

考虑壁面滑移的 Z-W 流变模型及其应用

王克俭¹, 周持兴²

(1. 北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095;

2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:总结了聚合物熔体在剪切流场壁面滑移研究的成果, 提出了 Z-W 模型的物理概念。该模型考虑了界面分子链和固体壁面间解吸-吸附而发生的滑移、界面分子链和内部分子链间解缠-重新缠结而发生的表观滑移以及变形摩擦滑移。在稳态简单剪切流动过程, 模型可以简化为应力和应变的二次微分方程, 说明了壁面滑移来源于 Cohesive 滑移和 Adhesive 滑移两部分。对于自激振荡相关的多重内振荡和多重外振荡进行了归纳, 应用统一模型定性地解释了毛细管实验中剪切应力的非线性、瞬态自激振荡、滑-粘转换和鲨鱼皮等现象。在聚合物熔体振动剪切流动(LAOS)中, 统一模型可以简化为杜芬方程。通过模拟发现, 该模型可以解释小应变振幅下振动剪切时的线性流变行为和在大振幅振动流动中的复杂非线性行为。非线性行为与熔体粘弹性以及近壁面界面层的性质有关。统一模型在特殊情况下还可以简化 Joshi 模型、结构网络模型、Hatzikiriakos 等等效的 Graham 模型。可见, Z-W 模型内涵比较丰富、适用面较广; 也从一个侧面说明该模型具有相当的合理性。

关键词:聚合物熔体; 壁面滑移; 自激振荡; 振动剪切流动; Z-W 模型

聚合物熔体加工中的不稳定流动限制了生产率提高、降低了制品质量, 缩小了加工方法的选择。但直至目前, 还没有一个统一的理论对各种不稳定现象进行合理的解释。同时, 毛细管得到广泛深入的应用, 其中确实存在自激振动。另外, 振动流变实验发现, 小振幅振动剪切流动中, 应力响应随时间变化是正弦的; 但在大振幅振动流动中应力波是非正弦的。流动行为根据非线性程度的大小分为周期性的、准周期性的、混沌的。随着振动频率和振动幅度以及同一聚合物体系流变性能的改变, 这些行为之间互相转换, 这些非线性不只是由于误差形成的。自激振动和强迫振动以及其他一些不稳定流变现象具有复杂的非线性和强烈的时间依赖性。从研究看出, 它们的非线性根源与壁面滑移等外界条件和粘弹性等材料特性有关。但是, 到目前为止仍然没有一个比较概括的理论框架对这些纷繁复杂的现象作系统的解释。

聚合物加工和测试过程中, 熔体必然与壁面接触。最终制品的质量对加工流场, 特别是对聚合物/固体界面的边界条件非常敏感; 而且应力和剪切速率一般在壁面测试。恰恰相反, 经典的液体理论却假设在固体壁面是非滑移的, 即壁面处熔体的速度为零; 而许多流变学观点进一步以非线性本构关系来解释许多反常的聚合物流动现象, 全然忽略壁面的效应; 这与目前流变实验观察是不完全一致的。界面处聚合物分子的运动是受限的, 与熔体内部有所不同; 大量实验事实已经证明壁面熔体流动速度并非一定为零。正因如此, 流变实验分析中应该考虑壁面处聚合物与固体壁面的相互作用、相对运动(滑移)。所以, 很有必要从熔体流变性能和壁面滑移两个方面全面分析复杂的非线性流变行为。本文介绍了作者发展的相关模型, 对稳态流场和动态流场中一些实验现象进行了

作者简介:王克俭(1971—), 男, 博士, 主要从事聚合物及其先进复合材料的制备、加工成型技术和原理研究。

解释。

1 考虑剪切流场壁面滑移的 Z-W 模型

1.1 模型的物理意义

文献中对聚合物流动过程中的壁面滑移作了大量的流变实验分析和微观观察,分别提出了不同的滑移机理,总结见图 1。

Adhesive 滑移机理(见图 1(c))认为:低剪切速率下聚合物分子粘附在固体壁面上不产生滑移,但超过临界剪切应力之后,粘附分子链会因壁面解吸而滑移。这种滑移为传统意义上的“真滑移”。Cohesive 滑移机理(见图 1(d))认为:在固体壁面总是粘附着一层聚合物分子链,在临界应力之上,该层分子链被拉伸而逐渐与内部本体流动分子链解缠,近壁面的分子链运动速度要比按经典连续介质力学计算的速度大,这种滑移是表观的。很明显,两种机理的分歧在于壁面层是否存在和“滑移”发生的位置在哪里。前一机理实际说明了接近壁面的聚合物相对于壁面的运动是在以经典流体力学提倡的非滑移(见图 1(b))和以经典弹性固体力学主导的“均一”运动(见图 1(a))间的转换。近两年,Dealy^[1]和 Denn^[2]等从微观实验观察入手,发现把滑移分为 Cohesive 滑移和 Adhesive 滑移并不十分严格。Wise、Denn 和 Bell^[2]用全反射红外分析法发现,强烈的滑移既可以出现在壁面也可以出现在极薄的界面层;在 Cohesive 滑移的平面上熔体的运动速度连续但其一阶导数不连续,这就是提出的 Lubrication 滑移机理(图 1(e))。

大量基于分子动力学分析认为,表面层的分子构象可能与本体分子构象不同。实际上,某一滑移面两侧的分子链构象受形变历史不同也会产生差异。如界面分子链的松弛过程可能与本体分子松弛过程不同,其间的不协调就会导致滑移。另外,界面层是逐步形成的,界面吸附密度和分子链的构象取决于分子链所在的位置^[3]。可以想象,在流动过程,上游的不稳定可以向下游扩展^[4];振动流场内部的壁面不稳定可以向内传递;同一位置的不稳定又随时间发生周期性变化。进一步,在很高的剪切速率下发生“塞流”(Plug flow):熔体作和固体运动相似的整体运动(图 1(a)),即滑移过程中与壁面点式接触的聚合物分子链也会受到壁面的变形摩擦。

分析发现,Adhesive 滑移和 Lubrication 滑移同时发生才是最一般的情形,在特定条件下一方占主导地位是可能的。这就意味着在某一瞬时,部分界面分子粘附在固体上,而另外一部分发生滑动,这一点也是对传统 Cohesive 滑移机理的修正。修正后统一为 Z-W 模型(图 1(f)),在适当条件下可以转化为其他已经报道的五种滑移机理中的一种。Z-W 模型揭示了剪切流动不稳定现象的一般规律,说明壁面滑移发生的基本条件是液体受到的剪切应力超过流体本身强度或流体/壁面吸附强度。这两个强度又与聚合物本身的流变特征和聚合物与壁面相互作用相关。

Z-W 模型可以概括为固体壁面的影响不仅在固/液界面存在,也可能深入到聚合物内部。在两个滑移面上发生基于不同机理的动态过程,界面分子链与壁面处于动态吸附-解吸(adsorbing-desorbing)过程,界面分子和本体分子间处于动态的解缠-重新缠结(disentanglement-reentanglement)的过程。并非所有的界面分子都强烈吸附在固体壁面上;在内部滑移面两侧的构象分布可能不连续。

1.2 简单剪切流场中 Z-W 模型的数学表达式

在前面物理框架基础上,作者假设本体聚物流变可以用网络缠结结构模型进行描述,而界面分子链的动力学分析时必须考虑壁面的作用和构象的变化,从而推导了 Z-W 模型的数学形式^[5]。对于简单剪切流动过程,仅考虑沿壁面的剪切分量,则模型进一步简化为

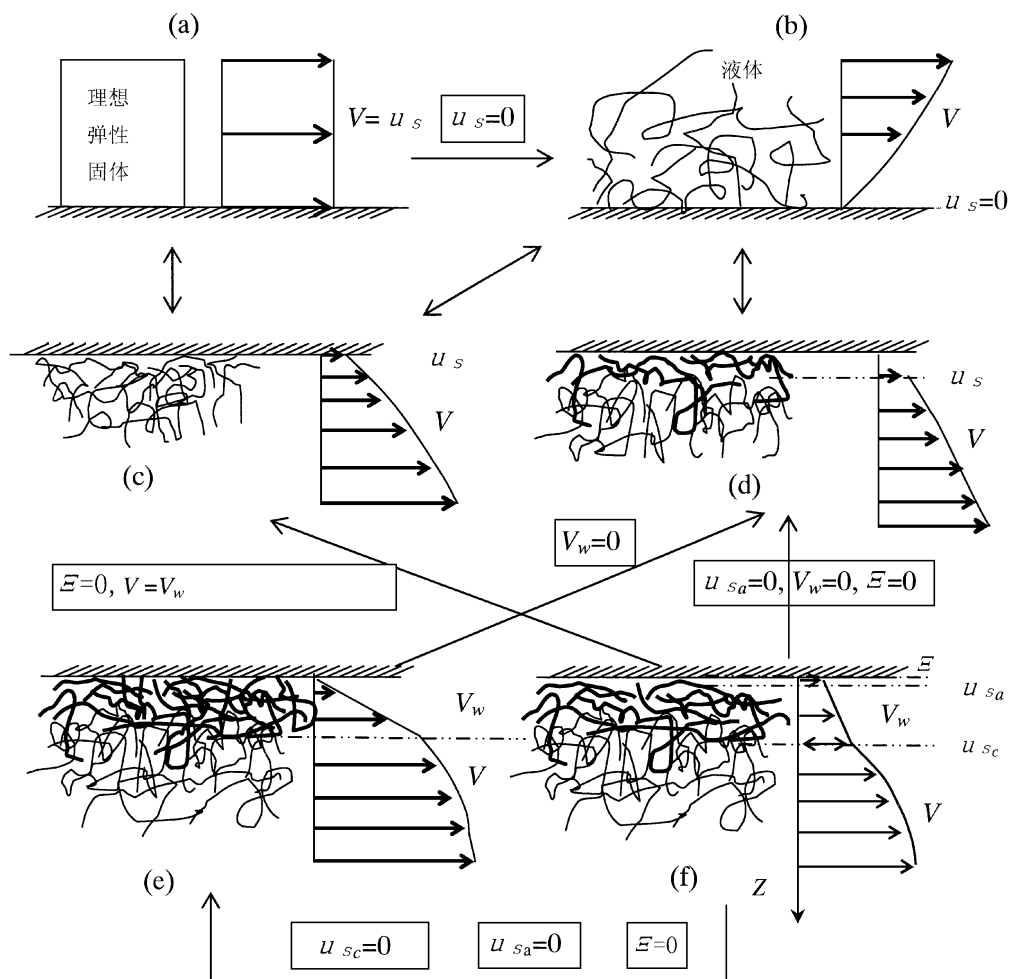


图 1 基于不同机理的固体滑移、流动引起的液固界面间的滑移、解缠-重新缠结或解吸-吸附过程引起滑移的示意图及对应的速度曲线。

- (a)理想弹性固体运动; (b)理想无滑移粘性液体流动;
(c)Adhesive 滑移机理; (d)Cohesive 滑移机理;
(e)Lubrication 机理; (f)Z-W 模型

u_s 、 u_{sa} 、 u_{sc} 、 V_w 和 V 分别表示固体壁面/熔体界面滑移速率、adhesive 滑移速率、cohesive 滑移速率、界面层流动速率和本体流动速率, Ξ 是 adhesive 滑移层深度

$$\chi_1 \frac{\tau}{\eta_1} + \frac{\dot{\gamma}}{G_2} [\chi_2 + \chi_1 \frac{\eta_2}{\eta_1} + \chi_1 \frac{G_2}{G_1}] + \chi_1 \lambda_2 \frac{\dot{\gamma}}{G_1} + U = \gamma + \lambda_2 \gamma \quad (1)$$

下标 1 和下标 2 分别代表本体和界面层; τ 、 γ 、 η 、 G 及 λ 分别是剪切应力、剪切速率、剪切粘度、模量和松弛时间 ($\lambda = \eta/G$); χ_1 和 χ_2 是衡量界面层作用的系数。若 $\chi_1=1$, $\chi_2=0$, 则滑移完全是 Cohesive 滑移; 反之, 若 $\chi_1=0$, $\chi_2=1$ 说明滑移是 Adhesive 滑移。 U 是总体滑移速率, 是 Adhesive 滑移函数 ϑ 、缠结动力过程、熔体温度、本体和界面材料流变性质等的函数。 U 包括 Adhesive 滑移速率和 Cohesive 滑移速率两部分:

$$U(\vartheta, f_c/g, T, G_2, \eta_h, \lambda_2) = \chi_2 \left[-\frac{\vartheta}{G_2} \right] + \chi_1 \frac{kT}{\eta_h} \left[\lambda_2 \left(\frac{f_c}{g} \right) - \left(\frac{f_c}{g} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

k 和 T 分别是 Boltzmann 常数和绝对温度; f_c 是 t 时刻单位体积网络生成速率与平衡态时的比值, g 是 t 时刻单位体积网络破毁速率与平衡态时的比值。

很明显, (2) 式第一项代表 Adhesive 滑移起因于界面分子链相对固体壁面随时间的变化; 第二项代表 Cohesive 滑移, 该项起因于聚合物熔体内部某平面的构象不连续或者界面对分子链松弛的影响。

ϑ 函数可以借用 Hatzikiriakos 和 Dealy^[6,7] 研究 Adhesive 滑移提出的滑移模型:

$$u_{as} = \zeta \left[\frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \right] \left(\frac{\tau_w}{\tau_{a1} I^{0.25}} \right)^{m_a} \left\{ 1 - C_3^0 \tanh \left[\frac{E_a + C_4^0 \tau_n / \tau_w}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

这里 ζ , C_1^0 , C_2^0 , C_3^0 和 C_4^0 是反映材料对滑移、温度和法向应力的参数。 $T - T_0$ 是相对温度, I 和 m_a 反映聚合物多分散性和弹性的参数, E_a 是壁面粘接活化能。滑移是否发生取决于壁面剪切应力 τ_w 相对于粘接强度 τ_{a1} 和壁面法向应力 τ_n 的大小。当 $\tau_w < \tau_{a1}$ 时, 固体壁面的滑移可以忽略。

2 自激振荡和应用 Z-W 模型对其进行的分析

2.1 毛细管中流动曲线

毛细管中流动曲线, 指壁面应力对表观剪切速率的关系曲线, 或等价地指压力与体积流量间的关系曲线。图 2(a) 说明了速度控制型毛细管内的典型流动曲线, 在低剪切速率下(E 点以前), 应力对剪切速率的关系由牛顿流体行为向剪切变稀时的幂率关系转变, 挤出物表面光滑。超过 E 点, 壁面剪切应力存在临界值 σ_{c1} (有相当充分的证据说明这是壁面滑移的结果^[8]), 此时挤出物表面不光滑, 该流动区被称为鲨鱼皮(Sharkskin)区。进一步增大剪切速率, 从 A 点到 F 点对应的剪切速率下应力会发生波动。当壁面剪切应力达到上临界值 σ_{c2} (点 F) 后, 如果降低剪切速率直到 A 点的值, 测得的压力仍然是振荡的。也就是说, 压力是在曲线 AB 和曲线 DF 间不断变化。挤出物出现滑移-粘附转变, 这就是经常所说的喷射效应(Spurt effect)。为便于分析, 形象地称 AB-DF 为流动滞后区 I (Flow hysteresis area I)。

实验发现, F 点之后进一步增大剪切速率, 压力振荡逐渐停止直到 C 点完全消失, 接着会出现准稳定流动区 CG。继续增大剪切速率, 一般研究认为流动曲线斜率发生变化但仍然连续。K 点以后挤出物表面完全不规则, 即所谓的熔体破裂(Melt fracture)。实际上, Robert 等^[9]发现在剪切速率达到 580 s^{-1} 时, 会出现图 2(a) 中的另一个振荡区(III)。较早一些, Venet^[10]发现在剪切速率高达 10^4 s^{-1} 时也会出现新的振荡区。这些振荡环是随着剪切速率增大顺次出现、互不包含的, 相互可以称为外振荡环。与此不同的是, Robert 等^[9]发现, 当从 F 点开始降低剪切速率时压力变化可以体现新的上限值, 即出现了新的振荡环 II。由于其被振荡环 I 包含, 可以称作内振荡环。进一步推想, 在毛细管挤出过程, 会出现多重外振荡和多重内振荡。

在压力控制型毛细管的挤出过程, 流量的振荡与速度控制型毛细管中的并不相同, 如图 2(b) 所示。当压力达到 B 点值后, 熔体流动速率会突然跳到第二条高速流动曲线上, 即 C 点, 并沿着高流率曲线继续升高。相反, 如果压力减小, 流率会沿第二条曲线下降直到一个低的剪切应力临界值 σ_{c3} (D 点), 这时, 流动速率会突然减小, 即从 D 跳到 A, 系统又跳回到低剪切速率的流动曲线。可以想象, 该流动中也可以出现多重外振荡环(I 和 III)和多重内振荡环(I 和 II)。

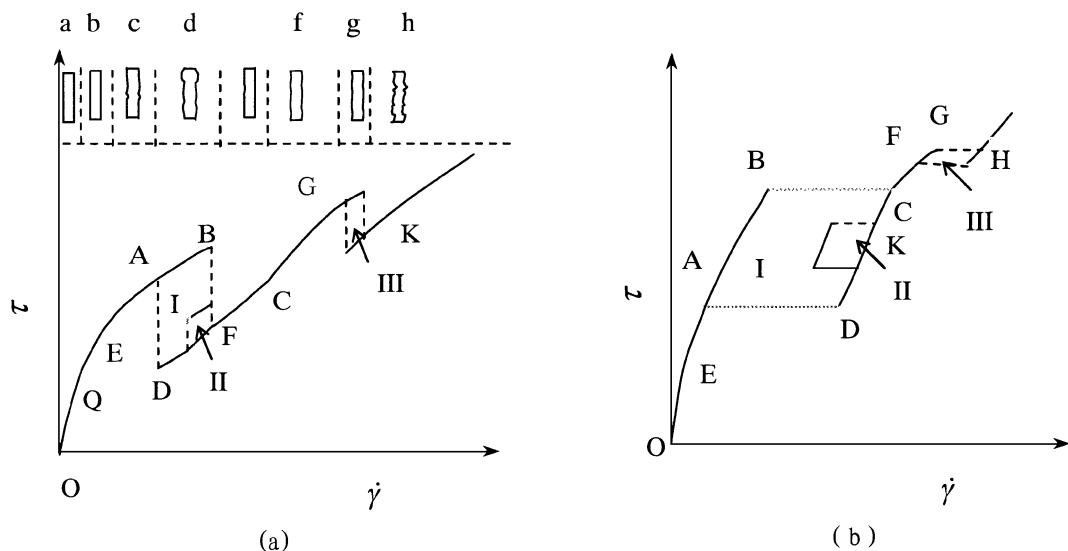


图 2 速度控制型(a)和压力控制型(b)毛细管流变仪中典型的流动曲线

a: $\tau \sim \gamma$ 线性, 制品光滑; b: $\tau \sim \gamma$ 非线性, 制品光滑;
c: 鲨鱼皮; d: 喷射造成缺陷;
e: 准稳态; f: 制品有螺旋;
g: 二次喷射造成缺陷; h: 制品极粗糙;

O-E: 制品光滑; E-A: 剪切变稀;
A-B: 鲨鱼皮; B-C: 喷射造成缺陷;
D-C: 制品有螺旋; C-F: 准稳态;
F-H: 二次喷射缺陷; H: 制品极粗糙

当发生振荡时, 压力(在速度控制型毛细管)或流量(在压力控制型毛细管)发生波动。Robert 等^[9]首次报道出现两重外振荡和两重内振荡过程中的压力波动曲线。图 3 是内振荡振中环 I 对应的压力波动幅值大, 而 II 振荡环的压力波动幅度小于 2.0MPa。在大振幅振动中, Adrian 等^[11]发现的出现动态分岔和周期增宽现象的非线性应力曲线和图 3 十分类似。可见, 虽然振动场中多了外加随时间周期性变化的激励, 但在空间概念上与非振动场有相当的类似性。

2.2 用 Z-W 模型解释毛细管实验中的不稳定现象

2.2.1 对瞬态振荡的解释 Mhetar 和 Archer^[3]发现在接枝硅石表面剪切聚丁二烯熔体时, 当突然施加 $3s^{-1}$ 作用下剪切应力很快从零增大到很大, 出现应力过冲, 随后应力波动逐渐减小最后趋于平衡。另外, 在 $0.5s^{-1}$ 剪切作用下出现了“滑-粘转变”并逐渐衰减直到消失。按照 Z-W 模型理论, 瞬态剪切应力过冲是表面层克服瞬态粘接而引起的。虽然界面层未必稳定建立, 但界面层流动与本体流动的差异导致了瞬态不稳定。

对初始应力为 0, 聚合物施加从 0 到 γ_0 的应变速率, 在 Z-W 模型中定义: $H = G_1/G_2$; $De_1 = \lambda_1 \gamma_0$; $De_2 = \lambda_2 \gamma_0$ 。时间、应力和剪切速率分别用 $1/\gamma_0$ 、 $\eta_1 \gamma_0$ 和 γ_0 无量纲化, Z-W 模型简化为

$$\lambda_1 \tau + \tau [De_1 H \dot{\gamma} + \lambda_1 (De_2 + De_1)] + \lambda_1 De_2 De_1 \ddot{\gamma} + U/\gamma_0 = \gamma + De_2 \dot{\gamma} \quad (4)$$

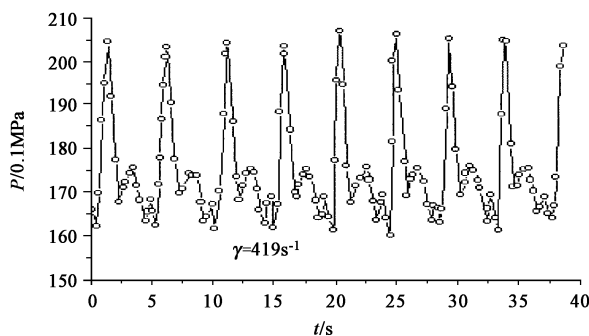


图 3 第一和第二滞后环中不同剪切速率下的压力波动曲线^[9]

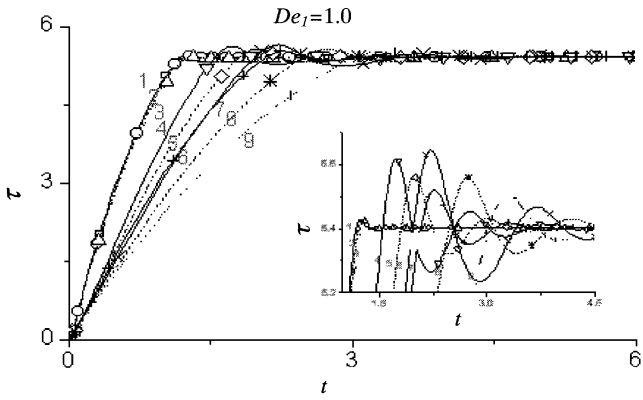


图 4 在稳态剪切初始阶段瞬态剪切应力的模拟结果
—□—1; $De_2=0, H=0$ —○—2; $De_2=0.05, H=0.5$
—△—3; $De_2=0, H=0$ —▽—4; $De_2=0.5, H=0$
—◇—5; $De_2=0.5, H=0.5$ —|—6; $De_2=0.5, H=1.0$
—*—7; $De_2=1.0, H=0$ —*—8; $De_2=1.0, H=0.5$
—|—9; $De_2=1.0, H=1.0$

假设固体壁面吸附-解吸附和熔体内部缠结-解缠速率相同。按照 Mhetar^[3] 壁面滑-粘转换的实验结果, 滑移函数可以写为:

$$\begin{aligned} U/\gamma_0 &= 0, & |\tau| &< \tau_c \\ U/\gamma_0 &= B\tau/|\tau| (|\tau| - \tau_c)^{m_s}, & |\tau| &> \tau_c \end{aligned} \tag{5}$$

其中 τ_c 和 m_s 分别是出现明显 Adhesive 滑移的临界应力和滑移对剪切应力的依赖指数。分别对 De_1 、 De_2 和 H 的不同组合下的情形进行模拟, 结果如图 4 所示。在本体熔体松弛时间 λ_1 一定的情况下, 剪切应力达到稳态的时间和出现振荡的幅度随着界面层松弛过程的不同而有差异。在界面分子链松弛较快时, 剪切应力很快达到平衡。当界面松弛时间较长, 则振荡较大且稳定需要的时间较长。

2.2.2 对鲨鱼皮现象的解释 在毛细管中模处, 界面分子构象处于缠结链团-拉伸链之间的转换。而这种转换导致了熔体内部 Cohesive 滑移面上缠结度的变化。这时, 挤出物表面呈周期性变化, 即鲨鱼皮现象。

方程(4)中, 若把 Cohesive 滑移效果看作界面剪切过程的应力增长和应力松弛之间的转换, 那么界面应变也处于周期性变化当中。为简单起见, 对于稳定的挤出过程, 忽略壁面 Adhesive 滑移, 即 $U=0$ 、 $\chi_1=1$ 和 $\chi_2=1$, 那么它变为方程(6)的形式。

$$\tau + \tau[De_1 H + De_2 + De_1] + De_1 De_2 \ddot{\tau} = \gamma + De_2 \dot{\gamma} \tag{6}$$

可以看出, 方程(6)相当于一个 Maxwell 单元和 Kelvin 单元的串联, 也就是经典的四元模型, 如图 5 所示。忽略高次积分, 方程(6)的应变积分形式为方程(7)。其中, 总应变包含三种变形: 在外力作用下键长键角变化引起的普弹形变($\gamma^{(e)}$); 由于链段本身运动引起的高弹形变($\gamma^{(h)}$)以及大分子链间的粘性流动($\gamma^{(v)}$)。

$$\gamma = \gamma^{(e)} + \gamma^{(h)} + \gamma^{(v)} = \frac{\tau}{G_1} + \frac{\tau}{G_2}(1 - \exp(-t/\lambda_2)) + \frac{\tau}{\eta_1} t \tag{7}$$

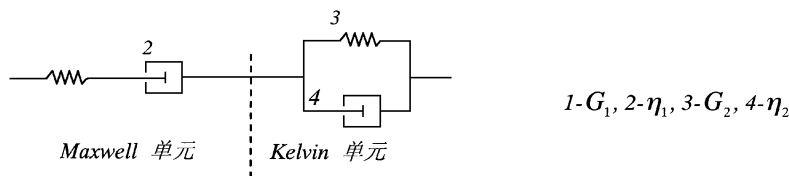


图 5 模型简化后的微元组成示意图

设想界面层处于应力增长阶段的时间(t_g)和松弛间歇阶段的时间(t_r)分别正比于界面分子链松弛时间 λ_2 和本体分子链松弛时间 λ_1 。应用方程(4)模拟鲨鱼皮形状,结果如图 6 所示,其中 D 是挤出物表面直径。图 6 说明熔体内部松弛相同时,随着界面层分子链拉伸或受限松弛时间的增长,不但出口膨胀越大而且表面越粗糙,这说明鲨鱼皮现象很大程度上起源于聚合物分子链构象的变化,与 Barone 等^[12]的分析一致。图 6 预测了在聚合物熔体本体和界面层松弛比确定的情况下,熔体粘度越高越容易出现鲨鱼皮现象,挤出物表面越粗糙。

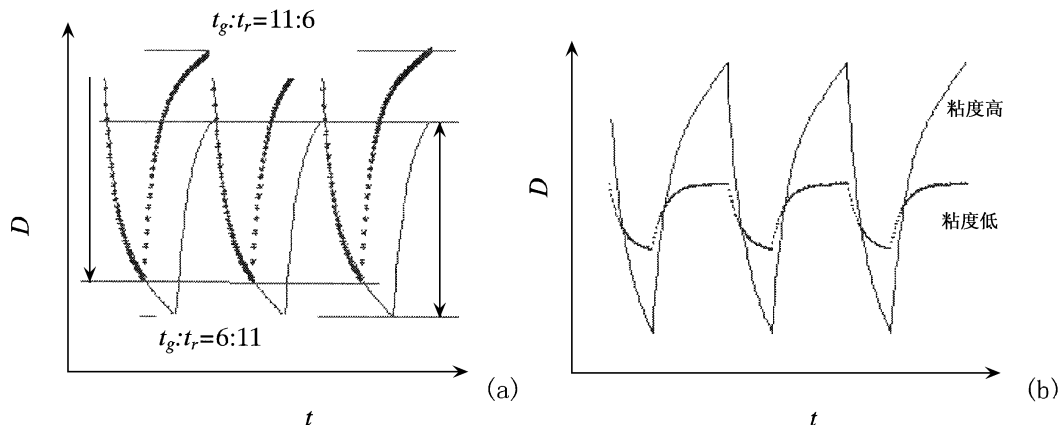


图 6 聚合物应力增长与松弛时间之比(a)和熔体粘度(b)对出口膨胀的影响

2.2.3 对毛细管实验中的滑-粘转换的解释 如果不考虑界面层分子链和内部分子链构象的差异,而且假设只有与界面吸附的分子链才与本体分子链缠结而传递应力(这就是 Joshi 等^[13]的观点),其中界面吸附率为 ϕ 。那么,

$$\tau = \phi \tau_1 \quad (8)$$

如果界面层很薄,Adhesive 滑移只影响吸附率而不直接导致剪切速率的变化,则 $\gamma_1=1$ 而 $\gamma_2=0$,那么

$$\gamma = \gamma_1 \quad (9)$$

$$\tau_1 + \lambda_1 \dot{\tau}_1 = G_1 \lambda_1 \gamma_1 + kT[f_c/g - 1] \quad (10)$$

f_c/g 是单位体积网络生成速率与破毁速率的比值。 k 和 T 分别是 Boltzmann 常数和绝对温度。

方程(8)和(9)与方程(10)联立后就形成 Joshi 等^[13]的模型。该模型不足之处在于:(a)认为剪切速率不是很高时,固体壁面的变形摩擦可以忽略;在发生“塞流”时则以变形摩擦为主,这导致了两种情形下流动规律毫不相关;(b)考虑了两个动态过程,但假设界面分子链解缠前必然与吸附在固体壁面。这种假设只有在忽略壁面未吸附的分子链的力传递时才合理。实际上,界面分子链自

身的缠结以及内部分子链对吸附链的拖动都会影响解吸-一吸附过程,这个过程已经被 Hatzikirizkos 等^[8]和 Yarin 等^[14]在忽略变形摩擦作用的假设下研究过,但文献^[8]和^[14]是完全建立在 Adhesive 滑移机理上的;(c)与传统分子动力学分析^[8,10,15]一样,Joshi 等^[13]也没有意识到界面层分子链和本体分子链构象可能不同,即假设界面分子链与本体分子链的构象是相同的。这些缺陷被 Z-W 模型进行了修正。

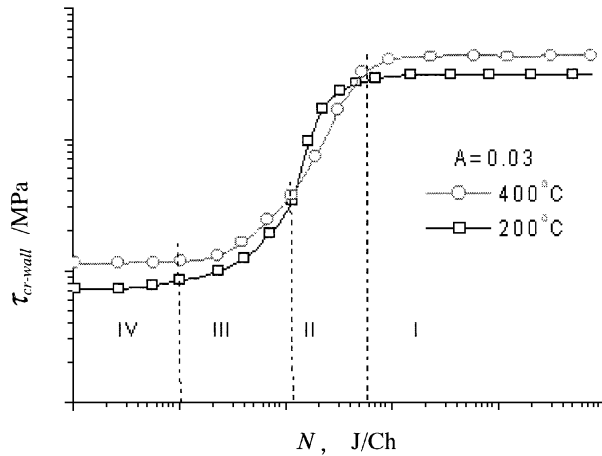


图 7 临界剪切应力对粘接能量和温度的依赖性(Ch 代表聚合物分子链数)

为解释毛细管实验中的滑-粘转换,按照 Joshi 等^[13]的简化方法并结合毛细管内熔体流动的运动方程和动量方程,可以求解的剪切应力是

$$\tau_1 = kT\gamma_e f_c / g \tag{11}$$

这里 γ_e 是有效拉伸应变,等于第一法向应力差与剪切应力比值的一半。若缠结-解缠过程出现不稳定,即 f_c/g 有偏差,那么应力会随着有效应变而增加,且会出现滑-粘转化的滞后现象;若出现“多层”甚至滑移,那么层间缠结动力学的不连续就会引起“多重外振荡环”。实际上,在同一个振荡环内,如果固体壁面吸附率是波动的,则会出现“多重内振荡环”,这除了 Cohesive 滑移外,Adhesive 滑移也是必要的。

用上面的简化模型模拟临界应力随分子链所受平均吸附能量和温度的变化,确实出现了一些与实验定性符合的结果(如图 7 示):(1)高粘接能界面下(I 区),壁面吸附链比较稳定,说明滑移几乎为 Cohesive 的;(2)壁面粘接能较大(II 区)时,Cohesive 滑移仍然很重要,但由于拉伸作用较强,弱吸附在固体壁面的分子链因拉伸解吸略有减少。解吸分子链随着温度升高松弛较快,所以临界剪切应力随温度升高反而减低;(3)在(III)区,滑移也是混合型的,但以 Adhesive 滑移占主导;(4)对于那些弱吸附表面(IV 区),拉伸作用下界面分子链很容易解吸,滑移是 Adhesive 的。随着界面粘接能或者温度降低,临界剪切应力减小。

3 Z-W 模型在聚合物振动剪切流场分析中的应用

3.1 Z-W 模型分析振动剪切流场中聚合物熔体的流变行为

和稳态剪切流场中相似,壁面对聚合物熔体振动剪切流动有影响。实际上,由于壁面的往复运动,界面层更加重要。这时 Z-W 模型可以化简为典型的杜芬方程(Duffing equation)^[16],因此,大振

幅振动流动实验中的许多结果可以解释,详细见文献^[17]。如图 8 给出了应力-应变环随剪切应变幅度的变化。在小振幅振动(如 $\gamma_0=0.5$)中该环是椭圆,但在大振幅振动(如 $\gamma_0=1.5$ 或 5.0)中该环变得不规则了,大环两端有小环。随着 γ_0 增大,这种现象更加明显。

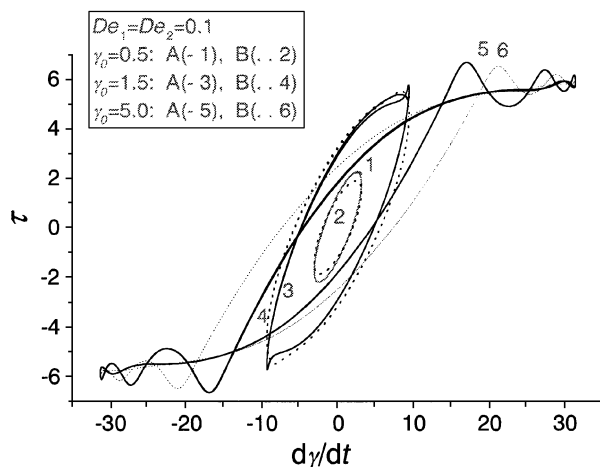


图 8 不同振幅 γ_0 下模拟的应力-应变速率环(图中 De_1 和 De_2 是无量纲松弛时间)

另外研究发现:(1)小应变振幅下振动剪切流变行为是线性的;(2)在大振幅振动流动中应力波是非线性的。随着应变幅值和振动频率的提高,流动行为的非线性程度增大。具体响应类型不仅取决于应变幅值和振动频率,而且还与界面状态密切相关;(3)随着界面层粘弹性和内部熔体粘弹性差异加大,大振幅振动响应非线性程度也增大;(4)聚合物熔体弹性是大振幅振动复杂流变行为出现的必要条件;在高剪切速率下,熔体剪切变稀加剧了流动过程响应的非线性程度。

3.2 振动剪切流动中 Z-W 模型与其他相关理论模型的关系

3.2.1 Z-W 模型与动态结构网络模型的关系 如果忽略界面层而只考虑缠结-解缠的影响,则 Z-W 模型简化为结构网络模型^[17,18]。而后者的前提是聚合物熔体网络结构变形近似为仿射的,也就是在振幅不大的情况下成立;对于振幅很大时必须考虑界面层的影响。这就是为什么结构网络模型对大振幅振动流变行为很多反常现象不能解释的根源(详细分析见文献[17])。

3.2.2 Z-W 模型与 Craham 模型的关系 如果假设壁面滑移是动态的,假设只发生 Adhesive 滑移,即界面层和本体一样,则 Z-W 模型可以简化为 Hatzikirizkos^[8]或等效的 Graham^[19]模型(详细分析见文献[17])。如果按照 Z-W 模型的物理框架,后两者也可以理解为 Adhesive 滑移面变化对流变响应的影响,即把界面层缩小为一个滑移面,在该面同时发生吸附-解吸附和缠结-解缠两个过程。但这种假设只有在界面层非常薄的情况下才成立。

参考文献:

- [1] Koran F, Dealy J M, J Rheol, 1999, 43(5):122.
- [2] Wise G M, Denn M M, Bell A T, J Rheol, 2000, 44(3):549.
- [3] Munstedt H, Schmidt M, Wassner E M, J Rheol, 2000, 44(2):413.
- [4] Legrand F, Piau J M, J Rheol, 1998, 42(6):1389.
- [5] Wang Kejian, Yi Xiao-su, Zhou Chixing, One Rheological Model for Polymer Melt in Shear Flow Considering Wall Slip, Submitted to Polym.

Mater. Sci. Eng., 2002.

- [6] Hatzikiriakos G S, Dealy J M. J Rheol, 1992, 36(5);845.
- [7] Hatzikiriakos S G, Kalogerakis N A. J Rheol, 1995, 39;61.
- [8] Hatzikiriakos S G, Dealy J M, J Rheol, 1991, 35;497.
- [9] Robert L, Vergnes B, Demay Y. J Rheol, 2000, 44(5);1183.
- [10] Venet C. Propriétés et surface de polyéthylène. Ph.D.thesis, Ecole des Mines de Paris, 1996.
- [11] Adrian D W, Giacomini A J. J Eng Mater, Tech. 1994, 116;446.
- [12] Barone J R, Wang S H. J Non-Newtonian Fluid Mech, 2000, 91;31.
- [13] Joshi Y M, Lele A K, Mashelkar R A. J Non-Newtonian Fluid Mech. 2000, 89;303.
- [14] Georgiou C G, Crochet M J. J Rheol, 1994, 38(3);639.
- [15] Husby I W. Trans Soc Rheo, 1996, 10;181.
- [16] Thomson W T. Theory of Vibration with Applications, Inc. Englewood Cliffs, NJ, 1972.
- [17] Wang Kejian, Yi Xiao-su, Zhou Chixing. Application of Z-W Model to Polymer Rheometry under Oscillatory Shear Flow, Submitted to Polym. Mater. Sci. Eng, 2002.
- [18] Jayaseelan R J, Giacomini A J. J. Non-Newtonian Fluid Mech, 1994, 53;99.
- [19] Graham M D. J Rheol, 1995, 39(4);697.

Z-W Rheological Model for Polymer Melt Considering Wall Slip and its Applications

WANG Ke-jian¹, ZHOU Chi-xing²

(1. National Key Laboratory of Advanced Composites, BIAM, P. O. Box 81—3, Beijing, 100095, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, 200240, China)

Abstract: This paper sums the study results on wall slip of polymer melt in shear flow, which leads to the physical meaning of the developed Z-W model. In the model, it was realized that there was interfacial layer at the wall, real wall slip occurred at the wall interface through adsorbing-desorbing; apparent slip occurred in interfacial layer through disentanglement-reentanglement. On the other hand, the interfacial molecules were confined with different dynamics with that of internal melt; there is elastic tension between bulk chains and interfacial ones. Z-W model reduces to one second order differential equation in simple shear flow. This model first quantitatively shows general wall slip contains adhesive slip and cohesive slip as well as elastic deformation slip. The self-oscillation in capillary extrusion was reviewed. It was first time to propose the definitions of multiple internal self-oscillation and multiple external self-oscillation. The simplified Z-W model qualitatively explained such nonlinear flow phenomena as the non-linearity of shear stress, the transient self-oscillation in pressure, the stick-slip transition and sharkskin features in capillary rheometry. The Z-W model was reduced to a *Duffing* equation to show linearity in small amplitude oscillatory shear and complex nonlinearity at large amplitude. The complexity changes with viscoelasticity of polymer melt and vibration amplitude or frequency. The Z-W model also reduces to the published Joshi's model, dynamical network model or the model by Hatzikiriakos and the model by Graham under special conditions. In all, Z-W model was abundant in usage with certain rationality.

Key words: Polymer melt; Wall slip; Self-oscillation; Oscillatory shear; Z-W model