polymer Engineering and Science*,2010,50(11): 2190 - 2193.
- [4] Liang J Z,Zhong L. Estimation of elongation viscosity of polyethylene melts[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,2011,24(3): 367 - 376.
- [5] Liang J Z, Zhong L. Characterization of elongation viscosity for polyethylene melts[J]. *Colloid and Polymer Science*,2013,291(7): 1595 - 1599.
- [6] Liang J Z, Zhong L. An elongation viscosity equation of polymer melts based on Moore dynamic model[J]. *Journal of Elastomer and Plastics*,2014,45(6): 1234 - 1234.
- [7] 蔡兵,韩式方. 共转 Oldroyd B 流体剪切 - 拉伸流动研究[J]. *应用力学学报*,2003,20(3),47 - 51.
- [8] Han C D. *Rheology in polymer processing*[M]. New York: Academic Press,Inc. ,1976.
- [9] Cogswell F N. Converging flow of polymer melts in extrusion dies[J]. *Polymer Engineering and Science*,1972,12: 64 - 73.
- [10] Binding D M. An approximate analysis for contraction and converging flows[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*,1988,27: 173 - 189.
- [11] 梁基照. 非牛顿流体入口收敛流动分析[J]. *力学学报*,1990,22(1): 79 - 85.
- [12] Liang J Z. Converging flow of non-Newtonian fluids through an abrupt contraction. *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*[A]. ASME,FED,1995,231: 35 - 37.
- [13] Liang J Z. Estimation of vortical region length of rubber compound during entry flow[J]. *Plastics and Rubber Composite Processing and Applications*,1996,25: 495 - 498.
- [14] Liang J Z, Ling Z Y, Li R K Y, et al. Quantitative description of vortical region length of non-Newtonian fluids[A]. *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials*[A]. ASME,AMD,1996,217: 105 - 108.
- [15] Liang J Z. Determination of the entry region length of viscoelastic fluid flow in a channel[J]. *Chemical Engineering Science*,1998,53(17): 3185 - 3187.
- [16] Liang J Z, Sun X L, Tang C Y, et al. A study of the entry-region length of circular extrusion dies [J]. *Journal of Materials Processing Technology*,1998,74: 223 - 226.
- [17] Liang J Z. Influence of die angles on pressure drop during extrusion of rubber compound[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2001,80: 1150 - 1154.
- [18] Liang J Z. Pressure losses during an annular conical die flow of rubber compound[J]. *Polymer Testing*,2003,22(4): 497 - 501.