

聚合物熔体注模流变学

IV. 熔体的弹性及其表征

梁基照

(华南理工大学, 广州, 510050)

提要 本文论述了聚合物熔体注模过程中弹性特性的几种重要的表现。对于国内外学者在熔体弹性行为的表征及过程机理的解释等方面的研究进展作了简要的述评, 并综述了作者及其同事近年来在这方面所做的工作。

关键词 聚合物熔体、注模、流变学、弹性

引言

在注模过程中, 聚合物熔体随过程参变量及流道几何形状的变化而显示出不同程度的弹性特性。它主要表现为: (1) 熔体离开喷嘴和进入模腔时的胀大; (2) 产生较大的喷嘴入口压力降; (3) 法向应力效应; (4) 不稳定流动和熔体破裂。这些弹性行为不但影响着模具的设计与制造, 还与注模制品的质量密切相关。

由于压出过程与注模过程极为相似, 故人们多用毛细管流变仪进行压出流变试验, 以测定聚合物熔体的流动特性和弹性特性, 为指导注模工艺参数的选择和模具设计提供有用的依据。

注模胀大

在注模过程中, 常出现这样一种现象: 单位时间内熔体的实际充模量与流道的计算流量不相等, 且往往是后者小于前者。产生这种现象的主要原因是离开喷嘴的聚合物熔体在进入模腔时发生了膨胀, 称之为注模胀大。

对于圆截面喷嘴, 通常采用挤出胀大比

$B = D_e/D$ 来表征其胀大程度。其中, D_e 为挤出物直径; D 为喷嘴直径。到目前为止, 已提出过许多描述聚合物熔体挤出胀大行为及其规律的数学模型^[1]。这些模型大多将 B 与可回复剪切应变 S_R 联系起来。 S_R 可由下式定义^[2]:

$$S_R = \frac{N_1}{2\sigma_{12}} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2\sigma_{12}} \quad (1)$$

即 S_R 等于第一法向应力差 N_1 与剪切应力 σ_{12} 之比的一半。其中第一角标表示力的作用面, 第二角标代表力的作用方向。

在众多的挤出胀大公式中, Tanner^[3] 提出的理论模型颇为引人,

$$B = 0.1 + [1 + (S_R^2/2)]^{1/6} \quad (2)$$



梁基照 1953年生, 工学硕士, 讲师。已在国内各级专业杂志上发表学术论文近60篇, 译文40多篇。在国际国内学术会议上宣读论文10多篇, 并出席过国际学术会议。著有《高分子材料加工机械优化设计》一书。

从流变学的唯象论观点看,引起聚合物熔体注模胀大的主要原因是:(1)熔体于喷嘴入口处产生的收敛流动所形成的拉伸形变进入模腔后的弹性回复;(2)熔体于流道内剪切流动所产生的剪切形变进入模腔后的弹性回复。对于长径比较小的流道,前者成为主要因素;反之,后者成为主要因素。

作者^[4]在前一工作中,应用张量分析方法,建立起短流道挤出胀大的数学模型:

$$B = \left(1 + 2KS_R + \frac{2}{3}K^2S_R^2 \right)^{1/4} \quad (3)$$

式中, K 为熔体入口收敛流动参数。实验结果表明,应用上式计算的理论预测值与实验测量数据较为吻合。

Huang和White^[5]对聚合物熔体经缝模压出的胀大规律进行了实验和理论研究,提出了缝模挤出胀大公式:

$$B_s = \frac{H_c}{H} = \left[1 + \left(\frac{1}{3}S_R^2 \right) \right]^{1/4} \quad (4)$$

式中, H_c 是挤出物的高度; H 是缝模口型的高度。实验发现,熔体经缝模口型压出后,于高度方向变化较大,故采用高度比 $B_s = H_c/H$ 作为挤出胀大比,并以此来表征熔体的弹性行为。

郑和唐^[6]在前人研究的基础上,导出了一基于中长毛细管口型的挤出胀大方程:

$$B = \sqrt[3]{(1 + S_R^2)^{4/3} - 1}^{1/2} / 2S_R \quad (5)$$

对比式(3)和式(4)可知,在实验条件相同的情况下,流道的几何形状对聚合物熔体的胀大行为有某种影响;而比较 Tanner和郑等人的研究结果〔式(2)和式(5)〕,可看出,从不同的研究角度,可得出形式各异的描述熔体胀大行为的数学模型。

聚合物熔体挤出胀大行为是其弹性特性的一种表现,它经历着一个复杂的变化过程,其中包括延期胀大过程和胀大衰减过

程。最近, Joseph等^[7]研究了聚合物材料的口型延期胀大问题。指出,近期胀大过程是非线性的。熔体胀大衰减过程与其应力松弛特性密切相关,可用松弛时间谱来表示。然而,受实验条件局限,工程上常采用单一松弛时间近似描述这一衰减过程。

许等人^[8]应用毛细管流变仪考察了经不同程度降解聚丙烯熔体挤出胀大比 B 与切变速率 $\dot{\gamma}$ 的关系。文献^[9,10]报道了对不同配比的混炼胶压出过程中胀大行为进行实验研究的结果。

入口压力降

当聚合物熔体从大直径的料筒被压入小直径的口型和流道时,受到强烈的挤压和剪切作用,于口型或喷嘴入口处形成收敛流动,使熔体于流动方向上的速度梯度增加,产生拉伸形变,其弹性效应相应增强,导致较大的入口压力降。对于粘弹性流体,入口总压力降 ΔP_{Ent} 可以划分成两部分:入口粘性压力降 ΔP_{Vis} 和入口弹性压力降 ΔP_{Ela} ^[11], 即

$$\Delta P_{Ent} = \Delta P_{Vis} + \Delta P_{Ela} \quad (6)$$

实验发现, ΔP_{Vis} 值小于 ΔP_{Ent} 值的 5%^[11], 这意味着入口压力降可主要地归因于熔体的弹性耗散。由于入口压力降是口型流动总压力降的重要组成部分,故在计算熔体于口型内受到的剪切应力时应扣除 ΔP_{Ent} 。Bagley^[12]认为,可以用一虚拟的口型长度进行入口校正,即

$$(\sigma_{12})_{wc} = \Delta P R / 2(L + eR) \quad (7)$$

式中, $(\sigma_{12})_{wc}$ 为熔体于流道壁面处受到的真实剪切应力; ΔP 为总压力降; L 为口型长度; R 为流道半径; e 为 Bagley 校正因子。

Philippoff和Gaskins^[13]根据机械能平衡原理,建立起 e 与 Couette 校正系数 n_c 和 S_R 的关系式:

$$e = n_c + S_R / 2 \quad (8)$$

实验发现,在一定的切变速率下,总压力降对口型长径比 L/D 作图是线性的^{〔12〕}。这种作图常称为Bagley作图,如图1所示。其中, $n_e = e/2$, 称为Bagley校正系数。根据图1所示的关系,式(5)还可写成

$$(\sigma_{12})_{wc} = \frac{(\Delta P - \Delta P_{Ent})R}{2L} \quad (9)$$

联立式(5)和式(7),得

$$\Delta P_{Ent} = 2(\sigma_{12})_{wc}e \quad (10)$$

至此,入口压力降既可通过作图法(图1)确定,亦可分别应用图解法和式(8)估算 e 值,然后代入式(10)计算 ΔP_{Ent} 。

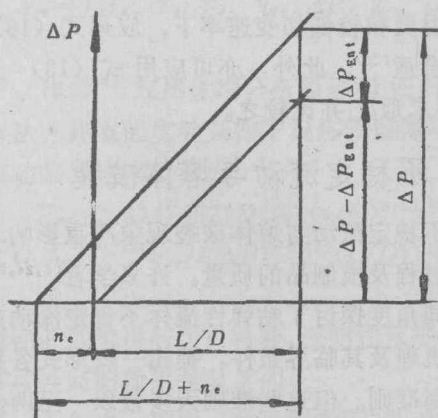


图1 入口校正图解

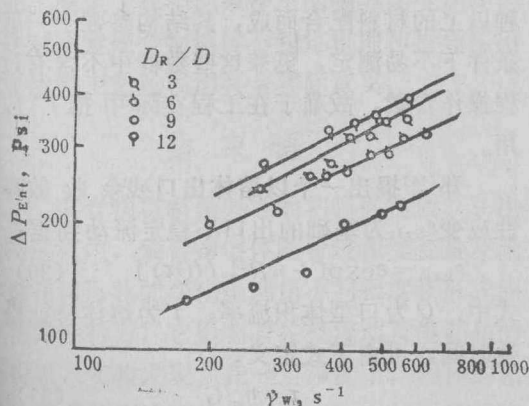


图2 聚乙烯熔体入口压力降对切变速率和直径比 D_R/D 的依赖性
($L/D=20$, $T=180^\circ\text{C}$)
1psi=6894.76Pa

对 e 和 S_R 的流变实测数据进行线性回归分析〔结合式(8)〕,可得到最小二乘意义下 n_c 的估计值。据文献^{〔2〕}报道, n_c 值在1~2之间变动。郑等人^{〔14〕}用改进的 Bagley-Philp-poff-Gaskins方法分离 e 所包含的粘性贡献和弹性贡献,所得的 n_c 值亦符合文献报道的数值范围。

入口压力降的大小除取决于聚合物本体的分子结构、配方和工艺条件(如温度、切变速率)外,还与流道的几何形状密切相关。Han和Kim^{〔15〕}探讨了毛细管流动中料筒直径对熔体弹性的影响。指出,当 D 一定时,随着料筒直径 D_R 和切变速率 $\dot{\gamma}_w$ 的增加, ΔP_{Ent} 亦随之增大,如图2所示。

从图2中还可看出,在双对数坐标图中, ΔP_{Ent} 与 $\dot{\gamma}_w$ 近似成线性关系。这暗示着两者之间符合幂律方程,即

$$\Delta P_{Ent} = c\dot{\gamma}_w^d \quad (11)$$

式中 c 和 d 是待定常数,可通过实验来确定。

由式(10)知, e 与入口压力降成正比。进一步分析表明, e 值实际上反映了入口流动中熔体的拉伸弹性。许等人^{〔8〕}考察了聚丙烯熔体 e 值对 $\dot{\gamma}_w$ 的依赖性。实验发现,在 $\dot{\gamma}_w = 10^3 (\text{s}^{-1})$ 附近, e 值随 $\dot{\gamma}_w$ 的增加而急剧增大。

White和Huang^{〔16〕}认为,口型内的压力分布沿轴向变化,因而总压力降与入口压力降和口型内压力降 ΔP_{die} 之间有如下近似关系:

$$\Delta P = \Delta P_{Ent} + \frac{d\Delta P_{die}}{dx} L$$

或

$$\Delta P_{Ent} = \Delta P - \frac{d\Delta P_{die}}{dx} L \quad (12)$$

其中 $d\Delta P_{die}/dx$ 为压力曲线的斜率,可通过 Bagley作图获得。

法向应力效应

法向应力是聚合物熔体在流动过程中弹

性特性的重要特征之一。许多研究者把挤出胀大行为归因于法向应力的作用。Tanner^[3]更是直接把 N_1 与 $(\sigma_{12})_w$ 和 B 联系起来,提出如下关系式:

$$N_1 = 2(\sigma_{12})_w (2B^5 - 2)^{1/2} \quad (13)$$

Bagley和Duffey^[17]、Graessley等^[18]亦从各自的研究中注意到上述参变量之间的关联,分别提出下列类似的公式:

$$N_1 = 2(\sigma_{12})_w (B^4 - B^{-2})^{1/2} \quad (14)$$

$$N_1 = \sqrt{2} (\sigma_{12})_w (B^4 - B^{-2})^{1/2} \quad (15)$$

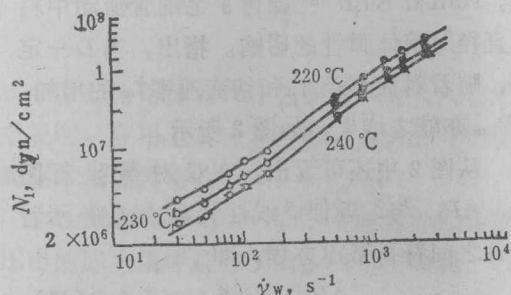


图3 聚乙烯熔体第一法向应力差对温度和切变速率的依赖性

实心符号: $D=2\text{mm}, L/D=25$; 空心符号: $D=5\text{mm}, L/D=29$ $1\text{dyn}=10^{-5}\text{N}$

由于剪切应力和挤出胀大比与切变速率和温度密切相关,故可推测 N_1 与上述两参变量亦应存在着某种形式的关联。Anand和Bhardawa^[19]考察了聚乙烯熔体的 N_1 与 $\dot{\gamma}_w$ 及温度的关系,结果如图3所示。由图可见, N_1 随着温度的升高而减小,且与 $\dot{\gamma}_w$ 近似成线性关系。这暗示着 N_1 与 $\dot{\gamma}_w$ 近似服从指数定律,即

$$N_1 = \beta \dot{\gamma}_w^\alpha \quad (16)$$

式中 β 和 α 为待定常数。作者^[20]和孙^[21]曾利用工业橡胶胶料进行过挤出流变实验,也获得类似的结果。

应用锥板流变仪,可在低切变速率下测定聚合物熔体的法向应力及法向应力差。由于锥板流变仪流动与注模流动相差较大,因而不少研究者^[22,23]致力于发展与注模流动相类似的毛细管流变仪实验方法和数据处理

方法。Wagner^[24]提出,在恒切变速率的范围内,第一法向应力差系数 ξ 与熔体粘度系数 $\eta(\dot{\gamma})$ 有如下关系:

$$\xi = -\frac{1}{n} \frac{d\eta(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \quad (17)$$

式中 n 是非牛顿指数。

剪切弹性模量 G 是表征聚合物熔体弹性特性的一个参数。Bagley^[2]假定在剪切流动中熔体弹性剪切服从Hooke定律,即

$$G = (\sigma_{12})_w / S_R \quad (18)$$

代入式(1),得

$$N_1 = 2(\sigma_{12})_w^2 / G \quad (19)$$

实验发现,在较低温度和较高切变速率下,应用上式估算 N_1 值与实测值较为吻合。而在较高温度和较低切变速率下,应用式(16)较为合适^[20]。此外,亦可应用式(13)至(15)求取 N_1 并比较之。

不稳定流动与熔体破裂

不稳定流动与熔体破裂现象严重影响着注模过程及模制品的质量。许多学者^[2,24,25]从不同角度探讨了粘弹性流体不稳定流动产生的机理及其临界条件,提出一些形式各异的判别准则。但这些准则大多数以一至两个由聚合物分子结构性能参数组成的无因次数群来表达,而实际上的聚合物混料通常为两种以上的材料配合而成,其结构参数于一般条件下不易测定,更兼这些数群中不含有过程操作参数,故难于在工程实际中推广应用。

郑^[26]提出一个以熔体出口残余收敛弹性应变 $\varepsilon_{\text{Exit}}$ 为基础的出口不稳定流动判据:

$$\varepsilon_{\text{Exit}} = \varepsilon \exp[-\pi R^2 L / (Q\tau)] \quad (20)$$

式中, Q 为口型体积流量; τ 为熔体特征松弛时间,可由下式定义,

$$\tau = \eta_a / G \quad (21)$$

式中 η_a 为熔体的表观切变粘度。

赵^[27]则选择温度和切变速率为基本参变量,建立了实验条件下混炼胶熔体压出不

稳定流动临界温度——切变速率方程。

在注模过程中,影响聚合物熔体不稳定流动的因素是众多的,且相互间的关系比较复杂。因而,要正确地描述不稳定流动规律,应尽可能考察多一些过程参变量及其相互关系。实验发现,影响聚合物熔体不稳定流动的主要因素(就流变学唯象论观点而言)有:注模温度、切变速率、剪切应力、熔体于流道中的停留时间、松弛时间、压力降以及流道的几何参数。由于熔体的表观切变粘度间接反映了温度的影响,故与熔体不稳定流动临界注模速率 V_c 有关的参数大致是:

$$V_c = f(t_R, \tau, \dot{\gamma}_w, \eta_a, \Delta P, L, D) \quad (22)$$

作者^[20]应用量纲分析原理和回归分析方法,建立起实验条件下混炼胶熔体不稳定流动临界速率方程为

$$V_c = 7.4247562(D/t_R)(\tau/t_R)^{4.9314} \times (t_R \dot{\gamma}_w)^{-4.815} (\eta_a/t_R \Delta P)^{-2.792} (L/D)^{-1.9325} \quad (23)$$

对回归结果进行了 F 检验,证明在水平0.001下线性回归效果是显著的。

近年来,国内一些研究者^[28~30]对混炼胶熔体不稳定流动行为进行了大量的实验研究,测定了在不同条件下的临界切变速率,这对探索聚合物熔体不稳定机理和指导压出或注模工艺过程均具有实际意义。

结 束 语

聚合物材料是典型的粘弹性物质。在注模过程中,聚合物熔体随着过程参变量及流道几何形状的变化呈现出不同程度和形式的粘弹性行为,它影响着注模流动及模制品的质量。实验发现,在一定温度下,熔体的粘性随着切变速率的增加而减弱,其弹性效应却随之增强。

影响聚合物熔体弹性的因素很多。从不同角度及方法研究有关弹性特性的现象,可

得出各种解释其产生机理的观点,以及描述其变化规律的形式相异的理论模型。

参 考 文 献

- [1] Mori, Y. & Funatsu, K., *Appl. Polym. Symp.* 1973, 20, 209.
- [2] Bagley, E. B. & *Trans. Soc. Rheol.*, 1961, 5, 355.
- [3] Tanner, R. I., *J. Polym. Sci.*, 1970, A2, 8, 2067.
- [4] 梁基照、唐国俊,流变学进展(2),成都科技大学出版社,1987,PA7,179.
- [5] Huang, D. & White, J. L., *Polym. Engin. Sci.*, 1980, 3, 182.
- [6] 郑融、唐国俊,高分子通讯,1986,3,161.
- [7] Joseph, D. D., Matta, J. E. & Chen, K., *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1987, 24, 31.
- [8] 许元泽、徐振森、杜雪、钱人元,高分子通讯,1985, [3], 221.
- [9] 陈鼎希、李浩、王梦蛟、吴洋龙,合成橡胶工业, 1984, [6], 458.
- [10] 周彦豪、柳百坚、王明杰,合成橡胶工业, 1982, [6], 453.
- [11] Han, C. D., *AIChE J.*, 1971, 17, 1480.
- [12] Bagley, E. B., *J. Appl. Phys.* 1957, 28, 624.
- [13] Philippoff, W. & Gaskins, F. H., *Trans. Soc. Rheol.*, 1958, 2, 263.
- [14] 郑融、唐国俊,橡胶工业设计, 1985, 4, 49.
- [15] Han, C. D. & Kin, K. U., *Polym. Engin. Sci.*, 1981, 56, 395.
- [16] White, J. L. & Huang, D., *Polym. Engin. Sci.*, 1981, 16, 1101.
- [17] Bagley, E. B. & Duffey, H. J. *Trans. Soc. Rheol.*, 1970, 14, 454.
- [18] Graessley, W. W., Glasscock, S. D. & Crawley, R. L., *Trans. Soc. Rheol.*, 1970, 14, 519.
- [19] Anand, J. S. & Bhardwaj, I. S., *Rheol. Acta*, 1980, 19, 614.
- [20] 梁基照,华南理工大学硕士学位论文, 1988.
- [21] 孙学雷,华南工学院硕士学位论文, 1986.
- [22] Kee, D. D. & Stastna, J., *Journal of Rheology*, 1986, 1, 207.
- [23] Wagner, M. H., *Rheol. Acta*, 1977, 16, 43.
- [24] Tordella, J. P., *Rheol. Acta*, 1958, 216.
- [25] White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 2339.
- [26] 郑裕钊,华南工学院硕士学位论文, 1987.
- [27] 赵建宏,华南工学院硕士学位论文, 1985.
- [28] 秦汶、李素清、张芄,高分子通讯, 1984, [2], 120.
- [29] 杜雪、许元泽、钱人元,高分子通讯, 1986, [6], 458.
- [30] 周彦豪、李晨,橡胶工业, 1985, [7], 42.

Polymer Melt Rheology in Injection Molding

4. Elasticity and Characterization of Melts

Liang Jizhao

(South China University of Technology, Guangzhou)

Summary In this paper, some important expressions of polymer melt elasticity in injection molding were discussed. The researching development in characterization of the melt elasticity behaviour and process mechanism explained by scholars at home and abroad was briefly reviewed, the work in this field were made by author and his companions during these years were summarized.

Key words Polymer melts, Injection molding, Rheology, Elasticity

(上接第128页)

管科技工作部门的介绍信,并请证明论文不涉及保密内容。论文经有关专家评审,录用与否另行通知。

3. 应征论文需交英文摘要、中文全文各一式二份。英文摘要需用优质黑色字带以1½行距打字。用纸的规格为A₄复印纸(21×29.7cm)。每边各留3cm。稿件请于1990年10月31日前(以邮戳为凭)寄至大会秘书处,信封上请注明“4ACC会议”。论文一律不退还作者,请自留底稿。

4. 会议将出版论文摘要集,除参加会议代表外需要预订者请于1991年4月31日前与中国化学会办公室联系。

5. 会议代表食宿将安排在亚运村,凡1990、1991年按时交纳会费的会员,可享受优待。

6. 会议期间将附设有展览会,欢迎有关企业、研究机构、大专院校和公司参展。内容包括仪器、新技术、书刊、计算机软

件、化学品与试剂等内容。展期为6天。展出单位面积为6m²或9m²。凡欲参加者请与中国化学会办公室联系。

7. 欢迎各单位赞助会议,凡资助一定数量经费者可以作为赞助单位,在第二轮通知和会议文集上登名致谢。论文集还将征集广告,凡欲赞助或刊登广告者,也请与4ACC秘书处联系。

8. 会议其他有关事项,将发布在第二轮通知上。

9. 4ACC会议秘书处设在中国化学会办公室内,通讯处为:

北京2709信箱中国化学会转4ACC秘书处,邮政编码100080

地址:北京中关村中国科学院化学研究所内

电话:2564020, 2568157

中国化学会

1990年3月15日