

文章编号: 1000-5013(2010)02-0149-04

高密度聚乙烯熔体拉伸流动特性分析

钟磊, 梁基照

(广州华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 基于 PTT (Phan-Thien-Tanner) 模型, 将温度引入结点破坏率 H 函数中, 构建新的聚合物流体本构方程. 应用该方程, 分析温度对聚乙烯熔体拉伸流动中拉伸应力和拉伸粘度的影响. 结果显示, 随着温度的升高, 熔体的拉伸应力和拉伸粘度都随之下降.

关键词: 聚乙烯熔体; 拉伸流动; PTT 模型; 生成率; 温度

中图分类号: O 632.12; O 631.2+1

文献标识码: A

在聚合物加工过程中(如注塑、挤出、纺丝、吹膜、吹塑等)均存在拉伸流动形式, 而聚合物材料的流动情况都会对加工工艺过程和制品的最终性能产生重要的影响^[1-3]. 拉伸黏度是流体拉伸等流动特性的重要表征之一, 聚合物流体本构方程, 是其流动行为与分子链结构等之间关系的定量表征. 自 Boltzmann 于 1874 年首先提出聚合物流体的线性粘弹性模型之后, 相继出现了 De Waele-Ostwald 幂率模型、Lodge-Tobolsky 网络模型、Gennes 蠕虫模型等. 目前, 应用较广的有利用唯象方法得到的 White-Metzner 模型^[4], Phan-Thien-Tanner (PTT) 模型^[5] 和 Leonov 模型等^[6-7], 以及利用分子结构分析得到的 Pom-Pom 模型等^[8-10]. PTT 模型是 Tanner 提出, 在橡胶网络理论的基础上发展起来的, 其形式简洁, 应用较为广泛. 作为网络模型的一种, PTT 模型建模主要依靠经验数据, 用于分析网络节点的形成率和破坏率. 本文基于 PTT 模型, 将温度引入模型中的结点生成率 H 函数, 以拓展 PTT 模型.

1 理论分析

1.1 基本方程

在流体流动过程中, 其应力与应变的关系满足

$$\sigma = -pI + 2\eta_b d + \tau \tag{1}$$

式(1)中: p 为静水压力, I 为单位张量, η_b 为“溶剂”粘度, d 为形变率张量, τ 为附加应力向量. 形变率张量 $d = \frac{1}{2}(L + L^T)$, 而速度梯度向量 $L = (\nabla v)^T$, 或 $L_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$. 其中: $v(x, t)$ 是在时间为 t , 位置为 x 处的流体的速度场, ∇ 为梯度运算.

假定所研究的流体等温且不可压缩, 流体的惯性和重力的影响可忽略不计, 应力场分布均匀, 则流体满足质量守恒和动量守恒方程. 在流体不可压缩的条件下, 式(1)中的静水压力 p 的影响可忽略.

式(1)中的应力向量 τ 是流体流动过程中最重要的物理量, 可以表现为多种形式. 用网络模型表示的形式较为常见, 可用微分方程表示为

$$N \frac{\Delta \tau}{\Delta t} + \xi (d\tau + \tau d) + H(\langle h^2 \rangle) \tau = G \cdot I \tag{2}$$

式(2)中: $\Delta / \Delta t$ 为上随体导数, ξ 为滑移系数, λ 是与时间有关的参变量. 随体导数和应力和变形之间的关系为

收稿日期: 2009-06-11

通信作者: 钟磊 (1978-), 男, 讲师, 博士, 主要从事材料加工设备及工艺的研究. E-mail: leiwin@gmail.com.

基金项目: 广西青年自然科学基金资助项目 (0542018)

$$\frac{\Delta \boldsymbol{\tau}}{\Delta t} \equiv \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\nabla}^T - \boldsymbol{L} \boldsymbol{\tau} \tag{3}$$

式(3)中: $\langle h^2 \rangle$ 为网络模型中网络结点向量 \boldsymbol{h} 的平方平均值, H 和 G_1 都是 $\langle h^2 \rangle$ 的函数. H 表示网络模型中的网络结点的破坏率, H 的值越大, 表示结点破坏速度越快; 而 G_1 是网络结点的生成率, G_1 值越大, 表示结点的生成速度越快.

按照网络理论, 应变过程中, 应力张量的迹 $\text{tr}(\boldsymbol{\tau})$ 正比于网络结点向量 \boldsymbol{h} 的平方的平均值, 则有

$$\text{tr}(\boldsymbol{\tau}) \propto \langle h^2 \rangle.$$

所以, 可以利用 $\text{tr}(\boldsymbol{\tau})$ 替换公式(3)中的 $\langle h^2 \rangle$, 即 $H(\langle h^2 \rangle)$ 可看作 $H(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))$.

1.2 本构方程的推导

考虑在稳定拉伸的条件下, 有

$$\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = 0, \quad (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{\tau} = 0, \tag{4}$$

将式(4)代入式(3), 再代入式(2), 可得到

$$\boldsymbol{\chi} - \boldsymbol{\nabla}^T - \boldsymbol{L} \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{d} \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\nabla} + H(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})) \boldsymbol{\tau} = G_1 \boldsymbol{I}. \tag{5}$$

稳定拉伸时, 流体的受力和变形情况分别为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\tau} = \text{diag}[\sigma_1, \sigma_2, \sigma_2], \\ \boldsymbol{L} = \text{diag}[\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}/2, -\dot{\epsilon}/2, -\dot{\epsilon}/2], \\ \text{tr}(\boldsymbol{\tau}) \equiv \sigma_1 + 2\sigma_2. \end{cases}$$

另外, 在仿射的条件下, 滑移系数 $\boldsymbol{\xi} = 0$. 将上述条件代入式(5) 计算, 可以得到

$$\left. \begin{aligned} -2\lambda\sigma_1 + \sigma_1 H &= G_1, \\ \lambda\sigma_2 + \sigma_2 H &= G_1, \\ \sigma_3 &= \sigma_2. \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

根据式(6), 有

$$\sigma_2 = G_1 / (H + \lambda), \quad \sigma_1 = G_1 / (H - 2\lambda).$$

在稳定拉伸的条件下, 根据网络理论, 结点生成率 G_1 可看做定值, 本构方程主要由结点破坏率函数 H 的变化情况控制. 在拉伸流动条件下, σ_1 应为正值, 所以有 $H > 2\lambda$, 也就是说, H 必须随着 ϵ 的增大而增大. 另外, 在单轴拉伸时, 可假设 $\sigma_1 \gg \sigma_2$, 则 $\text{tr}(\boldsymbol{\tau}) \approx \sigma_1$, $H \approx 2\lambda$. 由此可得到

$$H(\sigma_1) \approx 2\lambda. \tag{7}$$

根据 H 的物理意义, H 除了是 $\text{tr}(\boldsymbol{\tau})$ 的函数之外, 还应该是温度 θ 的函数. 实际上, 温度越高, 结点的破坏率越大, H 的值与温度关系密切. 原有的本构方程对温度因素的考虑不够充分, 在研究聚合物流体流动时, 常将 H 的形式设为指数形式 $\exp(\epsilon \cdot \text{tr}(\boldsymbol{\tau})/G)$. 其中: ϵ 为拉伸应变量, G 为储能模量.

因此, 考虑把 θ 作为影响因素引入 H 函数, 研究不同温度条件下, 高速拉伸的聚合物流体的流动情况. 首先, 可将 H 写成由 σ_1 , ϵ , G 和 θ 表示的形式, 即

$$H = f(\theta) \exp\left(\frac{\sigma_1}{G}\right) = 2\lambda. \tag{8}$$

进一步假设 $f(\theta) = k\theta$, k 为待定系数. 假定模型中的网络结点变化率与温度成比例关系, 其值可根据具体材料情况进行调整. 另外, 因为 H 随温度 θ 的升高而增大, 所以 k 值应大于 0. 于是, 式(8) 可写成

$$k\theta \exp\left(\frac{\sigma_1}{G}\right) = 2\lambda, \tag{9}$$

从而得到拉伸应力与应变速率及温度的关系式为

$$\sigma_1 = \frac{G}{\epsilon} \ln\left(\frac{2\lambda}{k\theta}\right). \tag{10}$$

在稳定单轴拉伸流动的条件下, $\sigma_1 \approx \sigma$. 另外, 根据拉伸粘度定义 $\mu = \sigma/\dot{\epsilon}$ 可以进一步得到拉伸粘度 μ 与应变速率和温度的关系式, 有

$$\mu = \frac{G}{\epsilon \dot{\epsilon}} \ln\left(\frac{2\lambda}{k\theta}\right). \tag{11}$$

2 HDPE 熔体拉伸流动特性分析

2.1 拉伸应力与拉伸应变速率的关系

熔体拉伸强度是表征聚合物材料纺丝性能的重要参数之一. 式 (10), (11) 表明, 在已知拉伸应变变量 ϵ 的情况下, 可以分析不同温度条件的聚合物熔体拉伸应力 σ 与拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$, 以及拉伸粘度 μ 与拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的关系.

现利用上述方程对高密度聚乙烯 (HDPE) 进行数值模拟, 分析不同温度条件下熔体的拉伸应力和拉伸应变速率的关系, 结果如图 1 所示. 模拟时, 储能模量 G 为 30 kPa, 松弛时间 t 为 0.1 s, 拉伸应变变量 ϵ 为 0.5, k 取 $1.2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 温度 (θ) 分别取 150, 190, 230 $^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}$ 的取值范围为 $1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$.

从图 1 中可以看出, 当拉伸应变量为固定值时, HDPE 熔体的拉伸应力随着拉伸应变速率增加有所增加. 其他条件相同时, 随着温度升高, HDPE 熔体的拉伸应力有所下降. 这正符合温度对拉伸应力的影响规律. 因为随着温度上升, 材料内部的自由体积增多, 聚合物分子链段更易于活动, 导致随着温度的上升, 熔体的拉伸应力下降.

2.2 拉伸粘度与拉伸应变速率的关系

拉伸粘度是表征聚合物材料拉伸流动性能的重要参数之一. 不同温度条件下, HDPE 熔体拉伸粘度与拉伸应变速率的关系, 如图 2 所示. 图 2 中: 模拟时利用的参数与上述模拟采用的参数相同.

从图 2 中可以看出, 当拉伸应变固定时, 拉伸粘度随着拉伸应变速率增加而下降. 这和 Laun 等^[11]得到的实验结果规律相同. 类似地, 由图 2 中还可以看到, 随着温度升高, 在其他条件相同时, HDPE 熔体的拉伸粘度都会有所下降. 这正符合温度对拉伸粘度的影响规律. 因为随着温度上升, 材料内部的自由体积增多, 聚合物分子链段更易于活动, 从而导致随着温度的上升, 熔体的拉伸粘度下降.

2.3 拉伸粘度对温度的依赖性

为了进一步研究聚合物熔体的拉伸粘度与温度之间的关系, 可以设定不同的拉伸应变速率, 分析 HDPE 熔体拉伸粘度与温度之间的关系, 结果如图 3 所示. 图 3 中: 温度变化范围设为 100~ 300 $^\circ\text{C}$, 模拟采用的参数与上述模拟采用的参数相同.

从图 3 中可以看出, 在不同的拉伸应变速率下, HDPE 熔体的拉伸粘度都随着温度升高而逐渐降低, 这与前述的结论吻合. 此外, 在双对数坐标系内, 两者之间大致呈线性函数关系.

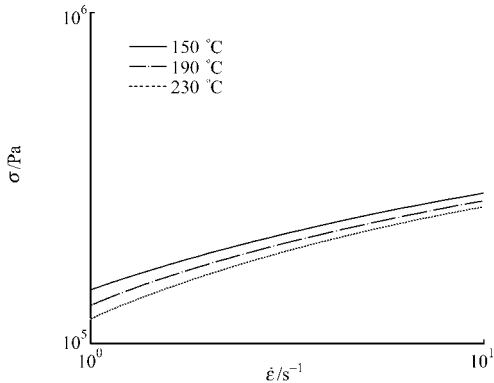


图 1 拉伸应力与拉伸应变速率的关系

Fig. 1 Relationship between elongational stress and strain rate

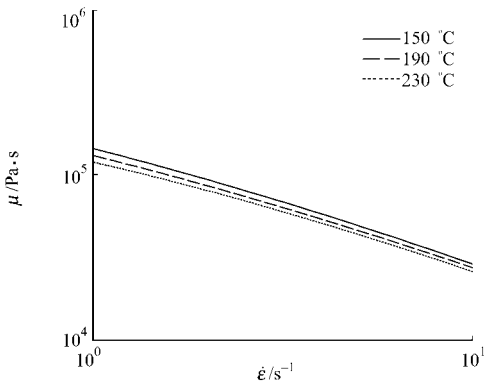


图 2 HDPE 熔体的拉伸粘度与拉伸应变速率的关系

Fig. 2 Relationship between elongational viscosities and strain rate of HDPE melt

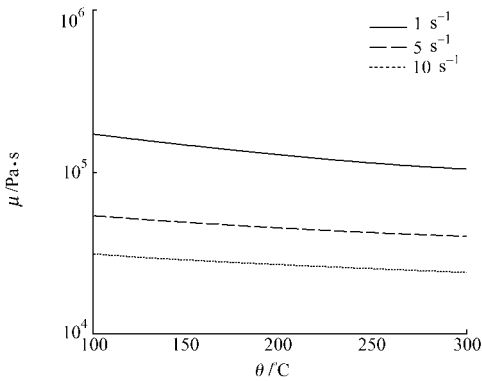


图 3 HDPE 熔体的拉伸粘度与温度的关系

Fig. 3 Relationship between elongational viscosities and temperatures of HDPE melt

3 结束语

将温度引入 PTT 模型的结点破坏率函数 H 中, 推导出含温度参数的本构方程. 对 HDPE 熔体的拉伸流动进行了模拟. 结果显示, 温度升高, 熔体的拉伸应力和拉伸粘度都随之下降. 该方程可以较清晰地反映加工过程中, 温度因素对聚合物流体各流动参数的影响, 对于生产实践有一定的指导作用.

参考文献:

- [1] LIANG Ji-zhao. Estimation of vortical region length of rubber compound during entry flow[J]. *Plast Rubber Compos Process Appl*, 1996, 25(10): 495-498.
- [2] LIANG Ji-zhao. Determination of the entry region length of viscoelastic fluid flow in a channel[J]. *Chem Eng Sci*, 1998, 53(17): 3185-3187.
- [3] LIANG Ji-zhao. Planar entry converging flow during extrusion of polymer melts[J]. *Polymer-Plastics Technol Eng*, 2007, 46(5): 475-480.
- [4] TANNER R I, NASSERI S. Simple constitutive models for linear and branched polymers[J]. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2003, 116(1): 1-17.
- [5] SIMHAM BHATLA M, LEONOV A I. On the rheological modeling of viscoelastic polymer liquids with stable constitutive-equations[J]. *Rheol Acta*, 1995, 34(3): 259-273.
- [6] KWON Y, LEONOV A I. Stability constraints in the formulation of viscoelastic constitutive equations[J]. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1995, 58(1): 25-46.
- [7] ZATLOU KAL M. Differential viscoelastic constitutive equations for polymer melts in steady shear and elongational flows[J]. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2003, 113(2/3): 209-222.
- [8] MCLEISH T C B, LARSON R G. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The Pom-Pom model[J]. *J Rheol*, 1998, 42(1): 81-110.
- [9] VERBEETEN W M H, PETERS G W M, BAAIJENS F P T. Differential constitutive equations for polymer melts: Extended Pom-Pom model[J]. *J Rheol*, 2001, 45(4): 823-843.
- [10] MEERVEL J V D. Note on thermodynamic consistency of the integral Pom-Pom model[J]. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2002, 108(1/3): 291-299.
- [11] LAUN H M, SCHUCH H. Transient elongational viscosities and drawability of polymer melts[J]. *J Rheol*, 1989, 33(1): 119-175.

Analysis of Elongation Flow Properties of High Density Polyethylene Melt

ZHONG Lei, LIANG Ji-zhao

(School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Temperature as a parameter was considered in H function with respect to the node destroying rate and a new constitutive equation for the polymer fluid was proposed based on Phan-Thien-Tanner (PTT) model. The effects of temperature on stress and viscosity during elongation flow of high density polyethylene melt were analyzed by use of the equation. The results showed that both the stress and extensional viscosity decreased with a rise of temperatures.

Keywords: polyethylene melt; elongation flow; Phan-Thien-Tanner model; formation rate; temperature

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 郑亚青)