

低密度聚乙烯熔体的非线性依时性流变特性及表征^{*}

黄树新^{**} 鲁传敬

(上海交通大学工程力学系 上海 200030)

摘 要 进行了一种低密度聚乙烯(LDPE, PE-FSB-23D022/Q200)熔体的触变环实验,实验结果表明该 LDPE 的粘弹力学特性具有复杂的非线性依时特性;进一步的应力增长实验表明在定常剪切速率 5 s^{-1} 下应力会随着剪切时间的延长而明显下降.文中用一个变型的 Huang 方程表征了实验得到的触变环,模型计算与各实验结果基本吻合;但同时注意到模型的参数不具有通用性,没有全面反映 LDPE(Q200)熔体的粘弹力学特性,此外,变型 Huang 方程也无法预测材料在剪切之后的应力松弛.

关键词 LDPE(Q200), 瞬态剪切实验, 粘弹性, 触变性, 数学表征

聚合物熔体的粘弹力学特性已得到广泛的研究^[1,2],现有的本构方程能够较为准确地描述聚合物熔体的线性粘弹性和稳态剪切下的非线性粘弹性,但对于熔体的瞬态特性表征,还存在一些问题^[3].本构方程在预测瞬态粘弹力学行为方面的缺陷无疑限制了其在研究聚合物熔体复杂流动时的应用.而聚合物熔体在剪切过程中随时间变化的力学行为对许多复杂流动的影响仍是未知的,比如对挤出胀大流动.因此,研究聚合物熔体的非线性依时性粘弹力学特性具有重要的理论和实践意义.

粘弹流体的非线性依时性特性可以通过触变环实验、应力增长实验、应力松弛实验、阶跃应变下的松弛实验,振荡剪切实验等多种方法研究.触变环(Thixotropic loop,有时又称作 Hysteresis loop)实验是研究流变特性随时间变化的常用方法.触变环实验在粘土、煤浆、化妆品、食品、油漆、涂料、石油、润滑剂、血液等领域的研究中应用广泛^[4,5],高分子溶液与悬浮液的流变特性研究也常采用触变环模式^[6],而研究纯聚合物熔体触变特性的工作较少.White 和 Lobe^[7]曾研究了聚苯乙烯和聚苯乙烯填充碳黑粒子的触变特性,考察了填充物的影响.

构造表征触变环的数学模型,一个基本方法便是在无触变特性的本构方程中考虑流体微观结构的变化,即将流体微观结构变化的动力学方程组合到本构方程中^[4,5].而 Huang^[8]曾根据热力学不可逆原理推导出一个表征触变环的本构方程,

该方程在描述血液的触变环中被广泛应用^[9].方波、江体乾等^[10-12]在 Huang 方程的基础上提出了一个变型的 Huang 方程,认为该方程比 Huang 方程能更准确地表征血液的触变环.

本文通过实验研究了一种国产低密度聚乙烯(LDPE, Q200)熔体的非线性依时性流变特性,并尝试着用方波、江体乾等提出的变型的 Huang 方程对该 LDPE 熔体的非线性依时性粘弹特性进行了表征和预测.

1 LDPE 的瞬态剪切实验

1.1 实验材料和仪器

实验材料是上海石油化工股份有限公司生产的低密度聚乙烯(LDPE).产品牌号为 PE-FSB-23D022(Q200),密度为 $0.9222 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔融指数为 $2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$.该产品具有良好的化学稳定性,主要用于吹塑和挤出过程生产轻膜^[13].

实验仪器是美国 Rheometric Science 公司制造的 ARES 控制应变流变仪,采用平行平板系统,平板直径为 25 mm .

1.2 实验方法

触变环的测定模式可以根据需要将剪切速率按照三角形或梯形的方式设定,本文在实验中采用的测定模式是剪切速率呈三角形变化,如图 1 所示.剪切速率的变化过程如式(1),

$$\dot{\gamma} = a_0 t \quad (0 \leq t \leq t_0) \quad (1-1)$$

$$\dot{\gamma} = a_0(2t_0 - t) \quad (t_0 \leq t \leq 2t_0) \quad (1-2)$$

^{*} 2003-04-24 收稿,2003-06-19 修稿;上海交通大学精密贵重仪器开放测试基金资助项目(基金号 200207);^{**} 通讯联系人

$$\dot{\gamma} = 0 \quad (2t_0 \leq t \leq t_1) \quad (1-3)$$

式中 $a_0 = \dot{\gamma}_0/t_0$, 为剪切速率的变化率(常数), $\dot{\gamma}_0$ 为最大的剪切速率, t_0 为剪切速率从零增加到最大所需要的时间, 同时也是剪切速率从最大降低到零所需要的时间, $t_1 - 2t_0$ 是剪切速率降为零后应力松弛持续的时间.

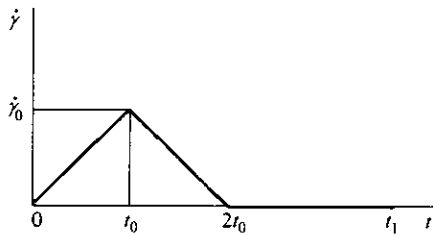


Fig. 1 Triangular mode of shear rate

在实验中还测定了 LDPE 的应力增长与应力松弛特性, 测定模式如图 2 所示, 测定过程中的剪切速率变化如下式,

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \quad (0 \leq t \leq t_0) \quad (2-1)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad (t_0 \leq t \leq t_1) \quad (2-2)$$

式中 $\dot{\gamma}_0$ 为施加的常剪切速率, t_0 为剪切速率持续的时间, $t_1 - t_0$ 是剪切速率降为零后应力松弛持续的时间.

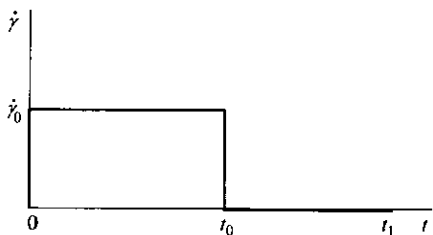


Fig. 2 Step mode of shear rate

Table 1 Parameters used in thixotropic loop test, stress growth test and stress relaxation test

Test mode	$\dot{\gamma}_0$ (1/s)	t_0 (s)	Remaining time of relaxation (s)
Triangular mode of shear rate	5	1	20
Triangular mode of shear rate	5	10	10
Triangular mode of shear rate	5	100	20
Step mode of shear rate	5	200	200

1.3 实验结果与分析

LDPE(Q200)熔体的触变环实验、应力增长与应力松弛实验均在 150℃ 下进行, 实验中采用的参数列于表 1, 实验时上、下两平行板之间的间距约为 1.84 mm. 这里给出了剪切速率为 5 s⁻¹ 的 3 个触变环实验结果, 分别示于图 3 ~ 图 5, 图中箭头表示实验的进行过程. 这 3 个结果是该 LDPE

触变环实验的典型代表. 图 6 给出了剪切速率为 5 s⁻¹ 时的应力增长与应力松弛的实验结果.

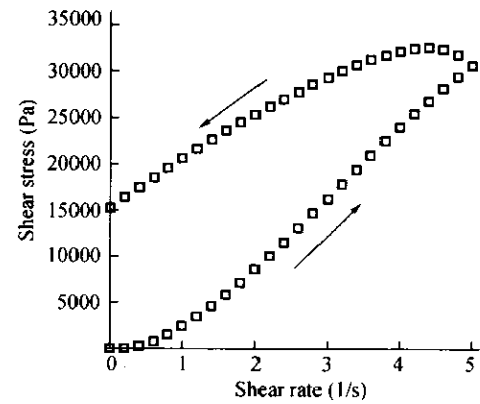


Fig. 3 Experimental results in thixotropic loop test
 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 1 \text{ s}$

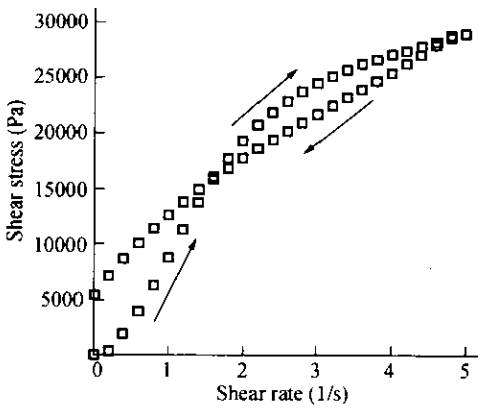


Fig. 4 Experimental results in thixotropic loop test
 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 10 \text{ s}$

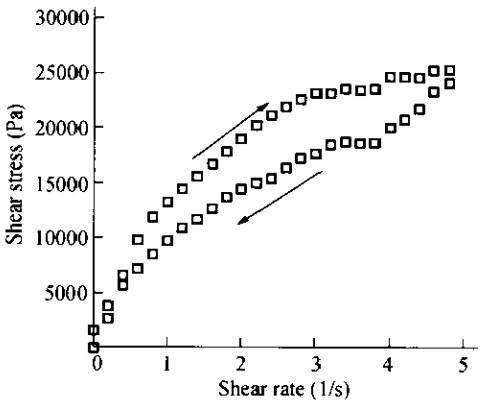


Fig. 5 Experimental results in thixotropic loop test
 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 100 \text{ s}$

根据触变环实验结果可知, LDPE(Q200)熔体具有复杂的粘弹力学特性, 而且这种非线性的力学特性会随着时间的发展而变化. 在最大剪切速

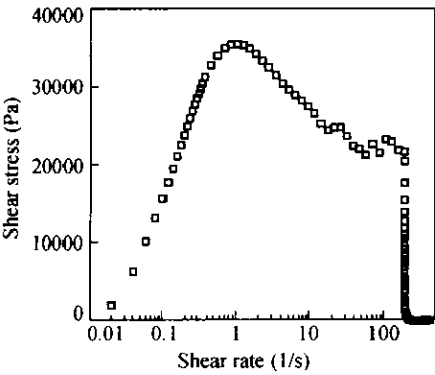


Fig. 6 Experimental results in stress growth and stress relaxation test
 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 200 \text{ s}$

率 5 s^{-1} 时,对应剪切速率增大时间 1 s 、 10 s 、 100 s 的剪切应力分别为 30.6 kPa 、 28.9 kPa 、 25.4 kPa ,反映出随着剪切时间的增加,最大剪切速率 5 s^{-1} 对映的应力值会有下降的趋势;图 7 则进一步显示了剪切速率增大时,剪切时间的差异对不同剪切速率下应力的复杂影响.而当剪切速率降为零时,对应剪切速率下降时间 1 s 、 10 s 、 100 s 的剪切应力分别为 15.2 kPa 、 5.4 kPa 、 1.6 kPa ,说明剪切速率下降时间长有利于熔体内应力的松弛,这一特点在图 8 中剪切速率下降时的 3 个应力曲线上也清楚地显示出.

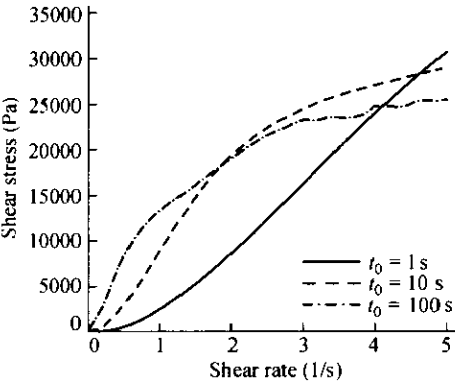


Fig. 7 Relation between shear stress and shear rate with the increasing of shear rate in thixotropic loop test

在触变环实验中,剪切速率和时间是同时变化的,这增加了对依时性粘弹流动问题分析的复杂性.图 6 中给出的常剪切速率 5 s^{-1} 下的应力增长与应力松弛实验则说明了仅时间因素的变化对 LDPE 熔体粘弹特性的影响,应力随着时间的发展先有一个过冲,然后应力下降,当时间大于 30 s 之后,应力基本上在一定范围内波动.图 6 中最大应

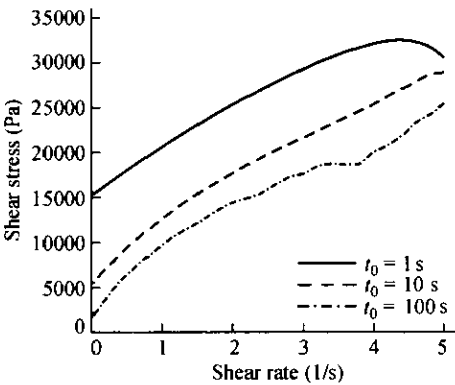


Fig. 8 Relation between shear stress and shear rate with the decreasing of shear rate in thixotropic loop test

力和经过 30 s 剪切后的平均应力相差约 13 kPa ,为最大应力的 36% ,剪切时间对应力变化的影响是不可忽视的.

2 LDPE 触变环的表征

2.1 触变环数学模型

方波、江体乾等^[10-12]的变型 Huang 方程为

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + G \gamma + \xi \frac{d\beta}{dt} \tag{3}$$

式中 τ 为剪切应力, μ 为粘度, G 为弹性模量, γ 为弹性变形, ξ 为触变系数, β 为反映材料微观结构变化的参数. β 满足的动力学方程为

$$\frac{d\beta}{dt} = - C_1 \beta^n \tag{4}$$

式中 C_1 、 n 为常数. 方程(4)表达了微观结构破坏的动力学过程. 将式(4)积分并代入式(3)得到应力随时间变化的表达式,

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + G \int_0^t \dot{\gamma} dt + C_1 B \dot{\gamma}^n \exp \left(- C_1 \int_0^t \dot{\gamma}^n dt \right) \tag{5}$$

式(5)中的参数 μ 、 G 、 C_1 、 B 、 n 根据触变环实验拟合获得.

2.2 触变环的表征

将式(1)中的剪切速率施加模式代入式(5),得到触变环模式下的应力随时间变化的表达式,

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + \frac{G \dot{\gamma}^2}{2 a_0} + C_1 B \dot{\gamma}^n \exp \left[- \frac{C_1 \dot{\gamma}^{n+1}}{a_0 (n+1)} \right], \tag{6-1}$$

$(0 \leq t \leq t_0)$

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + \frac{G}{2 a_0} [2 (a_0 t_0)^2 - \dot{\gamma}^2] + C_1 B \dot{\gamma}^n \cdot \exp \left\{ - \frac{C_1}{a_0 (n+1)} [2 (a_0 t_0)^{n+1} - \dot{\gamma}^{n+1}] \right\},$$

$(t_0 \leq t \leq 2t_0)$ (6-2)

$\tau = Ga_0t_0^2, \quad (t \geq 2t_0)$ (6-3)

其中式(6-1)为剪切速率增大时的应力,式(6-2)为剪切速率下降时的应力,式(6-3)则为剪切速率降为零时的松弛应力.变型 Huang 方程预测的松弛应力为常数.

根据文献[10~12]对血液触变环的研究,5个模型参数是根据剪切速率增大和下降时的应力曲线拟合得到.采用非线性规划的方法拟合最大剪切速率为 5 s^{-1} 时的3个触变环,本文得到的模型参数列于表2.

Table 2 Parameters obtained by fitting the thixotropic loop test of LDPE(Q200)

Test mode	$\mu \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$	$C_1 \text{ (s}^{-n}\text{)}$	$B \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$	$G \text{ (Pa)}$	n
$\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ (1/s)}, t_0 = 1 \text{ (s)}$	4626.851	0	—	3450.313	—
$\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ (1/s)}, t_0 = 10 \text{ (s)}$	5144.511	7.644×10^{-2}	48371.9	146.255	1.700
$\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ (1/s)}, t_0 = 100 \text{ (s)}$	4162.783	1.235×10^{-2}	800039.2	9.997	0.843

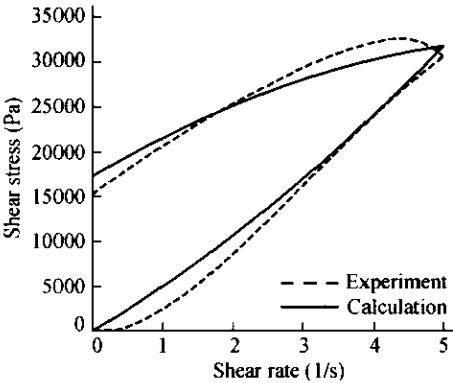


Fig. 9 Prediction of the thixotropic loop by transformed Huang equation at $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}, t_0 = 1 \text{ s}$ (stress-rate curve)

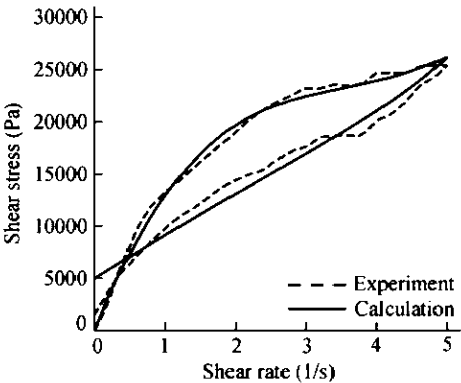


Fig. 11 Prediction of the thixotropic loop by transformed Huang equation at $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}, t_0 = 100 \text{ s}$ (stress-rate curve)

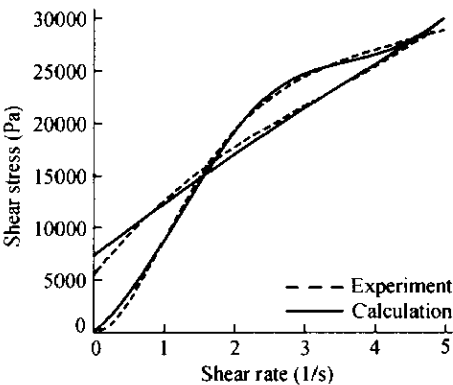


Fig. 10 Prediction of the thixotropic loop by transformed Huang equation at $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}, t_0 = 10 \text{ s}$ (stress-rate curve)

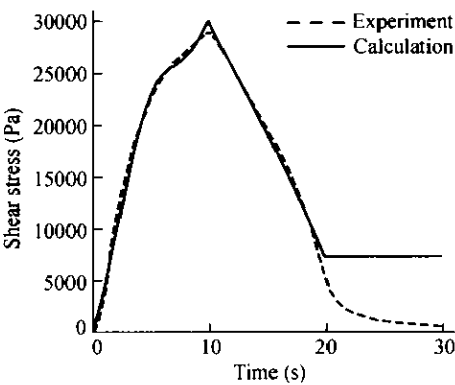


Fig. 12 Prediction of the thixotropic loop by transformed Huang equation at $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}, t_0 = 10 \text{ s}$ (stress-time curve)

变型 Huang 方程描述的触变环分别示于图9~图11,模型的计算值和实验值基本吻合.由文献[14]可知,剪切速率增大时的应力曲线在剪切速率下降时的应力曲线之下表示材料具有反触变性,则图9表明 LDPE(Q200)是反触变性材料;但根据模型拟合参数可知,此时表示微观结构变化

的应力项对总应力没有贡献,总应力仅由弹性应力和粘性应力组成,据此认为,图9中对应的实验条件下材料随时间变化的触变性没有明显地表现出来.图10和图11的结果则受到触变效应(即材料微观结构变化)的影响.另外,由图9可知,剪切速率下降时的应力曲线包含了最大剪切应力,最

大剪切应力不是在最大剪切速率时出现,这与图6中常剪切速率 5 s^{-1} 下的应力过冲相协调,而变型的Huang方程却没能将该触变环实验中的应力过冲反映出来。

图12给出了触变环实验中 $\dot{\gamma}_0 = 5\text{ s}^{-1}$, $t_0 = 10\text{ s}$ 的剪切应力随时间的变化曲线,图中同时还包括变型Huang方程的计算值.很明显变型Huang方程不能描述剪切之后的残余应力的松弛.式(6-3)也已说明变型Huang方程以及Huang方程的这一特性。

3 变型Huang方程预测的其它瞬态力学特性

表2给出的模型参数对不同的触变环实验相差很大,可知变型Huang方程的模型参数对不同的触变环实验不具有通用性.文献[9]对Huang方程的这种特性也略有所提.本文将考察一下变型Huang方程对其它瞬态力学特性的预测情况,即预测图6中所示的常剪切速率 5 s^{-1} 下的应力增长与应力松弛。

将式(2)中的剪切速率施加模式代入式(5),得到应力增长与应力松弛施加模式下的应力随时间变化的表达式,

$$\tau = \mu\dot{\gamma} + G\dot{\gamma}t + C_1 B\dot{\gamma}^n \exp(-C_1 \dot{\gamma}^n t),$$

$(0 \leq t \leq t_0)$

(7-1)

$$\tau = G\dot{\gamma}t_0 + C_1 B\dot{\gamma}^n \exp(-C_1 \dot{\gamma}^n t_0),$$

$(t \geq t_0)$

(7-2)

变型的Huang方程预测的稳态剪切后的松弛应力为常数,这与实验是不符合的。

图13表明根据3个触变环实验得到的变型Huang方程都不能预测的稳态剪切下的应力增长和稳态剪切后的应力松弛.3个预测结果相比,用触变环实验 $t_0 = 100\text{ s}$ 的拟合参数预测的结果在整个实验范围内最接近实验结果,但两者相差也很大.这表明变型Huang方程的模型参数在描述材料粘弹力学特性方面还不具有通用性,不能全面表征LDPE(Q200)熔体的粘弹力学特性.寻找或开发适用性更强的、能同时有效表征此LDPE粘

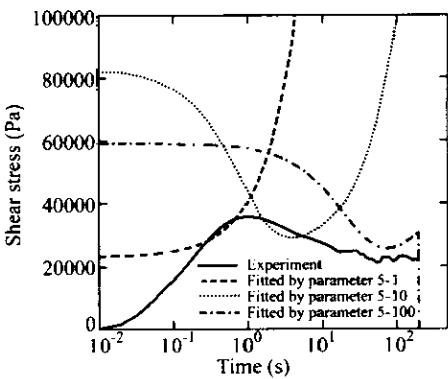


Fig. 13 Predictions of stress growth and stress relaxation characteristic by using the transformed Huang equation with the parameters obtained through fitting the thixotropic loop experiments, stress growth and stress relaxation test was done at the shear rate of 5 s^{-1} , parameter 5-1, parameter 5-10, parameter 5-100 denotes the parameters obtained by fitting the thixotropic loop experiments with $t_0 = 1\text{ s}$, $t_0 = 10\text{ s}$, and $t_0 = 100\text{ s}$, respectively. All the thixotropic loop experiments were done with the maximum shear rate of 5 s^{-1} .

弹性和触变性的本构方程是有必要的,这对通过理论方法研究LDPE这类粘弹流体的复杂流动行为是至关重要的。

综上所述,本文进行了一种国产低密度聚乙烯(LDPE, Q200)熔体的触变环实验,实验结果表明该LDPE具有复杂的非线性依时特性;进一步的应力增长实验表明在定常剪切速率 5 s^{-1} 下应力会随着剪切时间的延长而明显下降.文中采用一个变型的Huang方程表征了实验得到的触变环,模型计算与实验基本吻合;但同时注意到根据不同触变环实验得到的模型参数都不能预测定常剪切速率下的应力增长与应力松弛实验,而且不同参数的预测差异较大.变型Huang方程的模型参数在描述材料粘弹性和触变性方面不具备通用性,不能全面反映出LDPE(Q200)熔体的粘弹力学特性,同时变型Huang方程还无法预测材料在剪切之后的应力松弛.寻找或开发适用性更强的、能同时有效表征LDPE粘弹性和触变性的本构方程将是进一步的研究工作。

REFERENCES

- 1 Larson R G. Constitutive equations for polymer melts and solutions. Boston: Butterworths, 1988. 189 ~ 217
- 2 Bird R B. Annu Rev Fluid Mech, 1995, 27: 169 ~ 193
- 3 Wagner M H. Rheol Acta, 1976, 15: 136 ~ 142
- 4 Mewis J J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1979, 6: 1 ~ 20
- 5 Barnes H A. J Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997, 70: 1 ~ 33
- 6 Mujumdar A, Beris A N, Metzner A B. J Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2002, 102: 157 ~ 178
- 7 White J L, Lobe V M. Rheol Acta, 1982, 21: 167 ~ 175
- 8 Huang C R. The Chemical Engineering Journal, 1972, 3: 100 ~ 104
- 9 Ding K K, Liao D H, Song X Y, Zeng Y J. J Biomechanics, 2001, 34: 171 ~ 175
- 10 Fang Bo(方波), Jin Hao(金浩), Jiang Tiqian(江体乾). Studies on constitutive equation of blood hysteresis loop (I) constitutive equation of blood hysteresis loop showing viscoelasticity and thixotropy simultaneously. In: Jin Riguang(金日光), eds. Proceedings of the 5th National Conference on Rheology(第五届全国流变学会议论文集). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1996. 104 ~ 108
- 11 Fang Bo(方波), Jiang Tiqian(江体乾). Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报). 1998, 24(4): 393 ~ 398
- 12 Fang Bo, Jiang Tiqian. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1998, 6(3): 264 ~ 270
- 13 Hong Dingyi(洪定一), eds. Handbook of Plastic Industry(塑料工业手册): Polyolefin(聚烯烃). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999. 421
- 14 Jiang Tiqian(江体乾). Industry Rheology(工业流变学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1995. 149

THE NON-LINEAR AND TIME-DEPENDENT RHEOLOGICAL CHARACTERISTIC FOR A LDPE MELT AND ITS DESCRIPTION

HUANG Shuxin, LU Chuanjing

(Department of Engineering Mechanics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

Abstract The thixotropic experiments were carried out for a LDPE (PE-FSB-23D022/Q200) melt. The results show that the LDPE melt has complex time-dependent viscoelastic properties. The stress growth experiments show further that the shear stress will descend with the development of time at a constant shear rate of 5 s^{-1} . A transformation of Huang equation was used to describe the thixotropy loop, and the calculated values agree well with the experiment results. At the same time, it is noted that the parameters of the transformed Huang equation are not universal and cannot be used to characterize completely the viscoelastic properties of the LDPE melt. The stress relaxation after cessation of steady shear cannot be described by the transformed Huang equation.

Key words LDPE(Q200), Transient shear experiments, Viscoelastic, Thixotropy, Mathematical characterization