

# 高分子熔体和浓溶液流变性能的研究\*

宋名实\*\*, 杨志洪

〔北京化工大学高分子材料研究所高分子物理力学研究室 北京 100029〕

**摘要:** 基于多重缠结网络结构模型和高分子链上缠结点在流动中可进行动态解缠和再缠结的多重蠕动机理,用统计力学和动力学相结合的方法,分别计算出了缠结链组的末端距分布函数;处于缠结状态下高分子链构象统计分布函数;受力下聚合物熔体粘弹性形变自由能和解除外力下高分子挤出体可回复性粘弹性形变自由能,提出了高分子挤出体可回复形变的粘弹性分子理论。推导出高分子熔体的回忆函数、简单剪切流下的本构方程和物料函数,并采用一种新的方法测定出物料的四种参数:  $\eta_0$ 、 $G_N^0$ 、 $n'$  和  $a_0$ 。对于高分子挤出体,可回复性粘弹性形变由快速弹性形变和慢速粘弹性形变两者组成,当把两种形变量的复合结构参数 - 分子链的反式构象分数引入两种形变自由能表达式后,就从理论上得到了可回复形变量同挤出胀大比间的定量表达式,从而建立起一个具有分子链结构参数的新的挤出胀大比方程,可回复形变量同挤出条件(温度、挤出速率和量以及口模长径比不同的挤出机)和树脂结构特征(分子量及分布)的关系式以及在特殊情形下的简化表达式,并用几种高分子熔融体系的挤出胀大比和可回复性形变量的实验数据对理论进行验证,理论方程同实验数据较好的符合。

**关键词:** 粘弹性分子理论;挤出胀大;聚合物熔体;流变性能;物料函数;可回复性形变

中图分类号: O631.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

## 1 引言

高分子熔体的流变性能中关于挤出胀大的起因和机理,目前有二种不同看法(1)牛顿流体挤出中的小程度胀大,这是因为从测粘流到非测粘流的流场重构所致(2)粘弹流体的胀大则是一种弹性回复<sup>[1]</sup>。

基于 Barus 的剪切回复概念, Lodge 从理论上阐明了一个受剪切的材料在应力瞬间消除后会表现出弹性回复和横向膨胀<sup>[2]</sup>; Graessley、Nakajima 进一步证实了弹性回复在挤出胀大过程中的作用<sup>[3,4]</sup>; Mendelson 则把橡胶弹性理论同挤出胀大联系起来<sup>[5]</sup>; 而 Tanner 提出了一个粘弹性流体的挤出胀大弹性回复模式<sup>[6-8]</sup>, 认为大多数流体的粒子迅速地由充分发展的测粘流状态转变为零应力状态是一个 Debra 数过程, 在这一弹性回复模式之下, Tanner 运用 KBKZ 本构方程推演出了挤出胀大比  $B$  同正应力  $N_1$  和剪应力  $\tau$  比的以下关系式:

$$B = \frac{D_f}{D} = \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{N_1}{\tau} \right)_w^2 \right]^{1/6} \quad (\text{对轴向对称挤出过程})$$

\* 国家自然科学基金资助项目(5947303)。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 1999 - 11 - 29; 修回日期: 2000 - 09 - 04。

$$B = \frac{D_f}{D} = \left[ 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{N_1}{\tau} \right)_w^2 \right]^{1/4} \quad (\text{对平面挤出过程})$$

上两式显然未能给出挤出胀大比同高分子材料起始结构特征间的关系。同类研究在国内亦有报道,如周彦豪的挤出胀大机理的探讨<sup>[9]</sup>,梁基照的聚合物不同口型挤出胀大方程<sup>[10]</sup>和赵良和的混炼胶挤出膨胀行为研究<sup>[11]</sup>等。但当前关于挤出胀大比的粘弹性分子理论,挤出胀大同分子链的结构和构象间的相关性,以及基于高分子链结构的理论所得到的挤出胀大比方程等内容报道很少,因此建立挤出胀大的粘弹性分子理论和基于分子理论来推导出新的挤出胀大比方程仍是一个急需深入研究的重要问题,既有实用价值又有学术意义。

聚合物熔体的挤出胀大应与高分子链在口模中受到的螺杆作用力使其发生构象变化直接相关,由于高聚物的分子量不均一,宏观作用力作用到不同分子量的高分子链上时,会产生不同的受力状态。因而呈现为伸直链、无规线团链、缠结高分子链三种不同力学状态。不同受力作用的高分子链会产生不同程度的弹性回复形变,而只有解缠和取向的高分子链和链段才呈现出可回复性形变和再缠结,故研究的中心应是伸直链的构象和缠结链的解缠和再生。我们基于聚合物熔体中高分子链处于多重缠结和多重蠕动运动状态,从高分子链间多重拓扑作用出发,以聚合物熔体中单个缠结链组、整个大分子链作为独立的形变运动单元,利用随机统计力学和分子动力学相结合的方法,建立了高分子熔体的多体平均场非线性粘弹性分子理论<sup>[12,13]</sup>,推导出了稳态下多种流场下的本构方程和物料函数,实现了对熔体的稳态流变性能的定量表征。后来该理论又被推广到高分子悬浮液体系<sup>[14]</sup>。

本文继续将该理论的应用范围扩展到非稳态瞬流体系中,力图提出一个高分子熔体可回复性形变量的粘弹性分子理论,进而推导出一个新的挤出胀大比的方程及其粘弹性可回复性形变量同挤出条件和树脂起始结构间的相关性。

## 2 高聚物熔体的挤出胀大比和可回复性形变的粘弹性分子理论建立

### 2.1 聚合物熔体瞬间缠结网中多重缠结和多重蠕动的基本物理图像

2.1.1 聚合物熔体的结构模型—瞬间缠结网络 由以下3种结构单元组成(1)不同长度( $r$ )的链段(2)不同尺寸( $\bar{\lambda}$ )大小的缠结链组(3)处于多重缠结状态下具有不同分子量( $M$ )的高分子链。它们具有结构多分散性。图1给出了具有 $N$ 个缠结链组的第 $i$ 条测试链。

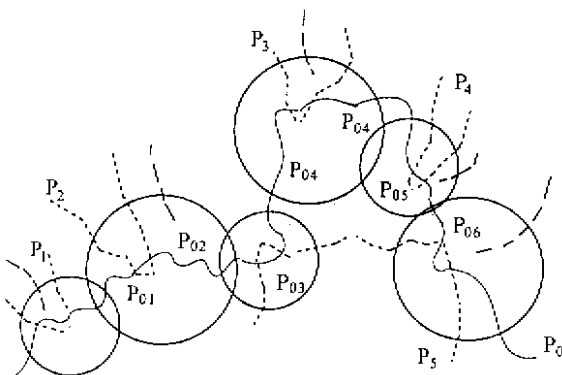


图1 处于缠结状态下的高分子链  
重实线为部分测试高分子链;轻实线为出现在小球中的末端缠结链段;虚线为出现在小球中测试链周围的环境链段。  
Fig. 1 Schematic illustration of a polymer chain at entangled state  
The heavy solid line represents a portion of the testing polymer chain, the light solid line represents tail entangling segments enclosed in the blocks, the dotted line represents the entangling loop segments enclosed in the blocks

2.1.1.1 缠结链组结构模型 大分子测试链上的不同尺寸缠结链组可看为一系列的等价小球,其单个缠结链组模型如图 2 所示。4 个最近邻缠结点处于 A、B、C 和 D 4 个顶点,中心缠结点 P 通过 4 条链段同 4 个顶点构成四面体基元,称为缠结链组。它是瞬间缠结网络的统计单元,并假定每个链段矢量( $r$ )符合 Nagai 分布函数。

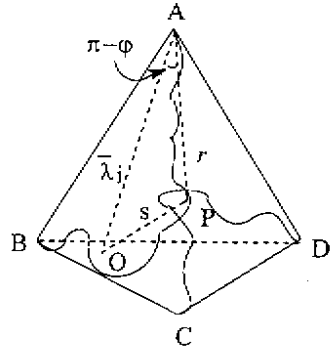


图 2 高分子网中的单位缠结

Fig 2 Model for elementary constituent chain by entanglement in transient network

2.1.1.2 处于缠结状态下高分子链结构模型 将测试链  $P_0$  分为  $N_i$  个球,其它  $N_i$  个高分子链( $P_1, P_2, P_3, \dots, P_{N_i}$ )穿过这些小球同测试链  $P_0$  形成  $N_i$  个缠结链组(环绕和末端缠结链组),该缠结作用降低了链段在缠结限制空间内的运动自由度,小球内也可出现其它高分子链的末端链段,它们能同测试链上缠结链段进行动态可恢复性重组,如图 1 和图 3 所示。

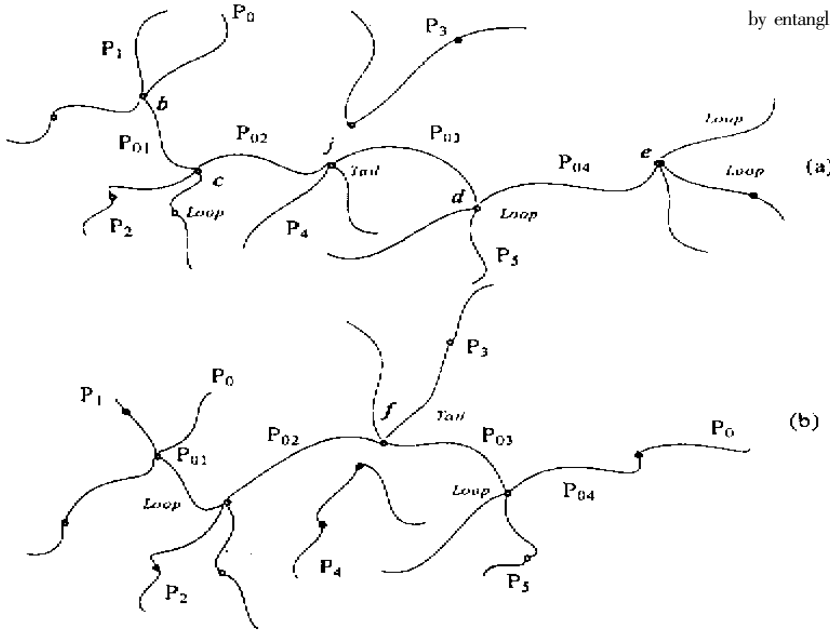


图 3 链扩散的基本步骤 链组模型

- (a) 初始状态 测试高分子链  $P_0$  与周围  $P_4$  链有一缠结 (b) 最终状态 测试高分子链  $P_0$  上解缠后下来的链段在  $c$  和  $d$  之间的区域与周围链  $P_3$  形成了新的缠结点  $f$

Fig 3 Schematic representation of an elementary step of chain diffusion

- (a) Initial situation : the test polymer chain  $P_0$  has an entanglement with surrounding chain  $P_4$  ,
- (b) Final situation : the retire segment of polymer chain  $P_0$  between  $c$  and  $d$  reforms a new entanglement  $f$  with surrounding chain  $P_3$

2.1.1.3 缠结限制空间的平均维数  $a = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{2} \bar{N}_{lm}$ , 为每个高分子链上的环绕链组在环绕缠结限制空间中的平均维数,  $a' = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{3}{2} \bar{N}_{lm}$ , 为每个高分子链上末端链组在末端缠结限制空间中

的平均维数,  $\nu = \sum_{i,j} i \bar{N}_{ij}$ , 为高分子链上缠结链组在总缠结限制空间中的平均维数,  $\bar{N}_{ij}$  为缠结链组在第  $j$  个高分子链上的序列分布函数,  $i$  为单个链组中的缠结维数(或链段数)。

2.1.2 缠结高分子链的动态可恢复性解缠和再缠结的蠕动机理 它由以下 4 个步骤完成: (1) 末端缠结链组通过布朗热涨落运动以速率常数  $u_t$  进行解缠(它等效于  $D-E$  管子模型的末端解缠)(2) 中间环绕缠结链组通过形变和链段间滑移以速率常数  $u_1$  进行解缠(3) 解缠后的高分子链段再同近邻高分子链段以再生速率常数  $u_0$  进行动态再缠结(4) 通过上述 3 步骤的多重动态可恢复性解缠和再缠结作用, 最终实现了高分子整链的质心移动和熔体的流动, 其具体物理图像见图 3, 其相应速率常数可表征为

$$u_t = \frac{1}{\tau_t} = \left( \frac{G_N^0}{\eta_0} \right)^{1/\alpha'}$$

$$u_1 = \frac{1}{\tau_1} = \left( \frac{G_N^0}{\eta_0 r} \right)^{\alpha}$$

$$u = \frac{1}{\tau_{tl}} = \left( \frac{1}{G_N^0 / \eta_0 r} \right)^{1/\alpha'} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_0 r}{G_N^0} \right)^{\alpha} \right]$$

其中,  $\eta_0$  为零剪切速率下的粘度;  $G_N^0$  为缠结模量;  $\dot{\gamma}$  为剪切速率;  $\tau$  为松弛时间;  $u$  平均解缠速率常数。

2.1.3 流动过程中大形变仿射机理<sup>[12]</sup> 缠结链组的变形和处于缠结态下高分子链的质心位移均符合仿射形变, 而链组中的每个链段不符合仿射形变, 它们只能实现缠结点对间的相对位移。

## 2.2 缠结链的构象统计分布函数

2.2.1 缠结链组的末端距分布函数 假定缠结链组内的每个链段矢量( $r$ )符合 Nagai 分布函数<sup>[15]</sup>,

$$W_0(r) = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta_0^2 r^2} \left[ 1 + \delta \left( 5 - \frac{10r^2}{\bar{r}^2 m_0} + \frac{3r^4}{\bar{r}^2 m_0^2} \right) \right] \quad (1)$$

式中,  $\beta_0^2 = \frac{3}{2\bar{r}^2 m_0^2}$ ,  $r$  为链段末端的长度。图 2 中不同尺寸缠结链组的中心缠结点出现在体积元  $\Delta\tau = \Delta X \Delta Y \Delta Z$  中的几率为:

$$\Omega(X, Y, Z) = \sum_{i=1}^4 W_0(X_i, Y_i, Z_i) \quad (2)$$

式中,  $X, Y, Z$  为四面体中心点的坐标;  $X_i, Y_i, Z_i$  为 4 个顶点的坐标。先把  $W_0$  代入(1)式, 再将原点由  $O$  点转换至  $A$  点并换成球坐标, 对  $r$  在整个球壳范围内, 对  $\theta$  在  $[0, 2\pi]$  和对  $\pi - \varphi$  在  $[0, \pi]$  区间上积分, 就得到了落在球壳  $r \rightarrow r + dr$  层间缠结链组的几率:

$$\begin{aligned} W(r, \bar{\lambda}) dr &= \int \Omega(r, \theta, \varphi, \bar{\lambda}) dS \\ &= \int_0^{2\pi} \int_{\pi}^0 \Omega(r, \theta, \varphi, \bar{\lambda}) \bar{\lambda}^2 \sin\varphi d\varphi d\theta dr d\bar{\lambda} \\ &= -2\beta_0^{-2} \pi^{-5} e^{-4\beta_0^2(2\bar{\lambda}^2 + r^2)\bar{\lambda}^2} d\bar{\lambda} \left[ \left( \frac{1}{4\beta_0^2 \bar{\lambda} r} + \frac{5\delta}{\beta_0^2 \bar{\lambda} r} - \frac{20\delta \bar{\lambda}}{\beta_0^2 \bar{r}^2 m_0} - \frac{10\delta r}{\beta_0^2 \bar{r}^2 m_0} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{16\delta \bar{\lambda}^3}{\beta_0^2 \bar{r}^2 m_0^2} + \frac{28\delta \bar{\lambda} r}{\beta_0^2 \bar{r}^2 m_0^2} + \frac{3\delta r^3}{\beta_0^2 \bar{\lambda} \bar{r}^2 m_0^2} - \frac{5\delta}{2\beta_0^4 \bar{\lambda} \bar{r}^2 m_0} + \frac{4\delta \bar{\lambda}}{\beta_0^4 \bar{r}^2 m_0^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{3\delta r}{2\beta_0^4 \bar{\lambda} \bar{r}^2 m_0^2} + \frac{3\delta}{8\beta_0^6 \bar{\lambda} \bar{r}^2 m_0^2} \right) \sinh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r) \right] + \left( \frac{20\delta}{\beta_0^2 \bar{r}^2 m_0} \right) \end{aligned}$$

$$-\left. \frac{32\delta \bar{\lambda}^2}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0} - \frac{12\delta \bar{r}^2}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} - \frac{3\delta}{\beta_0^4 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} \right) \cosh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} \bar{r}) \Big] d r_x d r_y d r_z \quad (3)$$

上式被  $dV = 4\pi r^2 dr$  和归一化因子  $\Omega$  归一化后, 就得到了尺寸为  $(\bar{\lambda})$  的缠结链组的末端距几率密度函数:

$$\begin{aligned} P_{iN} = W(r, \bar{\lambda}) = & -128\beta_r^3 \beta_\lambda^3 \pi^{-2} \exp[-4\beta_0^2(2\bar{\lambda}^2 + r^2)] \bar{\lambda}^2 d\bar{\lambda} \\ & \times [1 + 5\alpha(4 - 10\Phi_r + 1.25\Phi_r^2 - 10\Phi_\lambda + 2.5\Phi_r\Phi_\lambda + 1.25\Phi_\lambda^2)]^{-1} \\ & \times \left[ \left( \frac{1}{4\beta_0^2 \bar{\lambda} r} + \frac{5\delta}{\beta_0^2 \bar{\lambda} r} - \frac{20\delta \bar{\lambda}}{\beta_0^2 \bar{r} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} - \frac{10\delta \bar{r}}{\beta_0^2 \bar{\lambda} \bar{r}^2 \bar{m}_0} + \frac{16\delta \bar{\lambda}^3}{\beta_0^2 \bar{r} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} \right. \right. \\ & + \frac{28\delta \bar{\lambda} r}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} + \frac{3\delta \bar{r}^3}{\beta_0^2 \bar{\lambda} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} + \frac{2.5\delta}{\beta_0^4 \bar{\lambda} \bar{r} \bar{r}^2 \bar{m}_0} + \frac{4\delta \bar{\lambda}}{\beta_0^4 \bar{r} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} \\ & \left. \left. + \frac{1.5\delta \bar{r}}{\beta_0^4 \bar{\lambda} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} + \frac{3\delta}{8\beta_0^6 \bar{\lambda} \bar{r} \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} \right) \sinh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r) \right. \\ & \left. + \left( \frac{20\delta}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} - \frac{32\delta \bar{\lambda}^2}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0} - \frac{12\delta \bar{r}^2}{\beta_0^2 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} - \frac{3\delta}{\beta_0^4 \bar{r}^2 \bar{m}_0^2} \right) \cosh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

根据大形变机理, 将缠结链组的仿射形变关系  $\bar{\lambda}_D = \alpha \bar{\lambda}_0$  引入(3)式, 就得到了处于形变状态下缠结链组的中心缠结点落在  $r \rightarrow r + dr$  球壳中的几率:

$$W^*(r, \alpha \bar{\lambda}) = W(r, \bar{\lambda}) \alpha_X \alpha_Y \alpha_Z dr d\bar{\lambda}_X d\bar{\lambda}_Y d\bar{\lambda}_Z \quad (5)$$

式中,  $\alpha$  是拉伸比,  $\alpha_X$ 、 $\alpha_Y$  和  $\alpha_Z$  为  $\alpha$  在 X、Y 和 Z 方向上的分量。

2.2.2 缠结链的构象统计分布函数<sup>[16]</sup> 根据上述高分子链的多重缠结模型多重蠕动机理, 它们的构象几率分布函数可用统计方法计算得到, 对一个具有  $N_i$  个可恢复性再生缠结点及  $n'$  个配位数的缠结链, 在时间  $(t - t')$  内的构象几率分布函数可表征为:

$$\begin{aligned} P_{iN}(t, R) = & \sum_{m=1}^N \left\{ \frac{m!}{m(m-1)!} \left[ \frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \right]^m \right. \\ & \left. \times \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \right]^m \right\}^{2/2} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

其中,  $P_{iN}(t, R) dR$  为具有  $N$  个链组的第  $i$  个高分子缠结链在时间  $(t - t')$  内其末端距位于  $R \rightarrow R + dR$  球壳内的几率。该分布满足以下归一化条件:

$$\int P_{iN}(t, R) dR = N_{iN} \quad (7)$$

式中,  $N_{iN}$  是具有  $N$  个缠结点的第  $i$  种高分子链的数目。若  $N_{iN}$  与位置无关, 则处于缠结状态下总高分子链数目  $N_T$  和在时间  $(t - t')$  内瞬间网中的总弹性链段数目分别为

$$N_T = \sum_i N_{iN}, \quad \xi_T = \sum_i \sum N_{iN} \xi_i \quad (8)$$

其中,  $\xi_i$  和  $\xi_T$  分别为第  $i$  个高分子链上的弹性有效链段数及单位体积中瞬间网在时间  $(t - t')$  内的总弹性有效链段数,  $\Gamma(n')$  为  $n'$  的 Euler Gamma 函数。式(6)中  $e^{-\alpha(t-t')} P_{in}$  代表一组缠结链

在时间  $(t - t')$  内的破灭几率;  $\frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1}$  代表一组链组在时间  $(t - t')$  内的再生几率;

$\left[ \frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \right]^m$  为一组缠结链组的重组几率,  $(n' - 1)$  为每个高分子链能再缠结

的可能性;  $\left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \right]^m \right\}^{2/2}$ , 它代表缠结链的两个末端链段出现的几率。

当采用  $P_{in} \ll 1$  条件并经求和后, 方程(6)可近似简化为:

$$P_{in}(t, R) = \frac{1}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \quad (9)$$

对处于形变状态下的瞬间缠结网, 应有  $\bar{\lambda}_{ed} = \alpha \bar{\lambda}_{e0}$  关系, 把它引入上式后就得到了处于形变态下高分子链的构象几率分布函数:

$$P_{iN}^*(t, R, \alpha) = \alpha P_{in}(t, R, \alpha) \quad (10)$$

### 2.3 聚合物熔体的粘弹性形变自由能

根据上述几率分布函数和大形变机理, 可按下式计算聚合物熔体的粘弹性形变自由能  $\Delta F$ :

$$\Delta F = -KT \ln \Omega \quad (11)$$

式中,  $\Omega$  为瞬间网中的总构象数;  $T$  为绝对温度;  $K$  为 Boltzmann 常数。

2.3.1 处于缠结状态下的高分子链数 具有  $N_i$  个可恢复性缠结点的第  $i$  种高分子链的数目可表征为:

$$N_{iN} = N_T P_{in}(t, R) = \frac{N_T}{\Gamma(n')} (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} P_{in} \quad (12)$$

2.3.2 聚合物熔体的粘弹性形变自由能 当把缠结链组作为大形变单元, 大分子链作为其质心相对位移的单元, 则聚合物熔体的总构象数为:

$$\Omega = \frac{N_T!}{\prod_i N_{iN}!} \prod_i [P_{iN}^*(t, R)]^{N_{iN}} \quad (13)$$

式中,  $P_{iN}^*(t, R)$  为形变后的高分子链构象分布函数。将式(10)(12)和式(9)代入式(11)中后, 并引用 Stirling 近似, 用积分代替求和后得到:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -kT \sum_i N_{iN} \ln \left[ \frac{P_{iN}^*(t, R)}{P_{in}(t, R)} \right] \\ &= -kTN_T \alpha (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} \int_0^\infty \int_0^\infty W(r, \bar{\lambda}) \ln \frac{W^*(r, \alpha \bar{\lambda})}{W(r, \bar{\lambda})} dr d\bar{\lambda} \end{aligned} \quad (14)$$

式中,  $C = 1/\Gamma(n')$ 。再将式(3)和(5)代入上式, 就得到了形变自由能的一般表达式。为了使理论能同实验进行对比, 我们采用了以下近似, 把式中  $\sinh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r)$  和  $\cosh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r)$  按级数展开, 取前3项, 经积分化简并引入不可压缩弹性网条件, 便得到了以下不可缩高分子熔体的三种粘弹性形变自由能的近似表达式。

2.3.3 外力作用下聚合物熔体的流动粘弹性形变自由能( $\Delta F_f$ )

$$\Delta F_f = N_T \alpha (t - t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} (C_{100} I_1 + C_{020} I_2 + C_{200} I_3 + C_{300} I_4) \quad (15)$$

式中,  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 、 $I_4$ 、 $C_{100}$ 、 $C_{020}$ 、 $C_{200}$ 、 $C_{300}$  分别定义为:

$$I_1 = \alpha_X^2 + \alpha_Y^2 + \alpha_Z^2 - 3 \quad C_{100} = 0.5 KT \xi B_{100}$$

$$I_2 = \ln \left[ \frac{1}{3} (\alpha_X^2 + \alpha_Y^2 + \alpha_Z^2) \right] \quad C_{020} = 0.5 KT \xi B_{020}$$

$$I_3 = (\alpha_X^2 + \alpha_Y^2 + \alpha_Z^2)^2 - 9 \quad C_{200} = 0.5 KT \xi B_{200}$$

$$I_4 = (\alpha_X^2 + \alpha_Y^2 + \alpha_Z^2)^3 - 27 \quad C_{300} = 0.5 KT \xi B_{300}$$

$$B_{100} = \frac{\sqrt{2}}{6} [1 + 5\alpha(4 - 10\Phi_r + 1.25\Phi_r^2 - 10\Phi_\lambda + 2.5\Phi_r\Phi_\lambda + 1.25\Phi_\lambda^2)]^{-1}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left( -1.5\Phi_\lambda - 40\delta\Phi_\lambda - 200\delta^2\Phi_\lambda + 25\delta\Phi_\lambda^2 + \frac{1}{3}500\delta^2\Phi_\lambda^2 + \frac{1}{4}1343\delta\Phi_\lambda\Phi_r \right. \\
& + 0.75\Phi_\lambda\Phi_r + 350\delta^2\Phi_\lambda\Phi_r - \frac{1}{8}15\Phi_r\Phi_\lambda^2 - \frac{1}{4}375\delta\Phi_r\Phi_\lambda^2 - 2750\delta^2\Phi_r\Phi_\lambda^2 \\
& - \frac{1}{8}235\delta\Phi_r^2\Phi_\lambda - \frac{1}{6}4625\delta^2\Phi_\lambda\Phi_r^2 + \frac{1}{8}25\Phi_\lambda^2\Phi_r^2 \\
& \left. + \frac{1}{9}21500\delta^2\Phi_\lambda^2\Phi_r^2 + \frac{1}{9}3275\delta\Phi_\lambda^2\Phi_r^2 \right) \\
B_{020} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ 1 + 5\alpha(4 - 10\Phi_r + 1.25\Phi_r^2 - 10\Phi_\lambda + 2.5\Phi_r\Phi_\lambda + 1.25\Phi_\lambda^2) \right]^{-1} \\
& \times \left( 1 + 20\delta - 10\delta\Phi_\lambda + \frac{1}{3}5\delta\Phi_\lambda^2 - 10\delta\Phi_r + \frac{1}{2}55\delta\Phi_\lambda\Phi_r + 0.75\Phi_\lambda\Phi_r \right. \\
& \left. - \frac{1}{6}95\delta\Phi_r\Phi_\lambda^2 - 1.25\delta\Phi_r^2 - 15\delta\Phi_r^2\Phi_\lambda + \frac{1}{24}175\delta\Phi_r\Phi_\lambda^2 \right) \\
B_{200} &= \frac{\sqrt{2}}{18} \left[ 1 + 5\alpha(4 - 10\Phi_r + 1.25\Phi_r^2 - 10\Phi_\lambda + 2.5\Phi_r\Phi_\lambda + 1.25\Phi_\lambda^2) \right]^{-1} \\
& \times \left( \frac{1}{3}5\delta + \frac{1}{3}100\delta^2\Phi_\lambda^2 - \frac{1}{6}1595\delta\Phi_r\Phi_\lambda^2 - \frac{1}{3}250\delta^2\Phi_r\Phi_\lambda^2 \right. \\
& \left. + \frac{1}{24}175\delta\Phi_\lambda^2\Phi_r^2 + \frac{1}{36}14826\delta^2\Phi_\lambda^2\Phi_r^2 \right) \\
B_{300} &= \frac{\Phi_r^4(1 + 0.26\delta)^{-1}}{1 + \alpha[20 - 10\Phi_r + 1.25\Phi_r^2 + (10\Phi_r - 40)\Phi_\lambda + 12\Phi_\lambda^2]} \\
& \times \{0.5\alpha[1 + \alpha(20 - 80\Phi_\lambda + 64\Phi_\lambda^2)] + 0.5\Phi[(24 + 880\delta)\Phi_\lambda - 2432\delta\Phi_\lambda^2 \\
& + 1536\delta\Phi_\lambda^3] + 0.6\delta\Phi_r^2(12 - 576\Phi_\lambda - 268\Phi_\lambda^2) + 273.5\delta\Phi_\lambda\Phi_r^3\} \\
& \times \frac{2880\Phi_\lambda}{403.4[1 + \alpha(20 - 80\Phi_\lambda + 64\Phi_\lambda^2)]}
\end{aligned}$$

式中,  $\Phi_\lambda = \langle \langle \bar{\lambda}_e^2 / \bar{r}_0^2 \rangle \rangle$ ;  $\Phi_r = \langle \langle \bar{r}_e^2 / \bar{r}_0^2 \rangle \rangle$ ;  $\xi$  是体系中总弹性有效链数;  $\Phi_r$  为前置因子;  $\Phi_\lambda$  为表征缠结相互作用的参数。式(15)表明时间和应变响应两部分是相互独立的。

### 2.3.4 高分子挤出体的可回复性粘弹性形变自由能

2.3.4.1 解除外力作用下高分子挤出体残余粘弹性形变自由能( $\Delta F_0$ ) 当外力解除后,挤出物会产生弹性回复,其可回复形变量和挤出胀大比取决于以下两个因素(1)是在口模出口处伸直链所产生的快速弹性形变量(2)是由于口模内剪切流动下慢速再缠结效应所产生的粘弹性形变量。但这两种效应可用一个统一结构参量( $1-f$ )来表征,它就是挤出物中高分子链的处于反式构象分数( $1-f$ )。

解除外力后的可回复形变量应由原形变量中的( $1-f$ )部分分担,故解除外力后挤出物的残余粘弹性形变自由能  $\Delta F_0$  应为:

$$\begin{aligned}
\Delta F_0 &= N_T \alpha (t - t')^{i-1} e^{-\alpha(t-t')} \left[ (C_{100}I_1 + C_{020}I_2 + C_{200}I_3 + C_{300}I_4) \right. \\
& \left. - (C_{100}I_1^{(1-f)} + C_{200}I_3^{(1-f)} + C_{300}I_4^{(1-f)}) \right] \quad (16)
\end{aligned}$$

式中,带( $1-f$ )指数部分的形变量代表可回复形变量。( $1-f$ )为流动体系中处于反式构象分数的高分子链,即体系中只有由于外力作用下处于取向伸直的高分子链或链段才能产生可回复性形变。

### 2.3.4.2 高分子挤出物可回复性粘弹形变自由能( $\Delta F_0^0$ )

$$\Delta F_0^0 = \Delta F_f - \Delta F_0$$

$$\begin{aligned}
&= N_T \alpha (t-t')^{n'-1} e^{-\alpha(t-t')} \{ C_{100} I_1^{(1-f)} + C_{200} I_3^{(1-f)} + C_{300} I_4^{(1-f)} \} \\
&= G_1^0 I_1^{(1-f)} + G_2^0 I_3^{(1-f)} + G_3^0 I_4^{(1-f)} \quad (17)
\end{aligned}$$

## 2.4 回忆函数 $m(t-t')$

把  $u = (1 + \tau_1) \gamma \tau_t$  代入(15)式,得到:

$$\Delta F_f = W = N_T \alpha (t-t')^{n'-1} e^{-(1+\tau_1)\gamma\tau_t(t-t')} \{ C_{100} I_1 + C_{020} I_2 + C_{200} I_3 + C_{300} I_4 \} \quad (18)$$

式中  $\tau_1$ 、 $\tau_t$  分别为末端松弛时间和环绕松弛时间。

上式表明  $\Delta F_f = W$  是形变时间( $t$ )和形变不变量( $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 和 $I_4$ )的函数。对  $\Delta F_f$  进行全微分得到:

$$d\Delta F = \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_1} \right]_t dI_1 + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_2} \right]_t dI_2 + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_3} \right]_t dI_3 + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_4} \right]_t dI_4 + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial t} \right]_{I_1, I_2, I_3, I_4} dt \quad (19)$$

在给定的形变时间内,则第五项满足  $\left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial t} \right]_{I_1, I_2, I_3, I_4} = 0$ 。于是(19)式就可简化为模量表达式:

$$\begin{aligned}
\alpha(t-t') &= \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_1} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_2} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_3} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_4} \right]_t \\
&= N_T \alpha (t-t')^{n'-1} e^{-(1+\tau_1)\gamma\tau_t(t-t')} \{ C_{100} + C_{020} + C_{200} + C_{300} \} \quad (20)
\end{aligned}$$

根据回忆函数的定义,高分子流体简单剪切流下的物料回忆函数可以表征为:

$$\frac{\partial}{\partial t'} \left\{ \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_1} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_2} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_3} \right]_t + \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial I_4} \right]_t \right\} = \frac{\partial \alpha(t-t')}{\partial t'} = m(t-t') \quad (21)$$

回忆函数可表征为:

$$m(t-t') = G_N \left[ 1 - n' + \frac{1 + \tau_1}{\tau_t} (t-t') \right] (t-t')^{n'-2} e^{-1 + \tau_1/\tau_t(t-t')} \quad (22)$$

式中  $G_N = N_T \alpha (3C_{100} + 2/3C_{020} + 12C_{200} + 18C_{300}) = CG_n^0$ 。

把  $\tau_t = \left( \frac{\eta_0}{G_N^0} \right)^{1/n'}$  和  $\tau_1 = \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right)^a$  代入式(22)中得到:

$$\begin{aligned}
m(t-t') &= G_N \left\{ 1 - n' + \left( \frac{G_N^0}{\eta_0} \right)^{1/n'} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right)^a \right] (t-t') \right\} \\
&\quad \times (t-t')^{n'-2} \exp \left\{ - \left( \frac{G_N^0}{\eta_0} \right)^{1/n'} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right)^a \right] (t-t') \right\} \quad (23)
\end{aligned}$$

式中,  $n' = \frac{3}{2} \sum_{m=1}^{N_{IT}} \frac{N_{lm}}{N_{IT}}$ , 它代表末端缠结链组与不同高分子链上缠结链组再生缠结的反应级数; 从理论上知道它的值为  $0 < n' < 1.5$ 。  $N_{IT}$  为体系内总的末端缠结链组(或缠结点)数;  $N_{lm}$  为体系内的末端缠结链组在第  $m$  个高分子链上的缠结点数;  $a$  代表环绕缠结链组(缠结点)与不同高分子链上缠结链再缠结(再生)的反应级数, 它的值应为  $0 < a < 2$ 。  $\dot{\gamma}$  为剪切形变速率,  $\eta_0$  为零剪切速率下的粘度,  $G_N^0$  为平台模量 ( $G_N^0 = \rho RT/M_e$ )。当  $n' < 1.5$  时则上式就成为阻尼函数, 它满足阻尼函数递减原理。

## 2.5 简单稳态下的剪切流动的本构方程和物料函数

2.5.1 本构方程 对简单不可压缩流体, 它的最一般的本构方程可用如下的  $O-W-F$  形式的方程<sup>[17]</sup>来表示:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon}{2} \right) C_t^{-1}(t') - \frac{\varepsilon}{2} C_t(t') \right] dt' \quad (24)$$



式中  $\varepsilon$  为可调节的微小参数。

当把式(23)代入上式,再结合多种流场下 *Chauchy—Green* 和 *Finger* 张量( $C_t$  和  $C_t^{-1}$ )的具体表达式,便得到了简单剪切流动的本构方程,其它流场下的本构方程在此从略。

2.5.2 物料函数 在稳态的简单剪切流动下,剪切速率  $\dot{\gamma}$  在全部流动历史中  $-\infty < t' < t$  中为一个常数。此时,  $C_t$  和  $C_t^{-1}$  张量<sup>[18]</sup>可表征为以下形式:

$$C_t(t') = \begin{bmatrix} 0 & -\dot{\gamma}(t-t') & 0 \\ -\dot{\gamma}(t-t') & 1 + \dot{\gamma}^2(t-t')^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (25a)$$

$$C_t^{-1}(t') = \begin{bmatrix} 1 + \dot{\gamma}^2(t-t')^2 & \dot{\gamma}(t-t') & 0 \\ \dot{\gamma}(t-t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (25b)$$

把式(23)和(25)代入式(24)后就得到了简单剪切流场下的本构方程( $\tau_{12}$ )和( $\tau_{11} - \tau_{22}$ ),再根据简单剪切流场下第一主应力差系数( $\Psi_1$ )粘度( $\eta$ )的定义,则得到第一主应力差(正应力)和剪切应力: $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 和 $\eta(\dot{\gamma})$ 的表达式:

(1)正应力差系数  $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 和第一主应力差( $N_1$ )

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{\Psi_{10}}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right]^{n'+1}} = \frac{2n' \eta_0^{1+1/n'}}{(G_N^0)^{1/n'} \left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right]^{n'+1}} \quad (26)$$

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 = \frac{2n' \eta_0^{1+1/n'}}{(G_N^0)^{1/n'} \left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right]^{n'+1}} \dot{\gamma}^2 \quad (27)$$

(2)剪切应力

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right]^{n'}} \quad (28)$$

$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right]^{n'}} \dot{\gamma} \quad (29)$$

式中参数  $a$  在此被用来表征两种极限粘度  $\eta_0$  和  $\eta_\infty$  间转变区宽度。这样,该理论所导出的关系式中参数  $n'$ ,  $a$ ,  $\eta_0$  和  $G_N^0$  均具有明确的分子结构物理意义。

2.6 粘弹性参数( $n'$ ,  $a$ ,  $\eta_0$  和  $G_N^0$ )的测定

2.6.1 参数  $n'$  和  $G_N^0$  的测定 以式(26)除式(28)得到:

$$\frac{\eta}{\Psi_1} = \frac{1}{2n'} \left(\frac{G_N^0}{\eta_0}\right)^{1/n'} \left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}\right)^a\right] \quad (30)$$

将上式再同式(28)结合后并对它两边取对数得到:

$$\ln \eta = \frac{n'}{n'+1} \ln \Psi_1 + \frac{n'}{n'+1} \ln \frac{G_N^0}{(2n')^{n'}} \quad (31)$$

表明,以  $\ln \eta$  对  $\ln \Psi_1$  作图应为直线关系。从直线的斜率和截距中可计算得到  $n'$  和  $G_N^0$ 。

2.6.2 参数  $\eta_0$  和  $a$  的确定 式(30)两边取对数后并对  $\dot{\gamma}$  进行微商得到:

$$\frac{d \ln(\eta/\Psi_0)}{d \ln \dot{r}} \frac{\eta}{\Psi_1} = \dot{r}^a \frac{a}{2n'} \left( \frac{\eta_0}{G_N^0} \right)^{a-1/n'} \quad (32)$$

再对上式两边取对数得到：

$$\ln \left\{ \frac{d \ln(\eta/\Psi_1)}{d \ln \dot{r}} \frac{\eta}{\Psi_1} \right\} = a \ln \dot{r} + \ln \frac{a}{2n'} + \left( a - \frac{1}{n'} \right) \ln \eta_0 - \left( a - \frac{1}{n'} \right) \ln G_N^0 \quad (33)$$

式(33)表明,当以  $\ln \left\{ \frac{d \ln(\eta/\Psi_1)}{d \ln \dot{r}} \frac{\eta}{\Psi_1} \right\}$  对  $\ln \dot{r}$  作图应为直线关系,故可以直线的斜率和截距得到  $a$  和  $\eta_0$  两参数值,用以上两种方法分别测定了各试样的4个参数  $n'$ 、 $a$ 、 $\eta_0$  和  $G_N^0$ 。

2.7 拉伸时可回复形变量同挤出胀大比、起始拉伸比及高分子链反式构象分数(1-f)间关系

2.7.1 弹性可回复形变量  $S_R$  因为式(17)中  $\Delta F_0^0$  具有全微分的性质,故有：

$$d\Delta F_0^0 = \frac{\partial \Delta F_0^0}{\partial G_1^0} dG_1^0 + \frac{\partial \Delta F_0^0}{\partial G_2^0} dG_2^0 + \frac{\partial \Delta F_0^0}{\partial G_3^0} dG_3^0 \quad (34)$$

$$S_R = \frac{\partial \Delta F}{\partial G_{1,2,3}} = I_1^{(1-f)} + I_3^{(1-f)} + I_4^{(1-f)} \quad (35)$$

2.7.2 高分子挤出体的挤出胀大比方程 引入单向拉伸( $\alpha_X = \alpha$ ,  $\alpha_Y = \alpha_Z = 1/\sqrt{\alpha}$ )和  $B = \alpha$  ( $B$  定义为直径  $D$  的伸长比)的关系,则有：

$$I_1 = \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 = B^2 + \frac{2}{B} - 3 \quad (36)$$

$$I_3 = \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} \right)^2 - 9 = \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^2 - 9 \quad (37)$$

$$I_4 = \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} \right)^3 - 27 = \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^3 - 27 \quad (38)$$

将式(36)、(37)和(38)代入式(35),就得到了  $S_R$ 、 $B$ 、 $(1-f)$  之间的关系式：

$$S_R = \left[ \left( B^2 + \frac{2}{B} \right) - 3 \right]^{(1-f)} + \left[ \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^2 - 9 \right]^{(1-f)} + \left[ \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^3 - 27 \right]^{(1-f)} \quad (39)$$

由于各种高聚物的不同分子结构和构象分数以及它们对  $S_R$  值的贡献大小不同,当(14)式中  $\sinh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r)$  和  $\cosh(8\beta_0^2 \bar{\lambda} r)$  按级数展开取前两项时,式(39)就简化为下式：

$$S_R = \left[ \left( B + \frac{2}{B} \right) - 3 \right]^{(1-f)} + \left[ \left( B + \frac{2}{B} \right)^2 - 9 \right]^{(1-f)} \quad (40)$$

2.8 剪切时可回复形变量同成型加工条件及粘弹性参数( $n'$ 、 $a$ 、 $\eta_0$  和  $G_N^0$ )间的关系

2.8.1  $S_R$  同剪切速率( $\dot{r}$ )  $S_R$  也可称为可回复剪切应变,定义为壁面第一法向应力差( $N_1$ )与二倍壁面剪切应力( $2\tau_{12}$ )之比,即  $S_R = N_1/2\tau_{12}$ 。

剪切流动同拉伸形变不同,除式(27)和(29)中粘弹性形变参量  $\eta_0$ 、 $G_N^0$  和  $\eta_0 \dot{r}/G_N^0$  等的指数项同可回复性形变量中的  $(1-f)$  部分有关外,而其缠结链组的再生反应级数  $n'$  和  $a$  亦对可回复性形变中的  $(1-f)$  有依赖性,故必须将上两式中粘弹性参量的指数项和再生缠结反应级数分别乘以  $(1-f)$  后才能使  $N_1$  和  $2\tau_{12}$  式转换为可回复形变量表达式。即把式中  $n'$ 、 $a$ 、 $1/n'$ 、 $1$ 、 $(1+1/n')$  和  $(n'+1)$  等量换成  $n'(1-f)$ 、 $a(1-f)$ 、 $(1/n')(1-f)$ 、 $(1-f)$ 、 $(1+1/n')(1-f)$  和  $(n'+1)(1-f)$  量,然后再从  $S_R$  的定义式可得到：

$$S_R = \left( \frac{N_1}{2\tau_{12}} \right)_0^{\dot{r}} = \left( \frac{N_1}{2\tau_{12}} \right)_i^{\dot{r}} + \left( \frac{N_1}{2\tau_{12}} \right)_{i=0}^{\dot{r}} \quad (41)$$

式(41)中第一项为快速可回复粘弹性形变量,第二项为慢速再生缠结可回复粘弹性形变量。

因为  $\dot{\gamma}$  为标量,其第二项值即为外推至  $\dot{\gamma} = 0$  时的极限值,它代表了高分子挤出物熔体在确定温度下处于完全松弛状态时的形变标量值,所以只要温度和聚合物体系确定,即为常数,设为符号  $A$ 。那么:

$$S_R = \frac{2n'(1-f)\eta_0^{(1+1/n')(1-f)}\dot{\gamma}^2}{2G_N^0 \frac{1}{n'(1-f)} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right)^{\alpha(1-f)} \right]^{(n'+1)(1-f)}} \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right)^{\alpha(1-f)} \right]^{n(1-f)}} + A \quad (42)$$

当  $\left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0} \right) > 1$  和  $\alpha(1-f)^2 \ll 1$ , 则上式可近似简化为:

$$S_R = n'(1-f) \left( \frac{\eta_0}{G_N^0} \right)^{\frac{1}{n}(1-f)} \dot{\gamma} + A \quad (43)$$

2.8.2  $S_R$  同韦森伯格数 ( $W_e$ ) 根据  $W_e$  的定义式:  $W_e = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{G_N^0}$  代入式(43)则得到:

$$S_R = n'(1-f)\eta_0^{\frac{1}{n}(1-f)-1} G_N^0 \dot{\gamma} W_e + B \quad (44)$$

式中,  $W_e$  仍为标量,  $B$  为外推至  $W_e = 0$  时的极限值,它只与聚合体系和成型加工温度有关,为常数。

2.8.3  $S_R$  同挤出机口模长径比 ( $L/D$ ) 因为  $W_e = \frac{t \langle \dot{\gamma} \rangle}{D} = \frac{L^{[19]}}{D}$ ,  $t$  为时间,而高分子熔体

从毛细管内流出口模至毛细管外时,其中流动速度  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  为矢量,而  $L/D$  值亦为向量。也就是说,假定高分子熔体在管内的流动速度  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  方向为正时,取向的高分子链流出口模后必然以  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  的负方向卷曲回缩,即对挤出胀大做出贡献的这部分高分子链在口模之外的流动速度方向相对为负。

根据  $W_e$  与  $L/D$  的关系,则:

$$S_R = -n'(1-f)\eta_0^{\frac{1}{n}(1-f)-1} G_N^0 \dot{\gamma} \frac{L}{D} + C \quad (45)$$

式(45)中  $C$  为外推至  $L/D = 0$  的极限值,对具体的聚合物体系,温度一定时为常数。

2.9 可回复形变量同树脂起始结构 ( $M_c$ 、 $M_n$  和  $1-f$ ) 和成型条件 ( $\dot{\gamma}$ 、 $T$ 、 $L/D$ ) 间的相关性

根据本系列工作中的前报<sup>[20]</sup>所得到的结果,  $a$  和  $n'$  同起始结构有以下关系:

$$a = 4M_c(M_n - 2M_c) \quad (46)$$

$$n' = 3M_c/M_n \quad (47)$$

各式中  $M_c$  为 2 倍缠结点间的平均分子量,  $M_n$  为树脂的数均分子量。

2.9.1  $S_R$  同 ( $M_c$ 、 $M_n$  和  $1-f$ ) 和剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 间的关系 当把(47)代入式(43)就可得以下  $S_R$  同 ( $M_c$ 、 $M_n$  和  $1-f$ ) 以及  $\dot{\gamma}$  间的关系式:

$$S_R = \frac{3M_c}{M_n} (1-f) \left( \frac{\eta_0}{G_N^0} \right)^{\frac{3M_c}{M_n}(1-f)} \dot{\gamma} + A \quad (48)$$

2.9.2  $S_R$  同 ( $M_c$ 、 $M_n$  和  $1-f$ ) 和韦森伯格数 ( $W_e$ ) 间的关系 同样,当把式(47)代入式(44)就可得到以下  $S_R$  同 ( $M_c$ 、 $M_n$  和  $1-f$ ) 和  $W_e$  间的关系式:

$$S_R = \frac{3M_c}{M_n} (1-f) \eta_0^{\frac{3M_c}{M_n}(1-f)-1} G_N^0 \dot{\gamma} W_e + B \quad (49)$$

2.9.3  $S_R$  同  $(Mc, Mn \text{ 和 } (1-f))$  和口模长径比  $(L/D)$  间的关系 当把式(47)代入式(45)中就可以得到以下  $S_R$  同  $(Mc, Mn \text{ 和 } (1-f))$  和  $L/D$  间的关系式:

$$S_R = \frac{3Mc}{Mn} (1-f) \eta_0 \frac{3Mc}{Mn} (1-f)^{-1} G_N^0 \left(1 - \frac{3Mc}{Mn} (1-f)\right) \frac{L}{D} + C \quad (50)$$

2.9.4  $S_R$ 、 $(Me, Mn \text{ 和 } (1-f))$  与  $(\dot{\gamma}, L/D \text{ 和 } We)$  关于温度的关系 根据本系列工作中所得到的  $G_N^0$  与  $\eta_0$  对分子量的关系式<sup>[20, 21]</sup>, 对单分散试样可写成为:

$$G_N^0 = -g_N \rho RT / Me \quad (51)$$

$$\eta_0 = Ke^{-\frac{\Delta E}{hT}} \left(\frac{1}{2Me}\right)^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}-1}} Mn^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}}} \quad (52)$$

式中,  $g_N \approx 1$  为常数;  $\rho$  为树脂的密度;  $K$  为常数;  $\Delta E$  为活化能。

当把式(51)和式(52)代入式(48)、(49)和(50)就可得到  $S_R$  同  $(Me, Mn \text{ 和 } (1-f))$  和  $(\dot{\gamma}, L/D \text{ 和 } We)$  中温度间的关系式。它们可分别表示为:

$$S_R = -\frac{3Me}{Mn} (1-f) \left\{ \frac{Me}{g_N \rho RT} Ke^{-\frac{\Delta E}{hT}} \left(\frac{1}{2Me}\right)^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}-1}} Mn^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}}} \right\} \frac{Mn}{3Me} (1-f) \dot{\gamma} + A \quad (53)$$

$$S_R = \frac{3Me}{Mn} (1-f) \left\{ Ke^{-\frac{\Delta E}{hT}} \left(\frac{1}{2Me}\right)^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}-1}} Mn^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}}} \right\} \frac{Mn}{3Me} (1-f)^{-1} \times \left( -\frac{g_N \rho RT}{Me} \right)^{1-\frac{Mn}{3Me} (1-f)} We + B \quad (54)$$

$$S_R = -\frac{3Me}{Mn} (1-f) \left\{ Ke^{-\frac{\Delta E}{hT}} \left(\frac{1}{2Me}\right)^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}-1}} Mn^{3+\sqrt{\frac{2Me}{Mn}}} \right\} \frac{3Me}{Mn} (1-f)^{-1} \times \left( -\frac{g_N \rho RT}{Me} \right)^{1-\frac{3Me}{Mn} (1-f)} \frac{L}{D} + C \quad (55)$$

式中  $Me$  为缠结点间的平均分子量。

### 3 理论验证

#### 3.1 实验结果

我们分别研究和收集了多种高聚物熔体在不同温度下剪切粘度、第一法向应力差对切变速率的依赖性的实验数据, 以及可回复形变量对挤出胀大比的依赖性的实验数据; 可回复形变量、韦森伯格数对剪切速率、剪切应力及口模长径比的依赖性的实验数据。实验方法可参阅文献[22~25], 用它们分别对理论进行验证。

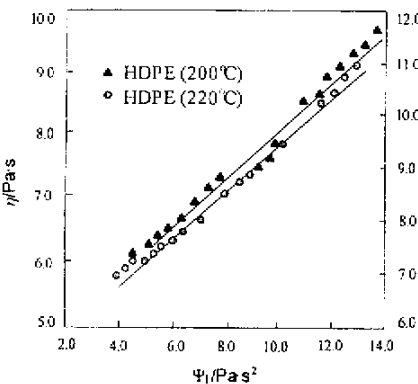


图4 HDPE熔体的  $\eta_0$  同  $\Psi_1$  间的相关性

Fig. 4 Dependence of  $\eta_0$  on  $\Psi_1$  for HDPE melts

#### 3.2 理论同实验对比

3.2.1 剪切下各种物料函数间的相关性 同种高密度聚乙烯(HDPE)熔体在二种不同温度下的剪切粘度、第一法向应力差系数等对剪切速率依赖性的实验数据分别给在图4、5中。

3.2.1.1 剪切粘度  $\eta(\dot{\gamma})$  同第一法向应力差系数  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  的相关性 式(32)表明  $\ln \eta(\dot{\gamma})$  同  $\ln \Psi_1(\dot{\gamma})$  间存在

线性关系,对稳态剪切流动可用式(31)处理 HDPE 的实验数据。实验结果表明,当以  $\ln \gamma(\dot{\gamma})$  对  $\ln \Psi_1(\dot{\gamma})$  作图就得到了图 4 中的两条预期直线,并从直线的斜率和截距分别得到试样的  $n'$  和  $G_N^0$  参数值。

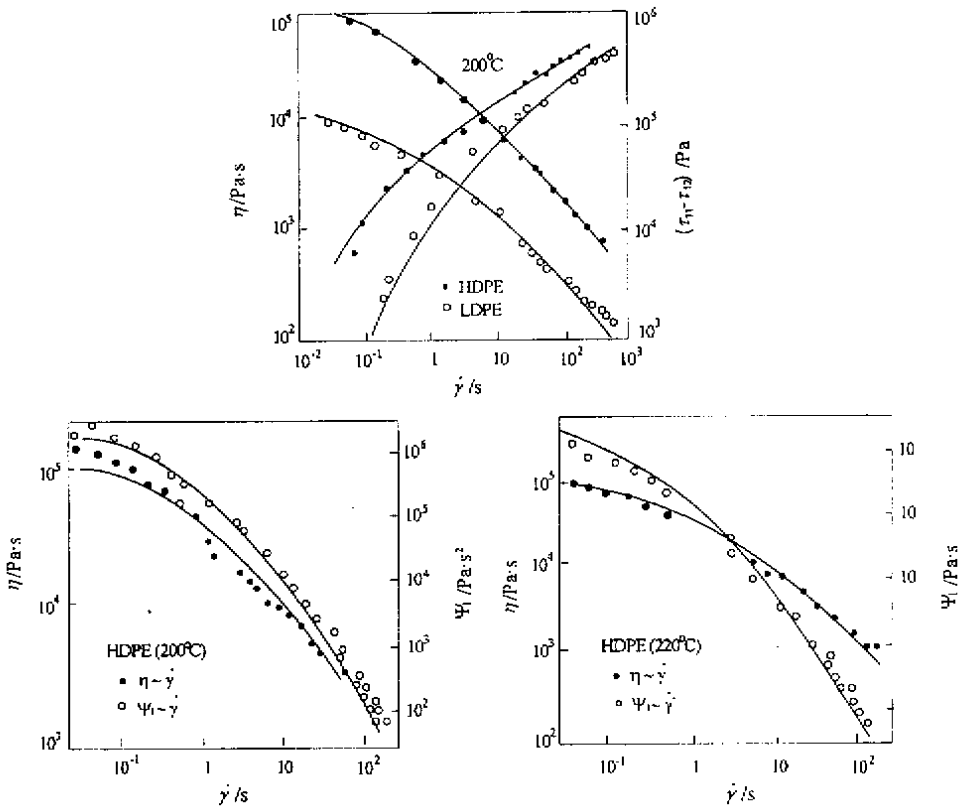


图 5 HDPE 熔体的  $\eta$ 、 $\Psi_1$  和  $\tau_{11} - \tau_{22}$  的理论曲线(式(26)-(27))同实验的对比

Fig. 5 Comparison of the predicted value of  $\eta$ ,  $\Psi_1$ ,  $\tau_{11} - \tau_{22}$  with experimental data for HDPE melts

3.2.1.2 粘度  $\eta(\dot{\gamma})$  第一法向应力差  $(\tau_{11} - \tau_{22})$  和其系数  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  对剪切速率  $\dot{\gamma}$  的依赖性 首先采用 2.6.2 节的方法,从各试样的  $\ln(\eta/\Psi_1)$  对  $\ln \dot{\gamma}$  的实验曲线用“黄金切割法”求各点的微商,即  $\frac{d \ln(\eta/\Psi_1)}{d \ln \dot{\gamma}}$  值,然后按式(33)以各点的  $\frac{d \ln(\eta/\Psi_1)}{d \ln \dot{\gamma}}$  对  $\ln \dot{\gamma}$  作图,得到了一系列直线,再从直线的斜率和截距分别得到试样参数  $a$  和  $\eta_0$ ,结果列于表 1。

表 1 不同温度下 HDPE 熔体的分子参数值(式(30)-(33))

Table 1 The values of molecular parameter fir HDPE melts at different temperature

Polymer	Temperature	$\eta_0/Pa.s$	$G_N^0/Pa$	$a$	$n'$
HDPE	200°C	$11.63 \times 10^4$	$16.97 \times 10^3$	0.8429	0.8439
	220°C	$12.00 \times 10^4$	$17.00 \times 10^3$	0.8891	0.8100

对给定试样当有了参数  $\eta_0$ 、 $G_N^0$ 、 $n'$  和  $a$  的确定值后,就可以按式(28)、(26)和式(27)分别计算出各种剪切速率下的  $\eta(\dot{\gamma})$ 、 $\tau_{11} - \tau_{22}$  和  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  等理论曲线,并分别同相应的实验点进

行对比,理论曲线和实验点均分别给在图 5 a、b 和 c 中。结果表明,它们在很宽的速率范围内均能同实验点符合很好。

### 3.2.2 可回复形变量同挤出胀大比相关性的理论同实验对比

#### 3.2.2.1 $(1-f)$ 参数的确定 式(39)可改写为下式:

$$S_R = \left[ \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^3 - 3^3 \right]^{(1-f)} \left\{ 1 + \left[ \frac{(B^2 + 2/B)^2 - 3^2}{(B^2 + 2/B)^3 - 3^3} \right]^{(1-f)} + \left[ \frac{(B^2 + 2/B) - 3}{(B^2 + 2/B)^3 - 3^3} \right]^{(1-f)} \right\}$$

因为  $B > 1$ ,故有  $[(B^2 + 2/B)^3 - 3^3] > [(B^2 + 2/B)^2 - 3^2] > [(B^2 + 2/B) - 3]$  关系,将此关系引入上式近似得到:

$$S_R = \left[ \left( B^2 + \frac{2}{B} \right)^3 - 3^3 \right]^{(1-f)} = D^{1-f} \quad (56)$$

然后以  $\ln S_R$  对  $\ln D$  作图,可得到近似直线关系图,从直线的斜率可以得到各个试样的  $(1-f)$  近似值,参数  $f$  值的确定与各试样所采用的  $S_R$  的表达式相关,因式(39)中三项对  $S_R$  的分担值常因所选用的高聚物品种和挤出胀大比值不同而各不相同,故此方法只能对  $(1-f)$  参数做近似估计,确定其区间范围,然后按式(39)以计算迭代法逐步搜寻其理论线与实验点相符合的最佳值,其具体值分别在各图中给出。

3.2.2.2 可回复形变量( $S_R$ )同挤出胀大比( $B$ )和  $(1-f)$ 间的相关性 我们用式(40)和(39)处理了 Pena、Valchopouies、Graessley 和 Tanne 等人对不同温度、不同样品的聚合物熔体体系的  $S_R$  与  $B$  的实验数据,以及二种温度下 HDPE 的实验数据<sup>[6,23-25]</sup>。将所确定的  $(1-f)$  值和  $B$  的实验值分别代入式(39)或式(40),计算出各试样的  $S_R$  理论值,再以  $B$  对  $S_R$  作图,就得到了一系列的理论预期曲线,然后同实验值进行对比。由于篇幅所限,只列出部分代表图形。

文献数据的对比结果分别在图 6 中给出。不同  $L/D$  值和不同温度下实验数据的对比结果分别在图 7 中给出。

3.2.2.3  $S_R$  对剪切速率  $\dot{\gamma}$  的依赖性 从式(43)可以看出,  $S_R$  与  $\dot{\gamma}$  可成线性关系,并且随  $\dot{\gamma}$  的增大,  $S_R$  递增。式中的  $\eta_0$ 、 $G_N^0$ 、 $n'$ 、 $a$ 、 $f$  五个参数值均已分别确定出,将其值代入即可得到随  $\dot{\gamma}$  变化的一系列  $S_R$  的理论值,数据的对比结果分别在图 8 给出,直线的截距与  $f$  和  $A$  的具体值给在图中。

3.2.2.4  $S_R$  对韦森伯格数( $We$ )的依赖性 根据式(44)中所给出的  $S_R$  与  $We$  成线性关系,分别处理不同  $L/D$  值,200 和 220°C 下的 HDPE 熔体的实验数据,得到多组  $S_R$  的理论值,将其与实验值对比,所得结果分别在图 9 中给出,式(44)中  $B$  值与参数  $f$  与  $B$  的具体值分别标明于各图中。

3.2.2.5  $S_R$  对口模长径比( $L/D$ )的依赖性 式(45)表明  $S_R$  与  $(L/D)$  也成线性关系,在恒定剪切速率下,  $S_R$  随  $L/D$  的增大而减小。对应各不同剪切速率,用 HDPE 熔体在不同温度下  $S_R$  与  $(L/D)$  的实验与理论数据作图,其  $f$  和  $C$  参数值在图 10 中分别标明。

3.2.2 参变量  $A$ 、 $B$ 、 $C$  同  $L/D$ 、 $\dot{\gamma}$  间的关系  $A$ 、 $B$ 、 $C$  量对  $L/D$ 、 $\dot{\gamma}$  的作图分别给出在图 11 中。

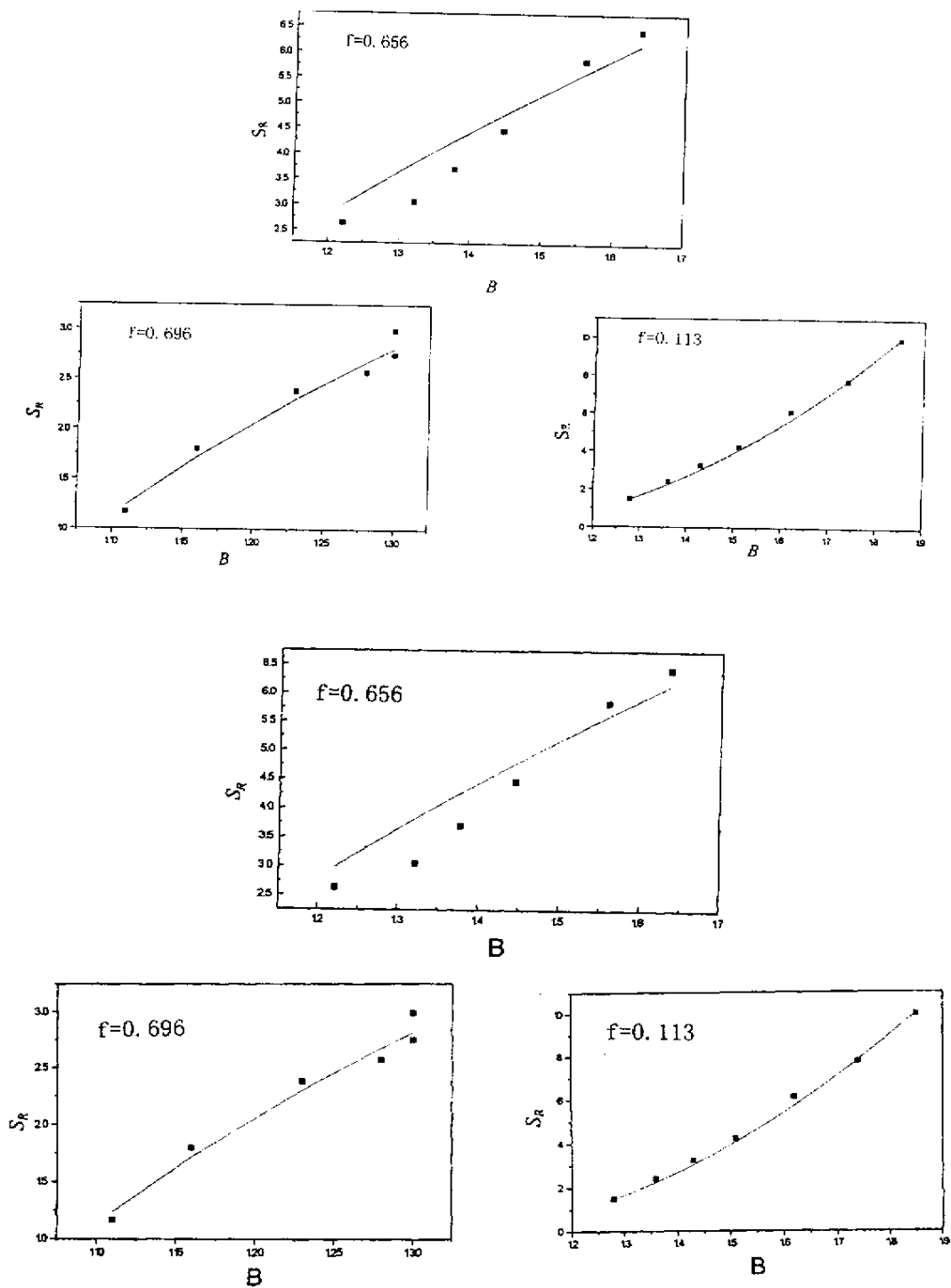
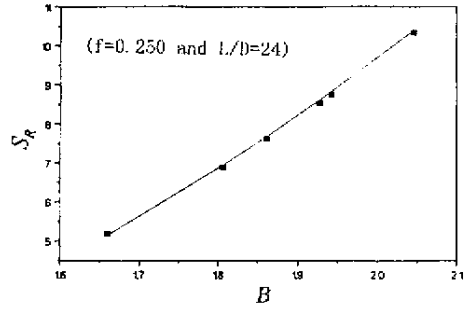
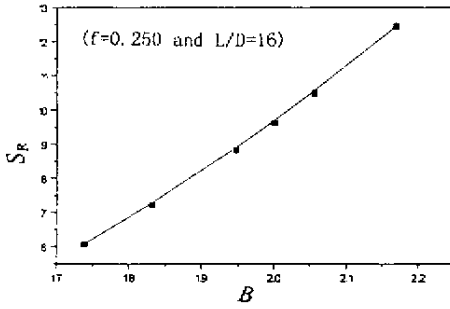
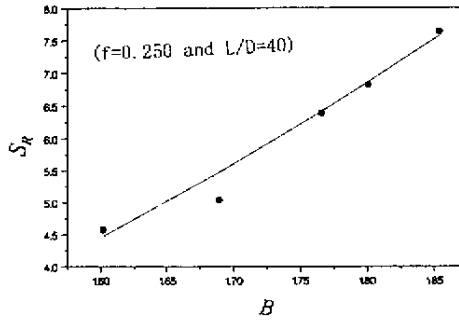


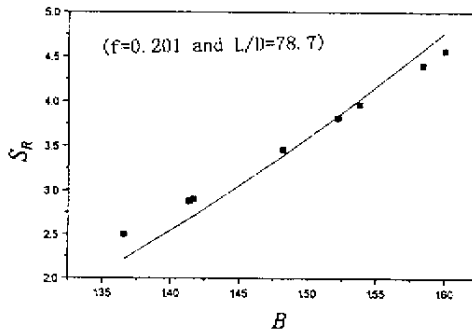
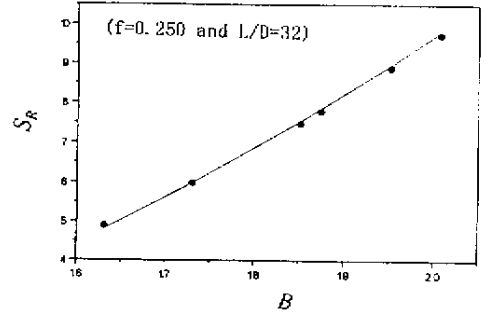
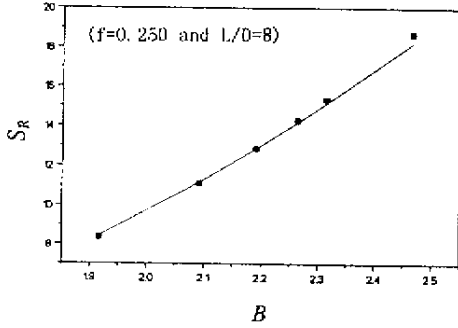
图 6  $B$  对  $S_R$  理论曲线与文献 23 实验数据的对比

Fig. 6 Comparison of theoretical curve with experimental data for  $B$  to  $S_R$

## (1) 200°C HDPE

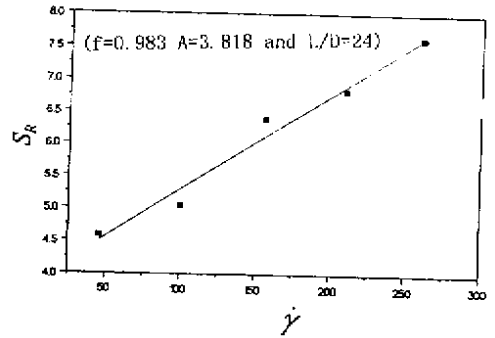
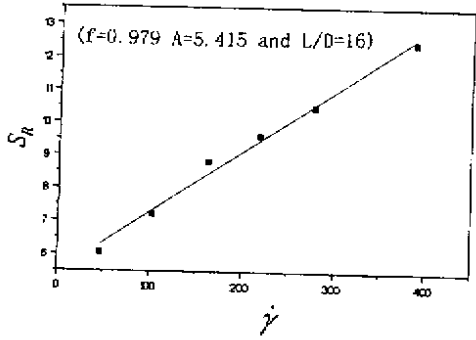
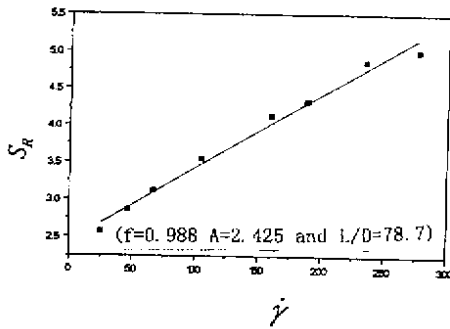


## (2) 220°C HDPE

图7 不同温度下 HDPE 熔体的  $B$  对  $S_R$  依赖性Fig. 7 Dependence of  $B$  on  $S_R$  for melts of HDPE at different temperatures



(1) 200°C HDPE



(2) 220°C HDPE

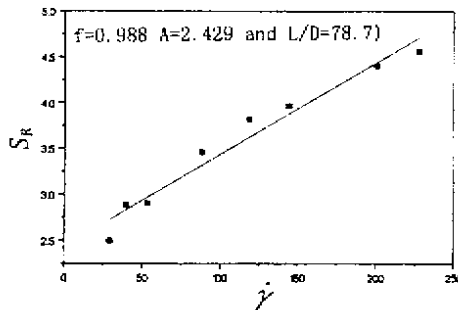
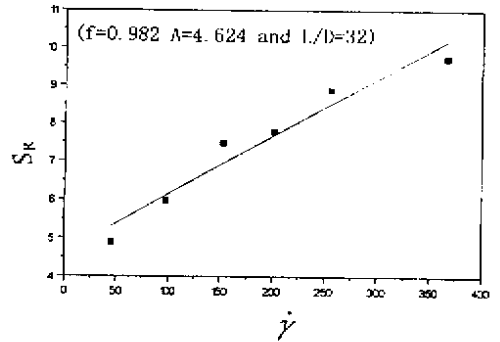
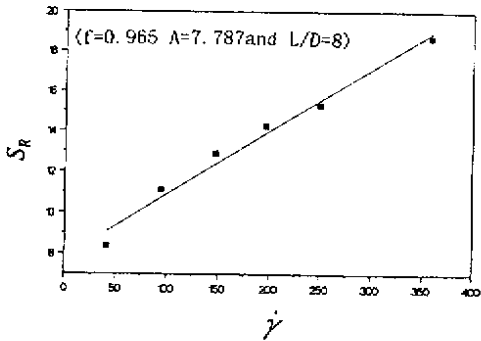
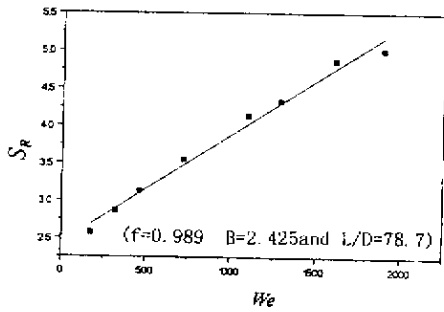
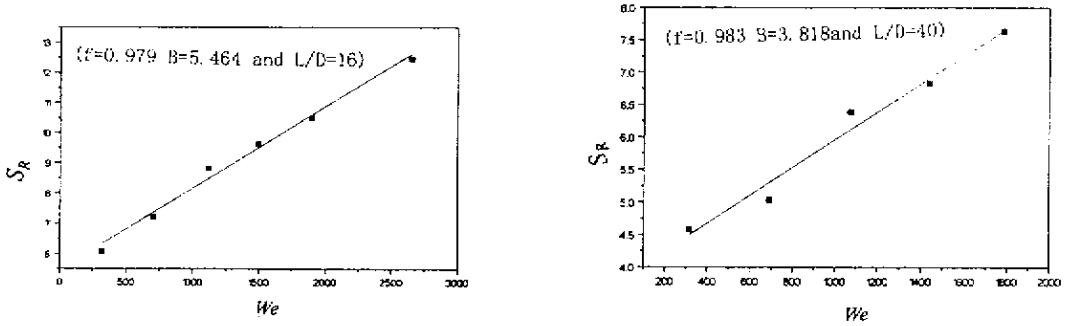


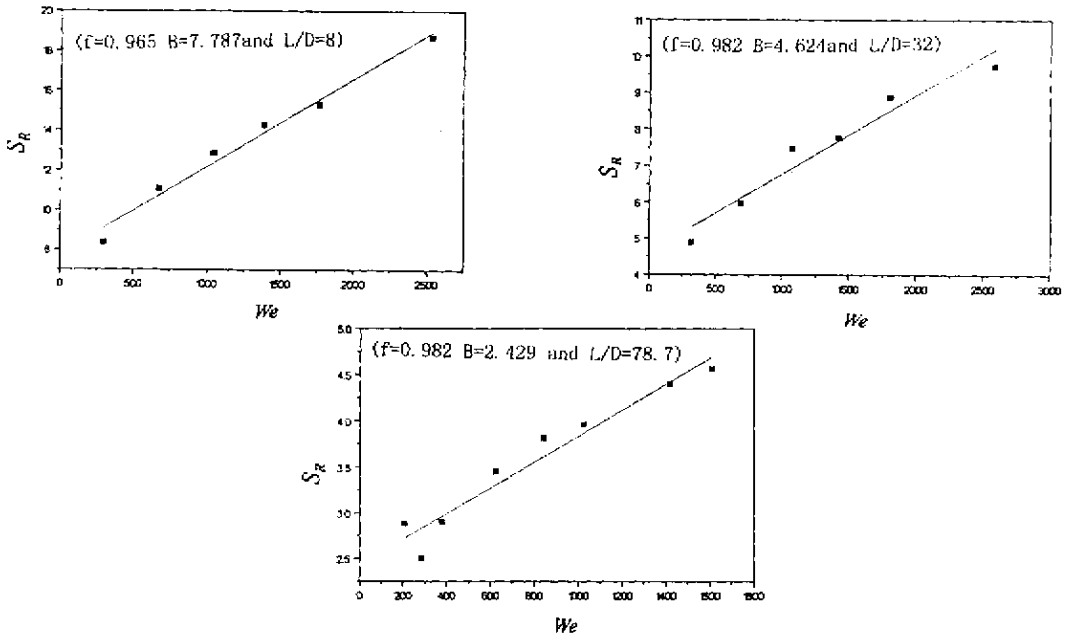
图 8 不同温度下 HDPE 熔体的  $\dot{\gamma}$  对  $S_R$  依赖性

Fig. 8 Dependence of  $\dot{\gamma}$  on  $S_R$  for HDPE melts at different temperatures

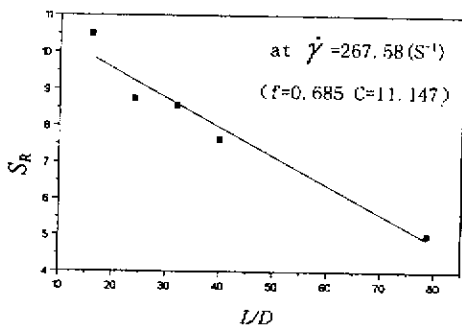
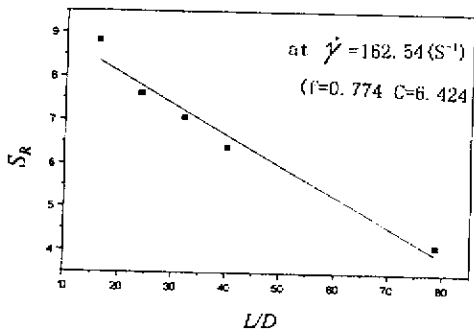
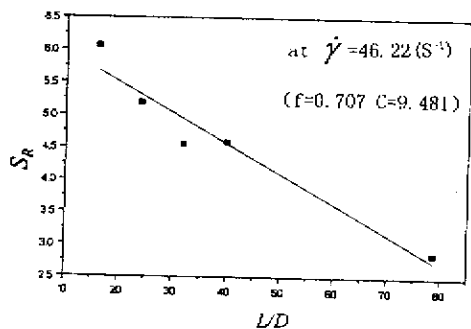
## (1) 200°C HDPE



## (2) 220°C HDPE

图9 不同温度下 HDPE 熔体的  $We$  对  $S_R$  依赖性Fig. 9 Dependence of  $We$  on  $S_R$  for HDPE melts at different temperatures

(1) 200°C HDPE



(2) 220°C HDPE

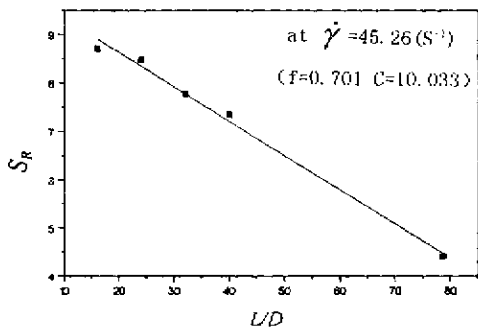
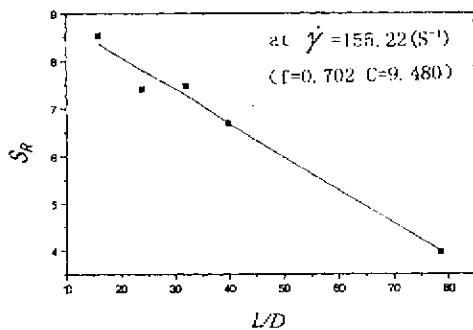
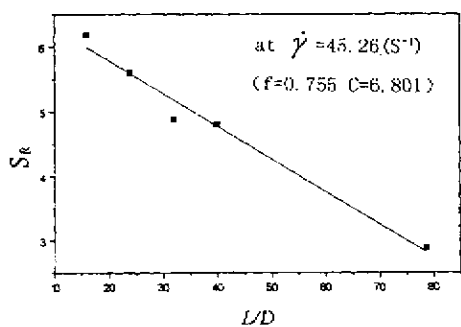


图 10 不同温度下 HDPE 熔体的  $L/D$  对  $S_R$  依赖性

Fig. 10 Dependence of  $L/D$  on  $S_R$  for HDPE melts at different temperatures

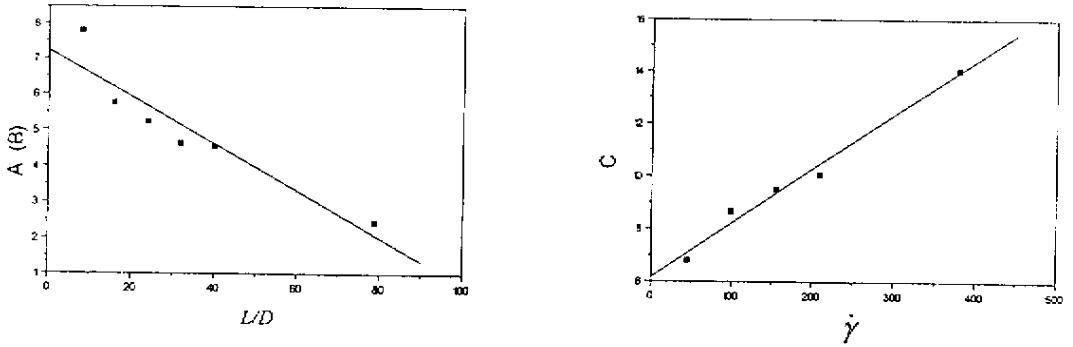


图 11 不同温度下 HDPE 熔体的  $L/D$  对  $A, B, \dot{\gamma}$  对  $C$  的依赖性

Fig. 11 Dependence of  $L/D$  on  $A, B$  and of  $\dot{\gamma}$  on  $C$  for HDPE melts at different temperatures

综合上述,各理论表达式均能与实验结果较好吻合,实现了对高分子熔体的粘弹性分子理论的全面验证。

## 4 结 论

1. 对高聚物加工流变过程中挤出胀大现象的研究现状进行了总结和理论分析,提出了高分子熔体的多重缠结模型与多重蠕动机理,建立了挤出成型中挤出胀大比和可回复性形变的粘弹性分子理论。

2. 从三种结构运动单元—链段、缠结链组和处于缠结状态下的高分子链出发,并利用流动过程中多重缠结高分子链的构象统计分布函数计算出不可压缩高分子熔体的三种粘弹形变自由能,由此推导出一种新的挤出胀大比方程。

3. 提出一种从流动曲线来测定物料函数  $\eta_0, G_N^0, n'$  和  $a$  的新方法。

4. 推导出了一系列物理量同参数间的定量关系式,其中包括  $S_R$  对  $\dot{\gamma}$ ,  $S_R$  对  $We$ ,  $S_R$  对  $L/D$ ,  $S_R$  对  $Me, Mn, (1-f)$  和  $S_R$  对  $T$  等依赖性。

5. 利用大量实验数据对各种关系式进行验证,其结果表明,理论关系式与实验数据之间取得了很好的一致性。

## 参 考 文 献

- [1] Gu Dazh(古大治). Dynamics of polymer Fluid(高分子流体动力学), Sichuan Educational Press(四川教育出版社), Chengdu(成都), 1988
- [2] Lodge A S. Elastic Liquids. 1964, Academic Press, London & New York
- [3] Graessley W W, Glasscock S D, Crawley R L. *Tras. Soc. Rheol.*, 1970, **14**: 519
- [4] Nakajima N, Shida M. *Trans. Soc. Rheol.*, 1966, **10**: 299
- [5] Mendelson R A, Finger F L, Bagley E B. *J. Polym. Sci.*, 1971, **C35**: 177
- [6] Tanner R I. *J. Polym. Sci.*, 1970, **A-28**: 2067
- [7] Reddy K R, Tanner R I. *Finite Element Solution of Viscous Jie Flows with Surface Tension. Computers and Fluids*, 1978, **6**: 83
- [8] Tanner R I. *Rheology of Plastics, Recoverable Elastic Strain and Swelling Ratio*, 1988
- [9] Zhou Yanha(周彦豪). *Foundational of Rheology in Polymer Processing(聚合物加工流变学基础)*, Xian Jiaotong University Press(西安交通大学出版社), Xian(西安), 1988: 391

- [ 10 ] Liang Jizha( 梁基照 ), *et al.*. *China Synthetic Rubber Industry*( 合成橡胶 ), 1995 , **18** : 171 ; 1997 **20** : 44
- [ 11 ] Zhao Lianghe( 赵良和 ). *China Synthetic Rubber Industry*( 合成橡胶 ), 1996 , **19** : 53
- [ 12 ] Song M S , Wu S Z , *et al.* . *J. Material Science and Technology* , 1995 , **11** : 15 , 141
- [ 13 ] Song M S , Yang J C , Zhang C. *Applied Mechanics and Engineering* , 1997 , **2** ( 4 ) : 477
- [ 14 ] Song M S , Zhou W. A New Molecular Theory of Viscoelasticity with Shear Yield and Thinning for Particle - filled Polymer Liquids and Solutions. Annual Report 1991 , Polymer Physics Laboratory , Institute of Chemistry , Academia Sinica , Beijing , 82 - 85 ; *J. Material Science and Technology* , 1999 , **15** ( 2 ) , 169
- [ 15 ] Nagai K. *J. Chem. Phys.* , 1963 , **38** : 924
- [ 16 ] Song M S , Wu S Z. An unified molecular theory of viscoelasticity with Gaussian chain of entanglement for polymer melts. Polymer Processing Society , Seventh Annual Meeting , Canada Hamilton : 1991 : 21 - 24 ; *Chin. J. Chem. Engineering* , 1996 , **4** : 49 , 125
- [ 17 ] Astarite G , Marrucci G. Principles of Non - newtonian Liquid Dynamics , McGraw - Hill , London , 1974
- [ 18 ] Steller R T. *Rheol Acta* , 1988 , **27** : 15
- [ 19 ] Brra R B , Armstrong R C , Hassager O. Dynamics of Polymer Liquids Vol. I , Fluids Mechanics , John Wiley and Sons . , New York , 1987 : 93
- [ 20 ] Song Mingshi( 宋名实 ) , Zhang Cher( 张沉 ). *China Synthetic Rubber Industry*( 合成橡胶 ), 1997 , **20** : 176
- [ 21 ] Song M S , Yang J C , Zhang C. *Applied Mechanics and Engineering* , 1997 , **2** : 477
- [ 22 ] Chen Dongrong( 陈栋荣 ) , Pan Biliar( 潘碧莲 ) , Liu Yit( 刘颖 ). Study on the Elacity of Polymer Melts by the Method of Extradata Swelling( 用挤出胀大等方法研究聚合物熔体弹性 ) , Third National Meeting on Rheology( 第三届全国流变学术会议论文集 ) , Shanghai( 上海 ) , 1990 : 245
- [ 23 ] Ergun K. *Polymer. Eng. Sci.* , 1981 , **21** : 507
- [ 24 ] Vlachopoulos J , Horie M , Lidorikis. *Trans. Soc Rheol.* , 1972 , **16** : 669
- [ 25 ] Graessley W W , Glasscock S D , Crawley R I. *Trans. Soc. Rheol.* , 1970 , **14** : 519

# Study on the Rheological Behavior for Polymer Melts and Concentrated Solutions

## The Molecular Theory of Visco – elasticity for Recoverable Strain and Swelling Ratio of Homo – polymers Melts Extrudate

Song Mingshi\* , Yang Zhihong

( *Laboratory of Polymer Physical Mechanics , Research Institute of Polymeric  
Materials Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029* )

**Abstract** Based on the structural model of multiple entangled transient networks and the mechanism of multiple reptation by dynamic reorganization of entanglements , the probability distribution function of the end – to – end vector for entangled constituent chain , the conformation probability distribution function of entangled polymer chain , the visco – elastic free energy of deformation of polymeric melts under stress , and the recoverable visco – elastic free energy of deformation of extrudates without stress were calculated by the combined method of statistical mechanics and kinetics . A new molecular theory of visco – elasticity of recoverable strain for extrudates of polymers was proposed . The memory function and elastic modulus were derived from the molecular theory of visco – elasticity of recoverable strain for extrudates of polymers . When the memory function is introduced into the  $O - W - F$  type of constitutive equation with the Cauchy – Green and Finger tensors for simple strain shear fluid , then the dependence of viscosity and first normal – stress difference coefficient on shear rate was formulated . A new method for determining the visco – elastic parameters (  $\eta_0$  ,  $G_N$  and  $\Psi_{10}$  ) and the topologically constrained dimension numbers (  $n'$  and  $a$  ) was used to study on the relations of recoverable strains to the conditions of extrusion .

It is well known that the total strain consists of elastic and visco – elastic strains , when the unified structure parameter of the fraction of trans – isomer conformation of polymer chains under elastic and viscoelastic strain state is introduced into above expressions of free energy of deformation . A new relationship between the recoverable strain and the swelling ratio for extrudates is obtained and a new equation of swelling ratio for extrudates was derived . At the same time , based on the material function a set of new relationships between the recoverable strain (  $S_R$  ) with the condition of extrusion [ temperature , rate of extrusion , extrusion die and length to diameter ratio (  $L/D$  ) ] and the primary structure of resins was developed . These equations were verified by a great amount of experimental data . It shows that they are an excellent agreement between these theoretical equations and experimental data .

**Key words** Recoverable strain , Theory of visco – elasticity , Swelling ratio of extrudates , Polymeric melts , Transient networks , Material function

\* To whom correspondence should be addressed.