

用 Wagner 型本构方程表征低密度聚乙烯熔体的 粘弹性及其非线性依时特性的预测*

黄树新** 鲁传敬

(上海交通大学工程力学系 上海 200030)

摘 要 通过实验研究了一种低密度聚乙烯(LDPE, PE-FSB-23D022/Q200)熔体的粘弹性,并用 KBKZ 类本构方程中的 Wagner 模型进行了表征.用 Wagner 模型预测了 LDPE 的非线性依时粘弹特性,并同已报道的变型 Huang 方程的结果进行了比较.在最大剪切速率 5 s^{-1} 下,KBKZ 方程预测的短剪切时间下的触变环与实验结果吻合较好,当剪切时间加长时,KBKZ 方程的预测结果比实验值偏高.KBKZ 方程能够较好地预测应力增长和应力松弛特性,即能够真实地反映出实验中的应力过冲以及应力松弛的过程,而变型 Huang 方程则不能.变型 Huang 方程中的参数是孤立地、片面地反映材料在特定条件下的流变特性,而 KBKZ 方程中描述材料流变性质的参数能基本上反映出该 LDPE 的粘弹性.因此,KBKZ 方程描述和预测依时性粘弹特性的综合能力强于变型的 Huang 方程.结果还表明 KBKZ 方程仍不能准确、完整地描述 LDPE-Q200 的依时性粘弹性.

关键词 LDPE(Q200), 粘弹性, KBKZ 本构方程, Wagner 型衰减函数, 瞬态剪切实验, 数学表征

文献[1]中报道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,其中包括剪切速率随时间呈三角形变化的触变环实验的结果和剪切速率呈阶跃变化的应力增长和应力松弛特性测定实验的结果,并尝试着用变型 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.文献[1]中注意到的主要问题为变型 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,不能较全面地反映出 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特性.选择或开发合适的能描述非线性依时性粘弹特性的本构方程是一个值得深入的工作,这个工作将为研究聚合物成型加工中的复杂流动问题提供可靠的理论基础.

KBKZ 类本构方程是一类基于简单流体假设的积分型本构方程. Tanner^[2] 曾经评价 KBKZ 方程是一个较真实的本构方程,该方程描述高分子粘弹流体流变特性的能力被认为比 Oldroyd-B 模型、Giesekus 模型以及 Phan-Thien-Tanner(PTT)模型等要好.在 KBKZ 类本构方程中,时间-应变可分离的简化 KBKZ 类方程又是著名的而且是重要的一类方程,该类方程是由 Osaki^[3] 和 Wagner^[4] 在 1976

年几乎同时提出来. Wagner 模型和随后由 Papanastasiou、Scriven 和 Macosko^[5] 在 1983 年提出的 PSM 模型也成为聚合物溶液或溶体的流变特性表征以及该类流体在复杂流动数值模拟中经常采用的本构方程.经过长时间的检验,可分离的 KBKZ 类方程的预测能力已得到普遍认可^[6,7].

Greener 和 Connelly^[8] 曾用 KBKZ 型本构方程中的 Wagner 模型预测了聚丙烯酰胺(PAM)水溶液的触变环实验,预测值和实验值吻合较好.他们得出的结论是粘弹效应完全能够导致触变环实验中的滞后效应,认为仅仅粘弹性就能够解释触变效应.据作者所知,用 KBKZ 型本构方程预测触变环实验的研究只有 Greener 和 Connelly 的这一个报道^[8-10].

本文通过实验继续研究了国产低密度聚乙烯(LDPE Q200)熔体的粘弹性,包括毛细管挤出实验的结果和 ARES 流变仪的动态以及稳态条件下的测试结果,并用 KBKZ 型本构方程中的 Wagner 模型进行了数学表征.将 Wagner 模型预测的非线性依时粘弹特性与已报道的变型 Huang 方程的结果进行了比较,分析了 KBKZ 型方程描述和预测依时性粘弹性的优缺点.

* 2003-09-17 收稿, 2003-12-14 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

1 LDPE 粘弹性的测定实验

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^[11].

实验仪器包括美国 Rheometric Science 公司制造的 ARES 控制应交流变仪, 采用平行平板系统, 平板直径为 25 mm ; 英国 Instron 公司制造的 Instron4467 型毛细管流变仪, 恒速型柱塞驱动式, 毛细管直径(D)约 1.27 mm (0.05 英寸), 长径比(L/D)为 40 , 入口区倒角为 90° .

1.2 实验方法

用 KBKZ 型本构方程对聚合物熔体的线性和非线性粘弹性进行数学表征, 在不测试材料拉伸特性的前提下, 仍需要在测粘流场中进行动态和稳态(或瞬态)粘弹特性的测定^[12], 以获得 KBKZ 方程中的模型参数. 本文通过测定 LDPE(Q200)熔体的动态和稳态粘弹性获得 KBKZ 方程的参数.

动态特性测量进行了应变扫描实验和频率扫描实验. 应变扫描实验指选取一定的动态频率, 进行应变扫描, 测定贮能模量 G' 、耗能模量 G'' 和损耗角正切 $\tan\delta$ 等随应变的变化, 根据实验结果确定材料的线性粘弹应变范围; 频率扫描实验指在线性粘弹应变区选取一个应变幅值进行动态频率扫描, 得到反映材料线性粘弹件的实验数据, 即 G' 和 G'' 等随频率的变化曲线. 稳态粘弹性在 Instron 4467 型毛细管流变仪和 ARES 流变仪上分别进行了测定, 得到了剪切粘度 η 随剪切速率的变化曲线, 其中高剪切速率下的实验结果主要通过毛细管流变仪获得.

1.3 实验结果与分析

粘弹流变性测定在 150°C 下进行, 实验时上、下两平行板之间的间距约为 1.84 mm . 在动态小振幅振荡流场中测定材料的线性粘弹性. 角频率 $\omega = 10.0 \text{ s}^{-1}$ 时的应变扫描曲线如图 1 所示, 图中的 G' 、 G'' 和损耗角 $\tan\delta$ 反映出该材料的线性应变区为应变小于 0.2 ; 取线性应变幅值 $\gamma = 0.05$ 得到的频率扫描曲线如图 2 所示. 图 2 中的 G' 、 G'' 反映出 LDPE(Q200)熔体在 150°C 下的线性粘弹行为.

由 Instron 4467 型毛细管流变仪得到的 LDPE

(Q200)熔体的粘度(η)曲线, 以及用 ARES 旋转流变仪得到的复粘度(η^*)曲线和稳态剪切流场下的粘度(η)曲线都示于图 3. 图中给出了用 Instron 4467 型毛细管流变仪获得的两个粘度曲线, 实验结果吻合较好. 考虑到毛细管的长径比较大, 由毛细管流变仪得到流动曲线时就没有进行 Bagley 校正. 图 3 中的结果表明, LDPE(Q200)熔体的粘度具有明显的剪切稀化特性.

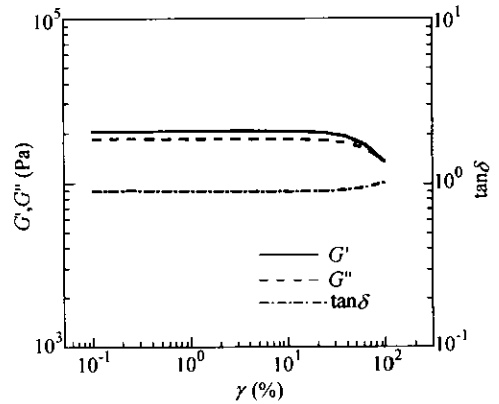


Fig. 1 Dynamic strain sweep experiment of LDPE (Q200)melt at 150°C , $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

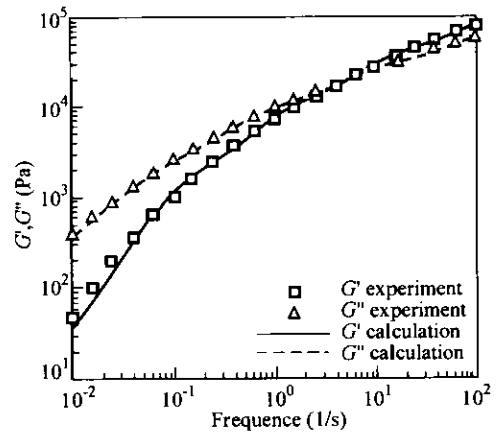


Fig. 2 Dynamic frequency sweep experiment of LDPE(Q200)melt at 150°C and its prediction by using Wagner model, $\gamma = 5\%$

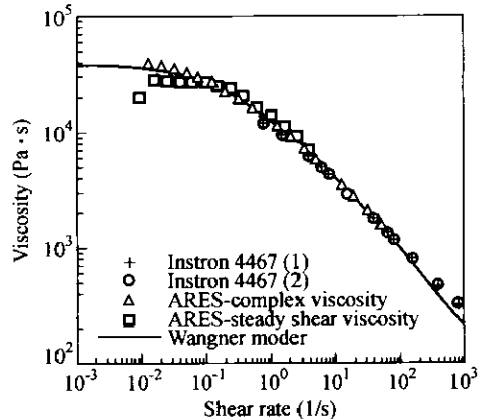


Fig. 3 Experimental viscosity of LDPE (Q200) melt at 150°C and its prediction by using Wagner model

2 LDPE 粘弹性的 KBKZ 方程表征

本文用简化的积分型 KBKZ 类本构方程表征 LDPE(Q200)熔体的粘弹性,有

$$\tau = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(I_C^{-1}, I_C)C_i^{-1}(t')dt' \quad (1)$$

式中 τ 为粘弹偏应力, $h(I_C^{-1}, I_C)$ 为衰减函数, 反映材料的应变依赖性, I_C^{-1} 、 I_C 分别为 Finger 应变张量 C^{-1} 和 Cauchy-Green 应变张量 C 的第一不变量, $C_i^{-1}(t')$ 反映流动的应变历史, t 为现在时刻, t' 为过去任一时刻, $m(t-t')$ 为记忆函数, 反映材料的时间依赖性. m 的表达式为,

$$m(t, t') = \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \cdot e\left(\frac{t-t'}{\lambda_i}\right) \quad (2)$$

式中 g_i 为材料的松弛模量, λ_i 为材料的松弛时间, i 为松弛谱的数量. 文中采用 Wagner 型衰减函数^[4],

$$h(I_C^{-1}, I_C) = e^{-k\sqrt{bI_C^{-1} + (1-b)I_C^{-3}}} \quad (3)$$

式中 k 和 b 为模型参数, k 根据稳态简单剪切流动获得, b 根据拉伸流场获得. 在稳态剪切流场中, b 对偏应力张量的计算无影响.

松弛时间谱 (λ_i, g_i) 可以用频率扫描实验得到的 G' 与 G'' 进行拟合. 在小振幅振荡流场中, G' 与 G'' 的计算公式分别为式(4)和式(5).

$$G'(\omega) = \sum_i \frac{g_i \lambda_i^2 \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \quad (4)$$

$$G''(\omega) = \sum_i \frac{g_i \lambda_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \quad (5)$$

采用最小二乘法拟合图 2 中的频率扫描实验结果, 得到的松弛时间谱列于表 1. 将表 1 中的松弛谱代入式(4)和式(5), 计算的 G' 、 G'' 分别如图 2 中的线所示, 计算结果说明表 1 中的松弛谱能够基本上反映出材料在 150℃ 下的线性粘弹性.

Table 1 Relaxation spectrum of LDPE(Q200)melt at 150℃

i	λ_i (s)	g_i (Pa)
1	10^{-4}	1.420×10^6
2	10^{-2}	7.941×10^4
3	10^{-1}	3.288×10^4
4	10^0	1.051×10^4
5	10^1	1.991×10^3
6	10^2	3.000×10^1
7	10^3	1.000×10^0

本文中的衰减函数参数根据剪切流动得到的粘度曲线拟合获得. 在简单剪切流场中, 流动的应

变历史 $\gamma(t, t')$ 为,

$$\gamma(t, t') = -\dot{\gamma}s \quad t - t' \geq 0 \quad (6)$$

其中 $s = t - t'$, 为形变经历的时间, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率. 将式(6)、式(2)代入式(1), 能得到剪切粘度 η 的表达式为式(7).

$$\eta = \int_0^\infty \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} e^{-\frac{s}{\lambda_i}} h(\gamma) s ds \quad (7)$$

采用非线性规划方法拟合图 3 中的 η 实验数据, 得到 Wagner 模型的衰减函数参数 k 为 0.235. 由图 3 的结果可知, 在低频率 $\omega < 0.05 \text{ s}^{-1}$ 下, 用 ARES 流变仪得到的稳态剪切流场中的粘度曲线还存在误差, 当根据粘度曲线拟合衰减函数参数时, 将该段剪切速率下的结果忽略. 用 Wagner 模型计算的稳态剪切粘度 η 也示于图 3. 图中结果表明, Wagner 模型可以较好地表征 LDPE(Q200)熔体在 150℃ 下的剪切稀化粘度.

3 LDPE 依时性粘弹性的 KBKZ 方程预测

剪切速率随时间呈三角形变化的触变环实验和剪切速率呈阶跃变化的应力增长和应力松弛特性测定实验都是在剪切流场中进行的. 在剪切流场中, KBKZ 类方程中的剪切应力表示为,

$$\tau = - \int_0^\infty \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} e^{-\frac{s}{\lambda_i}} h(\gamma) \gamma ds \quad (8)$$

式中 γ 为过去任一时刻相对现在时刻的剪切应变历史.

剪切流动的应变历史一般表示为,

$$\gamma(t, t') = \int_{t'}^t \dot{\gamma}(t'') dt'' \quad (9)$$

根据现在时刻定义应变历史, 有

$$\gamma(t, t') \Big|_{t'=t} = 0 \quad (10)$$

式中 t'' 为积分变量.

3.1 触变环的预测

触变环实验中剪切速率按照式(11)变化,

$$\dot{\gamma} = a_0 t \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (11.1)$$

$$\dot{\gamma} = a_0(2t_0 - t) \quad t_0 \leq t \leq 2t_0 \quad (11.2)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad 2t_0 \leq t \leq t_1 \quad (11.3)$$

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. a_0 、 t_0 和 t_1 都是实验中的

已知参数.

将式(11)代入式(9),同时利用式(10)的初始条件便能得到触变环剪切流动中的应变历史.在剪切速率增长区,

$$\gamma(t, t') = \frac{1}{2} a_0 (s^2 - 2ts) \quad t - t' \leq t \quad (12.1)$$

$$\gamma(t, t') = -\frac{1}{2} a_0 t^2 \quad t - t' > t \quad (12.2)$$

在剪切速率下降区,

$$\gamma(t, t') = \frac{1}{2} a_0 s (2t - 4t_0 - s) \quad t - t' \leq t - t_0 \quad (13.1)$$

$$\gamma(t, t') = a_0 (t_0 - t)^2 - a_0 ts + \frac{1}{2} a_0 s^2 \quad t - t_0 \leq t - t' < t \quad (13.2)$$

$$\gamma(t, t') = \frac{1}{2} a_0 t^2 - 2a_0 tt_0 + a_0 t_0^2 \quad t - t' \geq t \quad (13.3)$$

在剪切速率降为零后的应力松弛区,

$$\gamma(t, t') = 0 \quad t - t' \leq t - 2t_0 \quad (14.1)$$

$$\gamma(t, t') = \frac{1}{2} a_0 (4t_0 t - t^2 - 4t_0^2 - 4t_0 s - s^2 + 2ts) \quad t - 2t_0 < t - t' \leq t \quad (14.2)$$

$$\gamma(t, t') = \frac{1}{2} a_0 t^2 - a_0 ts + \frac{1}{2} a_0 s^2 - a_0 t_0^2 \quad t - t_0 < t - t' \leq t \quad (14.3)$$

$$\gamma(t, t') = -a_0 t_0^2 \quad t - t' > t \quad (14.4)$$

将剪切速率增长区、剪切速率下降区、剪切速率降为零后的应力松弛区的应变历史分别代入式(8),得到用 KBKZ 类方程表达的触变环实验中的剪切应力,

$$\tau = \frac{1}{2} a_0 \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \int_0^t e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot e^{-\frac{1}{2} k_0 (2s-s^2)} \cdot (2ts - s^2) ds + \frac{1}{2} a_0 t^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} k_0 t^2} \cdot \sum_i g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (15.1)$$

$$\tau = \frac{1}{2} a_0 \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \int_0^{t-t_0} e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot e^{-k \frac{1}{2} a_0 s (s+4t_0-2t)} \cdot s(4t_0 + s - 2t) ds + \frac{1}{2} a_0 \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \int_{t-t_0}^t e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot e^{-k \cdot [-\frac{1}{2} a_0 (t-t_0)^2 + a_0 s - \frac{1}{2} a_0 s^2]} \cdot [-2(t-t_0)^2 + 2ts - s^2] ds + \frac{1}{2} a_0 (-t^2 + 4tt_0 - 2t_0^2) \cdot$$

$$e^{-k \cdot \frac{1}{2} a_0 (-t^2 + 4t_0 - 2t_0^2)} \cdot \sum_i g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad t_0 \leq t \leq 2t_0 \quad (15.2)$$

$$\tau = \frac{1}{2} a_0 \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i}$$

$$\int_0^{t-t_0} e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \int_{t-2t_0}^{t-t_0} e^{-\frac{s}{\lambda_i}} e^{-k \frac{1}{2} a_0 (t^2 + 4t_0^2 + 4t_0 s + s^2 - 2s - 4t_0 t)} \cdot (t^2 + 4t_0^2 + 4t_0 s + s^2 - 2ts - 4t_0 t) ds + \frac{1}{2} a_0 \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \int_{t-t_0}^t e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot$$

$$e^{-k \cdot (-\frac{1}{2} a_0 t^2 + a_0 s - \frac{1}{2} a_0 s^2 + a_0 t_0^2)} \cdot (-t^2 + 2ts - s^2 + 2t_0^2) ds + a_0 t_0^2 \cdot e^{-k a_0 t_0^2} \cdot \sum_i g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad 2t_0 \leq t \leq t_1 \quad (15.3)$$

式(15.1)到式(15.3)还可以继续推导下去,并获得解析解,但此时若采用数值积分方法计算则更方便.本文均采用数值计算方法获得触变环实验中的粘弹应力.

采用式(15)预测文献[1]中报道的触变环实验,结果分别示于图4~图7,图中同时包括了变型 Huang 方程的计算结果.图4表示,对于 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 1 \text{ s}$ 的触变环实验. KBKZ 类方程预测的结果与实验结果吻合较好,虽然在剪切速率下降区 KBKZ 类方程的预测值略有偏低,但 KBKZ 类方程能够预测出在剪切速率下降区出现应力最大值的情况,而变型 Huang 方程不能将触变环实验中的这一现象反映出来.

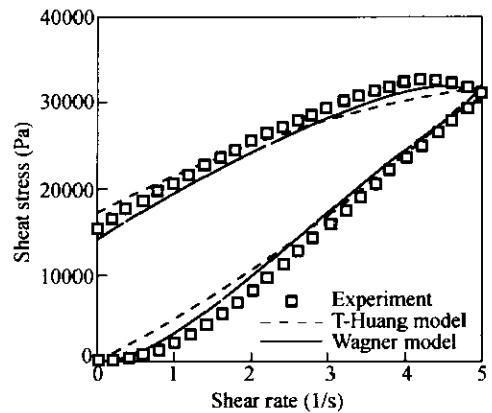


Fig. 4 Predicted thixotropic loop by using Wagner model and transformed Huang equation, denoted by T-Huang model, at $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 1 \text{ s}$ (stress-rate curve)

图5和图7都给出了 $\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ s}^{-1}$, $t_0 = 10 \text{ s}$ 的触变环实验预测值,图5是以剪切速率为横坐标,图7则以时间为横坐标.图7能够反映出触变环

实验中剪切速率降为零后的应力松弛区的预测情况,很明显,KBKZ类方程能够较好地预测出剪切后的粘弹应力松弛过程,而变型Huang方程不能.图5表明随着剪切时间的加长,当剪切速率增大到超过 4 s^{-1} 时,KBKZ类方程的预测值开始逐渐大于实验值;在最大剪切速率 5 s^{-1} 时,计算和实验的剪切应力都达到最大值,且计算和实验的应力之差也达到了剪切速率增长区的应力偏差最大值;在剪切速率下降区,计算值基本上大于实验值,当剪切速率接近零时,计算值和实验值又吻合了.

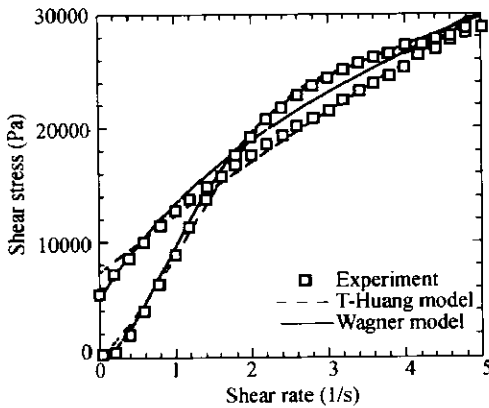


Fig. 5 Predicted thixotropic loop by using Wagner model and transformed Huang equation, denoted by T-Huang model, at $\dot{\gamma}_0 = 5\text{ s}^{-1}$, $t_0 = 10\text{ s}$ (stress-rate curve)

对图5中高剪切速率下KBKZ类方程的预测值偏高可以这样理解,假定LDPE(Q200)熔体的微观结构在较大外力的长时间作用下发生了破坏,导致承受载荷的能力降低,则必然反映为实验测定的粘弹应力降低;而获得LDPE粘弹性的测定实验没有考虑给定的较大剪切外力的长时间作用,即KBKZ类方程预测的应力值仅反映了LDPE微观结构几乎没有受到破坏或破坏较轻的情况,因此,对大剪切速率和长时间下剪切流动,KBKZ类方程的预测值将会偏高.

图6的结果进一步反映了KBKZ类方程在大剪切速率和长时间剪切下的预测值偏高的现象,此时剪切速率上升和下降时间都已增加到 100 s .在剪切速率上升区,当剪切速率小于 3 s^{-1} 时,KBKZ类方程的计算值和实验值吻合得较好,随后计算值明显大于实验值.根据上面介绍的KBKZ类方程还没有充分反映LDPE微观结构破坏的假想也可以解释图6的预测结果.

图4到图6的结果还说明了文中给出的

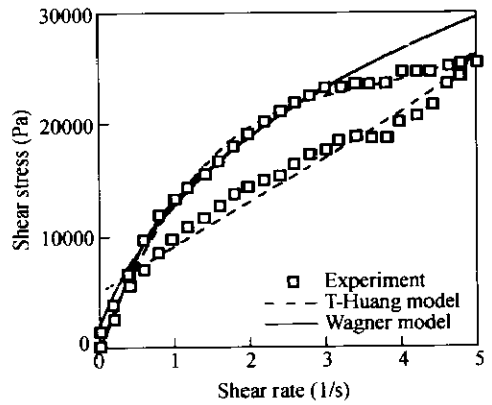


Fig. 6 Predicted thixotropic loop by using Wagner model and transformed Huang equation, denoted by T-Huang model, at $\dot{\gamma}_0 = 5\text{ s}^{-1}$, $t_0 = 100\text{ s}$ (stress-rate curve)

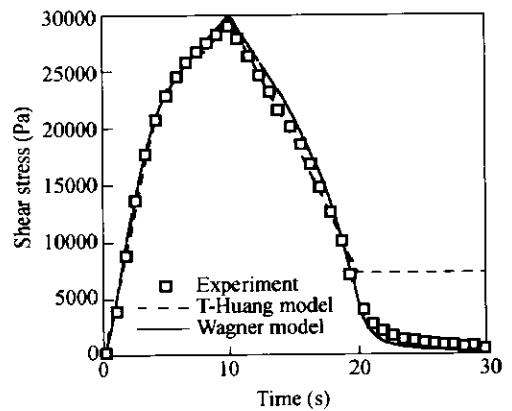


Fig. 7 Predicted thixotropic loop by using Wagner model and transformed Huang equation, denoted by T-Huang model, at $\dot{\gamma}_0 = 5\text{ s}^{-1}$, $t_0 = 10\text{ s}$ (stress-time curve)

KBKZ类方程的粘弹参数只能部分表现LDPE(Q200)熔体的时间依赖性粘弹性,还不能全面表征由于材料微观结构的可能变化造成的粘弹应力变化.

3.2 应力增长和应力松弛特性的预测

在应力增长与应力松弛特性的实验测定模式中,剪切速率按照下式变化,

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (16.1)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad t_0 \leq t \leq t_1 \quad (16.2)$$

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的应力松弛持续的时间.

将式(16)代入式(9),同时利用式(10)的初始条件得到剪切速率阶跃模式下的剪切流动应变历史.在剪切区中,

$$\gamma(t, t') = -\dot{\gamma}_0 s \quad t - t' \leq t \quad (17.1)$$

$$\gamma(t, t') = -\dot{\gamma}_0 t \quad t - t' > t \quad (17.2)$$

在剪切速率降为零的应力松弛区中,

$$\gamma(t, t') = 0 \quad t - t' \leq t - t_0 \quad (18.1)$$

$$\gamma(t, t') = \dot{\gamma}_0 (t - s - t_0) \quad t - t_0 \leq t - t' < t \quad (18.2)$$

$$\gamma(t, t') = -\dot{\gamma}_0 t_0 \quad t - t' \geq t \quad (18.3)$$

将剪切区、剪切速率降为零后的应力松弛区的应变历史分别代入式(8),得到用 KBKZ 方程表达的剪切速率阶跃模式下的剪切应力,

$$\tau = \int_0^t \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot e^{-k\dot{\gamma}_0 s} \cdot \dot{\gamma}_0 ds + \dot{\gamma}_0 t \cdot e^{-k\dot{\gamma}_0 t} \cdot \sum_i g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (19.1)$$

$$\tau = \int_{t-t_0}^t \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} e^{-\frac{t-s}{\lambda_i}} \cdot e^{-k\dot{\gamma}_0 (s+t_0-t)} \cdot \dot{\gamma}_0 (s + t_0 - t) ds + \dot{\gamma}_0 t \cdot e^{-k\dot{\gamma}_0 t} \cdot \sum_i g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad t_0 \leq t \leq t_1 \quad (19.2)$$

式(19)也采用数值积分方法计算

采用式(19)预测文献[1]中报道的剪切速率 5 s^{-1} 下的应力增长和应力松弛特性的测定实验,计算和实验结果都示于图 8,图中还包括了变型 Huang 方程的三个计算结果。用变型 Huang 方程计算应力增长和应力松弛特性时,采用的粘弹性参数分别通过拟合三个触变环实验得到,这 3 个触变环实验的最大剪切速率都为 5 s^{-1} ,剪切时间 t_0 分别为 1、10 和 100 s。图 8 中结果表明,在整个实验时间范围内,KBKZ 方程预测的结果比变型 Huang 方程的三个计算结果更接近实验值。KBKZ 方程预测出的粘弹性与实验结果反映出的粘弹性吻合较好,该方程不仅能预测出应力过冲现象,还能预测出 LDPE(Q200)的应力松弛特性。图 8 还同时反映出 KBKZ 方程的不足,随着剪切时间的延长,KBKZ 方程的预测值达到常数,而真实的粘弹应力实验值还继续下降,并达到一个比 KBKZ 方程预测值低的接近不变的实验值。KBKZ 方程还未能很好地预测出粘弹应力随着长时间剪切的变化,这与图 6 反映的结果是一致的。

由于图 8 受到时间坐标的限制,应力松弛的结果还表现的不清楚。图 9 中将时间坐标减去 200 s 后重新画出 LDPE(Q200)的应力松弛实验结果和 KBKZ 方程的预测值。结果表明,在开始松弛的 1 s 内,受到 KBKZ 方程预测能力的影响,应力松弛的计算值要高于实验值;但 KBKZ 方程的预

测趋势是合理的。KBKZ 方程合理预测应力松弛特性的能力是变型 Huang 方程无法做到的。

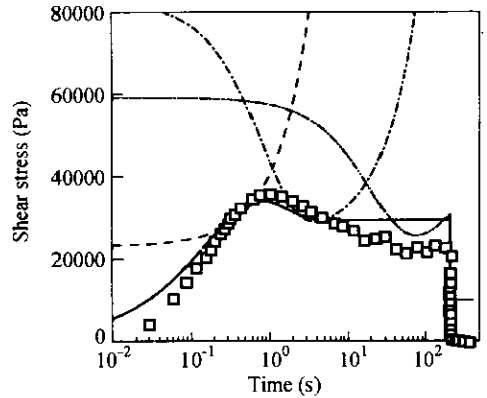


Fig. 8 Predicted stress growth and stress relaxation characteristic by using Wagner model and the transformed Huang equation (T-Huang model)

The symbol 5-1, 5-10, and 5-100 denote 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, which were done with the same maximum shear rate of 5 s^{-1} .

□ Experiment; - - - T-Huang model(5-1); - · - · - T-Huang model(5-10); · · · · T-Huang model(5-100); — Wagner model

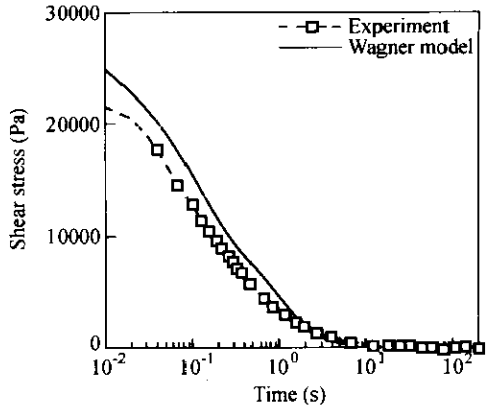


Fig. 9 Predictions of stress relaxation characteristic by using Wagner model

本文通过实验研究了一种低密度聚乙烯 (LDPE, PE-FSB-23D022/Q200) 熔体的粘弹性,采用 KBKZ 型本构方程进行了表征。LDPE-Q200 的线性粘弹性根据 ARES 流变仪的动态频率扫描实验获得;非线性粘度特性分别采用了 INSTRON-4467 型毛细管流变仪和 ARES 流变仪进行了测定,结果表明此 LDPE 具有明显的剪切稀化特性。KBKZ 本构方程中表征材料非线性特性的衰减函数参数根据粘度曲线拟合获得。

用 KBKZ 本构方程预测了 LDPE 的非线性依时粘弹特性,并将 KBKZ 方程的预测结果与已报道的变型 Huang 方程的结果进行了比较.虽然变型 Huang 方程模拟的触变环与实验结果基本吻合,但变型 Huang 方程中的参数不具备通用性,不能预测应力增长和应力松弛特性.在最大剪切速率 5 s^{-1} 下,KBKZ 方程预测的短时间下的触变环与实验能较好吻合.当剪切时间增大时,KBKZ 方程的预测结果比实验值偏高.KBKZ 方程能够较好地预测应力增长和应力松弛特性,能够更真实地反映出实验中的应力过冲以及应力松弛的过程.变型 Huang 方程中的参数是孤立地、片面地反映材料的流变特性;而 KBKZ 方程中的描述材料

流变性质的参数在一定范围内能基本上反映出该 LDPE(Q200)的粘弹性.

Greener 和 Connelly 用 KBKZ 型本构方程预测触变环实验的结论是粘弹效应完全能够导致并解释触变环实验中的滞后效应.根据本文的研究,作者认为 Greener 和 Connelly 的结论可能仅适用于特定的粘弹性流体.对于 LDPE(Q200)熔体,其粘弹性不仅随着剪切速率的变化而变化,而且随着时间的发展而变化,KBKZ 型本构方程中的粘弹性参数还不能准确、完整地解释 LDPE(Q200)熔体的依时性粘弹性.依时性粘弹性的表征和预测仍是目前非牛顿流体力学中有待进一步研究的一个重要课题.

REFERENCES

- 1 Huang Shuxin(黄树新), Lu Chuanjing(鲁传敬). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (3): 339 ~ 344
- 2 Tanner R I. *Engineering Rheology*. Oxford: Clarendon, 1985. 221 ~ 224
- 3 Osaki K. *Nonlinear Viscoelasticity of Polymer Solutions*. In: Klason C, Kubat J, eds. *Proceedings of the VIIth International Congress on Rheology*. Gothenburg: Swedish Society of Rheology, 1976. 104 ~ 109
- 4 Wagner M H. *Rheol Acta*, 1976, 15: 136 ~ 142
- 5 Papanastasiou A C, Scriven L E, Macosko C W. *J Rheol*, 1983, 27(4): 387 ~ 410
- 6 Tanner R L. *J Rheol*, 1988, 32(7): 673 ~ 702
- 7 Bird R B, J M Wiest. *Annu Rev Fluid Mech*, 1995, 27: 169 ~ 193
- 8 Greener J, R W Connelly. *J Rheol*, 1986, 30(2): 285 ~ 300
- 9 Barnes H A. *J Non-newtonian Fluid Mechanics*, 1997, 70: 1 ~ 33
- 10 Mujumdar A, Beris A N, Metzner A B. *J Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2002, 102: 157 ~ 178
- 11 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
- 12 Laun H M. *Rheol Acta*, 1978, 17(1): 1 ~ 15

THE DESCRIPTIONS OF VISCOELASTIC FOR A LDPE MELT BY USING WAGNER EQUATION AND THE PREDICTIONS ON ITS NON-LINEAR AND TIME-DEPENDENT CHARACTERISTIC

HUANG Shuxin, LU Chuanjing

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

Abstract The viscoelastic for a LDPE (PE-FSB-23D022-Q200) melt was investigated experimentally and characterized by KBKZ equation with Wagner-type damping function. The predicted non-linear time-dependent viscoelasticities of the LDPE melt by KBKZ equation were compared with the experimental data and the calculation results obtained by the transformed Huang equation. At the maximum shear rate of 5 s^{-1} , the prediction of KBKZ equation shows good agreement with the experimental result for the short-time shear of the thixotropy-loop test. However, the predictions of KBKZ equation are higher than the experiments for the long-time shear tests. The KBKZ equation can well describe the stress growth and the stress relaxation characteristic of the LDPE, *i. e.* the progress of stress spurt and stress relaxation, while the transformed Huang equation cannot. The parameters in the transformed Huang equation only reflect the isolate and partial rheological property of the LDPE at particular test condition, while the parameters in the KBKZ equation can characterize the basic viscoelastic of the melt. Thus, the capability of describing and predicting the time-dependent viscoelastic of the KBKZ equation is superior to that of the transformed Huang equation. The results in the paper also show that the KBKZ equation cannot describe the time-dependent viscoelastic of the LDPE(Q200) completely and precisely.

Key words LDPE (Q200), Viscoelastic, KBKZ equation, Wagner-type damping function, Transient shear experiments, Mathematical characterization