

# 聚合物熔体本构关系的研究进展\*

颜家华 彭玉成

华南理工大学工业装备与控制工程系, 广州 510641

**摘 要** 总结和评述了聚合物熔体本构关系的研究成果, 并着重介绍分子链缠结动力学的结构网络本构理论.

**关键词** 本构方程, 聚合物熔体, 缠结动力学, 粘度模型

## 1 引言

在聚合物熔体加工中, 无论是挤出成型还是注射成型, 要想成型高精度和几何尺寸稳定的复杂制品, 都必须精确地设计制品的几何形状和准确控制加工中的各种参数. 以往都是凭经验设计和加工来近似地满足使用要求. 然而, 随着计算机技术的发展, 采用计算机模拟仿真技术来代替人工的经验设计方法将逐步解决以上矛盾<sup>[1, 2]</sup>. 只有已知的材料参数具有足够的精度, 才能建立较完善的数学模型. 聚合物熔体在加工中所受的应力与形变之间的关系必须用较完善的熔体本构方程来描述. 本构方程(流变状态方程)有速率型和积分型两种类型<sup>[3, 4]</sup>. 近年来它们在聚合物熔体流变学研究中都得到了很大的发展. 速率型流变状态方程包含应力张量的微商或形变速率张量的微商, 或同时包含这两个微商. 而积分型流变状态方程, 其中的应力可表示为在形变或应变历程上的积分. 本文先分别从加工与理论两方面出发对聚合物熔体的流变状态方程的研究进展进行总结和评述, 然后着重讨论聚合物分子链缠结动力学的结构网络本构理论的特点以及目前把各种物理场(电、磁、声、微波等)<sup>[5~9]</sup>引入到聚合物熔体流场中时本构理论的发展及其应用.

## 2 聚合物熔体加工过程中几种常用的粘度模型及其修正

### 2.1 指数方程

它应用于聚合物熔体加工的设计计算中已经由来已久, 运用它可以解决许多特定的流动问题和热传递问题<sup>[10~14]</sup>.

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}, \quad \dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij})} \quad (2.1.1)$$

式中  $\eta$  为粘度;  $\dot{\gamma}$  为剪切速率;  $m$ 、 $n$  为材料常数. 但它是两参数模型, 还不能描述  $\dot{\gamma} = 0$  时的  $\eta$

\* 国家自然科学基金资助项目 (19632004)

收稿日期: 1996-04-01, 修回日期: 1997-10-07

=  $\eta_0$  的粘度 (零剪切粘度), 也就是说, 它的剪切速率应用范围要在  $10^2, s^{-1}$  以上  $n < 1$  时, 它描述假塑性流体; 而  $n > 1$  时则描述膨胀性流体 为了考虑温度的影响, 有时也把它加以修正如下:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \right] \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.1.2)$$

## 2.2 Cross 方程

即

$$\eta = \frac{\eta_b}{1 + (\eta_b \dot{\gamma} / \tau^*)^{1-n}}, \quad \eta_b = B \exp(T_b/T + \beta P) \quad (2.2.1)$$

其中  $\beta$  是压力系数;  $P$  是压力 它描述了零剪切粘度, 即在剪切速率较低时, 粘度也具有足够的精度 同样可以推导, 当剪切速率足够大时, 此模型将变为指数模型, 即它所适用的剪切速率范围较宽 ( $0.01 s^{-1} \sim 10^3 s^{-1}$ ), 其修正模型<sup>[15-17]</sup>有

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_b(T)}{1 + C(\eta_b \dot{\gamma})^{1-n}}, \quad \eta_b(T) = B \exp(T_b/T) \quad (2.2.2)$$

或

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_b(T)}{1 + (\eta_b(T) \dot{\gamma} / \tau^*)^{1-n}}, \quad \eta_b(T) = k \exp(E_a/RT) \quad (2.2.3)$$

式中  $\tau^*$ 、 $k$ 、 $E_a$ 、 $R$  分别为临界剪切应力、常数、粘流活化能和普适气体常数

## 2.3 Carreau 方程

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (2.3.1)$$

它是一个四参数模型 ( $\eta_0, \eta_\infty, \lambda, n$ ), 它能很好地描述 HDPE、LLDPE 等聚烯烃的挤出流动<sup>[18-20]</sup> 它也能描述聚合物熔体在低剪切速率范围内的流动行为 其修正模型有

$$\eta = \frac{\eta_A(T)}{[1 + (B(T) \dot{\gamma})^\alpha]^{(1-n)/n}} \quad (2.3.2)$$

其中  $A(T) = \exp \left[ \frac{E_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$  和  $B(T) = \exp \left[ \frac{E_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$  或

$$\eta = \eta_{b,T} \eta_0 [1 + (\lambda \eta_{b,T} \dot{\gamma} / T)^{1.1}] \eta_0^{(1-n)/1.1} \quad (2.3.3)$$

式中  $\eta_{b,T} = 3.6 \times 10^3 \exp [ (A T + B) (T - 483.15) ]$

## 2.4 JRG 基于粘流活化能的本构方程<sup>[21-23]</sup>

粘流活化能随剪切速率的增加而减少.

$$\tau = \eta \left[ \exp \left( \frac{\Delta E_0}{RT} \cdot \frac{1}{1 + \beta \dot{\gamma}} \right) \right] \cdot \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

上式将表观粘度随剪切速率的变化, 用表观流动活化能的变化来反映 从大量的实验数据分析表明, 该式的计算精度超过了其它本构方程的计算精度, 且  $\dot{\gamma}$  在变化很大的范围内  $\Delta E_0$  保持很好的常数性, 其主要特征表现在: (1) 当  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ,  $\eta = \eta_0 \exp(\Delta E_0/RT)$  表示第一牛顿区的粘度; (2) 当  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ,  $\eta = \eta_\infty$  表示第二牛顿区的粘度 第一牛顿区和第二牛顿区的主要差别在于流动活化能的大小不同 这就是从能量的角度考察第一和第二牛顿区的重要结论 从能量的角度考察熔体的流动过程, 大大简化了各种繁琐的数学推导和演算, 而且是建立在相当明确的物理概念上的, 即当  $\Delta E_0 > 0$  时, 对假塑性流体而言,  $\eta_0 > \eta_\infty > \eta$ , 可理解为在剪切速率不大时高分子链的链段即使取向, 也会有足够的时间来解取向, 所以通过链段的运动使高分子链质心发生位移就困难些, 故表观粘度很大 在这种情况下, 只有足够的流动活化能才能使高分子链的质心发生

位移。至于第二牛顿区，则由于剪切速率过大，高分子链构象没有来得及重新排布，只能靠外力作用使高分子链发生活塞式的位移，所以流动活化能被强有力的剪切应力所抵消，即活化能趋于很小， $\eta$  变小；当  $\Delta E_0 < 0$  时，对胀塑性流体而言， $\eta < \eta < \eta$  其情况正好相反。表观流动活化能对剪切应力或剪切速率具有很宽的能谱分布特征。

以上四个具有代表性的加工模型，表达式简洁，且在一定的剪切速率范围内能较好地描述聚合物熔体的流动特性。它们广泛地应用于理论推导和计算机流动分析软件中。如 AC Technology 的 C-flow 软件 [或 C-mold (1975~ 1991)]、Moldflow 公司的 Moldflow 软件及台湾的 CAE-mold (1985~ 1991) 以及 SDRC'S Plastics Program PolyCAD、CADmold (Norway)。其中 C-mold R3.2 版软件就使用了修正的 Cross 模型；而 Moldflow 软件则使用了指数量程模型。

以上四种加工模型，用于工程计算时，必须测量一些表征材料特性的常数。而在测量这些常数时实际上使用的仪器都是流变仪。其中有毛细管流变仪、窄缝流变仪、旋转的板-板流变仪及同轴圆柱流变仪等。经过流变仪测量的粘度都是表观粘度。但在设计计算时，要用到熔体的真实粘度。因此有必要把流变仪测量的表观粘度  $\eta_k$  转化成真实粘度  $\eta$ 。1993 年德国学者 Brunn 就研究了把  $\eta_k$  转化到  $\eta$  的各种关系<sup>[24]</sup>。他通过一个变换因子利用  $\eta_k$  来推导出  $\eta$ 。另外在理论分析和计算机模型仿真时，为了准确地表达各种参数的影响，也须考虑聚合物熔体粘度与温度的依赖性和熔体粘度与压力的依赖性。1992 年 Marridis<sup>[25]</sup> 详细地研究了聚烯烃熔体流变过程与温度的依赖性。他也是利用一个变换因子  $\alpha_r$  从一个温度场的流变状态转化到另一个温度场的流变状态。而 1994 年 Kadijk<sup>[26]</sup> 等人研究了粘度对压力的依赖性。另外，吸湿性聚合物材料尼龙是含有氢键的缩聚物，水分对尼龙熔体的流变性能有重要影响，Khanna 等人<sup>[27]</sup> 研究了水分和分子量对尼龙熔体流变性能的影响，当水分含量从 0~10% 下降到 0 时，尼龙熔体的零剪切粘度会突然增加 2~5 倍，而且这种效应是可逆的，即在 50 干燥和在 110 干燥/浸湿/50 干燥的尼龙的流变性能是一样的。如上所述，在聚合物熔体加工的计算机模型仿真中，如果在模拟软件中考虑压力和温度等参数对流动函数的影响，就能比较客观地反映实际情况<sup>[28, 29]</sup>。

### 3 聚合物熔体流变状态方程理论研究进展

在聚合物熔体流动动力学的理论研究中，其关键之一是研究加工中聚合物熔体的粘弹性变化历程。研究这一过程的几种本构理论进展如下：

#### 3.1 线性粘弹理论

Maxwell (1867) 和 Voigt 于 1889 年~ 1892 年开始研究粘弹行为<sup>[3, 4]</sup>。直到现在 Maxwell 模型已演变成三种等价形式：

$$\tau_{ij} + \lambda_0 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = - \eta_0 \dot{\gamma}_{ij} \quad (3.1.1)$$

$$\tau_{ij}(t) = - \int_0^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_0} \exp[-(t-t')/\lambda_0] \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.1.2)$$

$$\tau_{ij}(t) = + \int_0^t \left\{ \frac{\eta_0}{\lambda_0^2} \exp[-(t-t')/\lambda_0] \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.1.3)$$

式中  $\tau_{ij}$  为应力张量； $\dot{\gamma}_{ij}$  为应变速率张量； $\gamma_{ij}$  为应变张量。

广义 Maxwell 模型则有 4 种形式，其中有两种微分形式和两种积分形式：

$$\tau_{ij} = \sum_{k=1} \tau_{ij}^{(k)}; \quad \tau_{ij}^{(k)} + \lambda_k \frac{\partial \tau_{ij}^{(k)}}{\partial t} = - \eta_k \dot{\gamma}_{ij} \quad (3.1.4)$$

$$\left[ 1 + \sum_{n=1} a_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \right] \tau_{ij} = - \eta_0 \left[ 1 + \sum_{n=1} b_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \right] \dot{\gamma}_{ij} \quad (3.1.5)$$

$$\tau_{ij} = - \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{\eta_k}{\lambda_k} \exp[-(t-t')/\lambda_k] \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.1.6)$$

$$\tau_{ij} = + \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{\eta_k}{\lambda_k^2} \exp[-(t-t')/\lambda_k] \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.1.7)$$

总结上述各式 可以得出通用线性粘弹模型

$$\tau = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.1.8)$$

$$\tau = + \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.1.9)$$

$G(t-t')$  是松弛模量,  $M(t-t') = \partial G(t-t') / \partial t'$  是记忆函数

Maxwell 线性粘弹模型适用于小应变情况, 在小应变情况下误差小于 10%。此模型能模拟线性聚合物的应力松弛过程, 但不能模拟蠕变过程, 也不能模拟交联聚合物的应力松弛。范西俊<sup>[30,31]</sup>根据广义随动坐标系, 并将其与力学的比拟相结合, 构造出一个新的本构方程 即

$$(1 + 2\alpha\lambda) \tau + \lambda \overset{\nabla}{\tau} = \eta_b \overset{\nabla}{\dot{\gamma}} \quad (3.1.10)$$

上式与 Maxwell 模型相比多了一个  $\alpha$  因子。  $\alpha$  仅仅只是  $\Pi \dot{\gamma}$  的函数, 当  $\alpha_{pha} = 0$  时, 就退化为反变 Maxwell 方程; 当  $\alpha \neq 0$  时, 只要适当选取  $\alpha$  与  $\Pi \dot{\gamma}$  的关系, 就能描述聚物流体剪切变稀和第一法向应力差系数  $\Psi_1 = N_1 / \dot{\gamma}$  随剪切速率的增加而减小的流变特性。 以往绝大多数 Maxwell-Oldroyd 模型只适应“剪切稀化”的情形, 而韩式方<sup>[32,33]</sup>用一组 Rivlin-Ericksen 张量描述材料的变形历程而提出的松弛-微分型本构方程和速率-微分型本构方程理论, 既能适应“剪切稀化”的情形, 又能适应“剪切稠化”的情形。 即松弛-微分型本构方程

$$S + \lambda \overset{\nabla}{S} = \eta_b (A_1 + \lambda A_1) + \beta_1 A_2 + \beta_2 A_2 \quad (3.1.11)$$

和速率-微分型本构方程:

$$S^{ik} + \lambda S^{\nabla ik} + m_1 S^{jj} A_1^{ik} + m_2 S^{jj} A_2^{ik} = \eta_b [A_1^{ik} + \lambda A_1^{\nabla ik} + \beta_1 A_2^{ik} + \beta_2 A_2^{\nabla ik}] \quad (3.1.12)$$

式中  $\eta_b, \lambda, \lambda, \beta_1, \beta_2$  为物质函数

### 3.2 Jeffreys 模型

Jeffreys 模型有三种等价形式, 具有 2 个时间常数

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = - \eta_b \left[ \dot{\gamma}_{ij} + \lambda_2 \frac{\partial \dot{\gamma}_{ij}}{\partial t} \right] \quad (3.2.1)$$

$$\tau_{ij} = - \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_b}{\lambda_1} \left[ 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right] e^{-(t-t')/\lambda_1} + 2\lambda_2 \delta(t-t') \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.2.2)$$

$$\tau_{ij} = + \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{\eta_b}{\lambda_1^2} \left[ 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right] e^{-(t-t')/\lambda_1} + 2\lambda_2 \lambda_1 \frac{\partial \delta}{\partial t'}(t-t') \right\} \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (3.2.3)$$

它的特点是, 它是三元力学模型 而前述的模型则是二元力学模型。 杨宏、金日光<sup>[34]</sup>对 Dewitt 本构方程修正而得的粘度模型具有较好的实用性

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_b - \eta}{1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2} + \eta \quad (3.2.4)$$

- (a)  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  时,  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta(0) = \eta_b$  (零剪切粘度);
- (b)  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  时,  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\infty) = \eta$  (粘弹效应消失);
- (c)  $\lambda_1 = 0$  时,  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_b$  (牛顿型流体);
- (d)  $\lambda_1 \rightarrow \infty$  时,  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta$  (准宾汉型流体).

### 3.3 K-BKZ 模型<sup>[35-38]</sup>

Tanner<sup>[35]</sup>在1988年回顾了此本构方程25年来的应用情况,认为它是很实用的单积分本构方程,它能很好地描述聚合物熔体的应力增长及应力松弛<sup>[39]</sup>;但它不能精确预测在变形历程中有逆流的材料响应

$$\tau = + \int_0^t [M_1 \mathcal{Y}_{[0]} + M_2 (\mathcal{Y}_{[0]} \bullet \mathcal{Y}_{[0]})] dt \quad (3.3.1)$$

或

$$\tau = \int_0^t [\Phi(s, \{I, II\}) \bullet C_i(s) + \Phi(s, I, II) \bullet C_i^{-1}(s)] ds \quad (3.3.2)$$

### 3.4 S-W 本构方程

宋名实等人<sup>[40]</sup>在“聚合物熔体定态下大形变粘弹分子理论”的基础上,从分子模型入手,把聚合物熔体看成是由许多具有缠结限制作用的高分子链组成的,在流动过程中缠结链组不断产生和破灭,分子链质心不断移动,从已得的非平衡态应力-应变关系中推导出记忆函数,然后代入方程,得到一个非常简便的本构方程及其相应流场下各种物料函数,并用实验(HDPE及PS熔体)对所得结果进行了验证

$$\tau = -pI + \int_0^t m(t-t) \left[ \left( 1 - \frac{t}{2} \right) C_i^{-1}(t) - \frac{t}{2} C_i(t) \right] dt \quad (3.4)$$

### 3.5 带分数导数的粘弹性流体本构方程<sup>[41]</sup>

$$\tau + \mathcal{D}^\alpha[\tau] = \eta \mathcal{D}^\beta[\dot{\gamma}] \quad (0 \leq \alpha, \beta \leq 1) \quad (3.5)$$

上述方程当 $\alpha = \beta = 0$ 时退化为虎克弹性固体的本构方程;当 $\alpha = \beta = 1$ 时得到通常的Maxwell流体;当 $\alpha = 0, \beta = 1$ 时,则表示牛顿流体;而当 $0 < \alpha, \beta < 1$ ,则可用于描述非线性的粘弹性流体除了上述介绍的熔体本构关系外,以下着重介绍高分子缠结的网络本构理论

## 4 高分子链缠结动力学的网络本构理论

大多数经典本构理论都忽略了高分子熔体链段间的相互缠结,且假定分子链不占体积,分子间无内聚力作用。这些假设与实际情况不相符合。事实上,高分子熔体由链段间的相互缠结产生的作用力是相当大的。这也可能是其它本构方程与实际产生差别的本质原因之一。随着各个学科领域的渗透,将出现许多新的成型方法及技术。如电、磁、声、波、超声波、微波等物理场加入到聚合物熔体成型中,不但出现新的成型方法,而且还将产生新的结构材料。为此进行计算机模拟仿真设计,无疑是这一领域的重要研究课题。我们认为采用以上所述的本构方程是不完整的。如果在本构方程中引入分子链的缠结效应,将能更真实地反映熔体在应变历程上的力学响应。尤其在大振幅交变应变的情况下,反映熔融聚合物的非线性粘弹行为。以往的本构关系都不能精确地描述在大振幅下熔融塑料的剪切应变响应。由于出现了测量剪切应力的传感器,最近发展的网络本构理论能解决以上难题

王仁等人<sup>[42]</sup>利用模糊约束法对缠结问题进行了探讨,建立了模糊随机分子网络力学的初步框架。满足局域平衡条件的瞬态模糊随机分子网,其本构方程可以表示为:

$$\sigma_k(t) = \int_0^t h(t) P(t|t) E(t, t) dt \quad (4.1)$$

$$E(t, t) = 2 \frac{\partial E}{\partial I} c_i^{-1}(t) - 2 \frac{\partial E}{\partial II} c_i(t) \quad (4.2)$$

宋名实等人<sup>[43-45]</sup>则从3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,对高分子熔体和浓溶液的流变性能进行了研究,根据聚物流变学的分子理论<sup>[46]</sup>,把统计理论和维象理论统一起来从而建立了具有高斯链限制作用的非线性粘弹性分子理论,该理论能较好地预测零剪切粘度( $\eta$ )和末端松弛时间( $\tau$ )同 $\bar{M}_w$ 的3.4~3.77的指数关系,并且提出了一个用来确定具有高斯链限制作用的物料函数及其粘弹性参数的方法,研究了高聚物的起始分子量及其分布对其线性粘弹性的依赖性

Liu提出了用分子链的缠结动力学来表征材料的本构关系<sup>[47]</sup>.他假定任一分子链段具有 $n_i$ 个缠结点,缠结点随时间的变化,可用动力学方程表示为

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{k_c}{\lambda^0} (n_{i0} - n_i) - k_l \dot{\gamma} n_i \quad (4.3)$$

为计算方便,  $P_i = n_i/n_{i0}$ , 则上式变为

$$\frac{\lambda^0}{k_c} \cdot \frac{dP_i}{dt} = (1 - P_i) - \frac{k_l}{k_c} (\lambda \dot{\gamma})^m P_i \quad (4.4)$$

式中

$$\lambda = \lambda^0 \sum_{j=1}^i w_j + \sum_{j=i+1}^N \lambda^0 w_j \quad (4.4.1)$$

这样得到一组广义多分散动力学网络模型方程:

$$\frac{\lambda^0}{k_c} \cdot \frac{dP_i}{dt} = 1 - P_i - \frac{k_l}{k_c} (\lambda \Gamma_i)^m P_i \quad (4.5.1)$$

$$\tau_i + \lambda_{i0}^0 P_i \frac{\delta \tau_i}{\delta t} = \eta_0 (1 - \beta_i) \omega \phi P_i \dot{\gamma} \quad (m_i \geq m_c) \quad (4.5.2)$$

$$\tau_i = \eta_0 \beta_i \omega \phi \dot{\gamma} \quad (m_i \leq m_c) \quad (4.5.3)$$

式中

$$\phi = \frac{\lambda(M)}{K M^D} \quad (m_i \geq m_c) \quad (4.5.4)$$

$$\phi_i = \frac{\lambda_i(M)}{K M^D} \quad (m_i \leq m_c) \quad (4.5.5)$$

缠结动力学网络模型描述了第 $i$ 个单元的粘弹响应,它与其它的所有单元的动力学及结构状态紧密相关. Giacomini<sup>[48-50]</sup>利用此动力学网络本构理论研究了HDPE熔体在有滑移和无滑移情况的振动剪切下的力学行为,提出了在大振幅振荡剪切下聚烯烃的本构方程,即

$$\tau = \tau_i \quad (4.6.1)$$

$$\frac{\tau}{G_i} + \lambda \frac{\delta}{\delta t} \left[ \frac{\tau}{G_i} \right] = 2\lambda D \quad (4.6.2)$$

$$G_i = G_{0ix} \quad (4.6.3)$$

$$\lambda_i = \lambda_{0i} x_i^{1.4} \quad (4.6.4)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_1(1-x_i)}{\lambda_i^m} - k_2 x_i [I D]^{m/2} \quad (4.6.5)$$

这个模型只需要 3 个非线性参数  $k_1, k_2, m$  就能描述聚合物熔体在大振幅振荡剪切变形下的非线性粘弹响应, 这 3 个参数的具体含义如下:  $k_1$  是由于热运动使缠结点重新生成的动力学速率常数;  $k_2$  是由于剪切作用使缠结点解开的速率常数;  $m$  是与熔体弹性有关的无量纲常数

动力学网络本构理论的最基本含义可以解释如下: 粘弹流体在动态负荷下的行为介于理想弹性体和理想粘性流体之间, 其应力与应变的相位差也介于二者之间。以下分别是它们的力学响应

(1) 理想弹性体: 在正弦应变下的响应是一个与形变同步的周期性交变应力  $\tau(t) = G \gamma_0 \cdot \sin \omega t$  (应力与应变同相位)。

(2) 理想粘性流体: 在动态负荷下, 动态剪切速率为  $\dot{\gamma}(t)$ , 则

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d}{dt} (\gamma_0 \sin \omega t) = \omega \gamma_0 \cos \omega t = \omega \gamma_0 \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.7.1)$$

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma} \cos \omega t = \tau_0 \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.7.2)$$

可以看出, 应力与应变速率同相位

(3) 对于粘弹性流体, 若以  $\delta$  表示相位差, 则  $\delta = 0 \sim \frac{\pi}{2}$ , 因此其力学响应可以表述为:  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \sin \omega t$ ;  $\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$  或  $\tau(t) = \tau_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta)$ , 得  $\sin \omega t = \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0$ ;  $\cos \omega t = \frac{1}{\sin \delta} \left[ \frac{\tau}{\tau_0} - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \cos \delta \right]$ 。因此可得应力~应变关系:

$$\left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right]^2 + 2 \left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right] \left[ \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right] \cos \delta + \left[ \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right]^2 = \sin^2 \delta \quad (4.8)$$

这是一个椭圆方程, 其长短轴不在坐标轴上。因此, 粘弹材料的动态力学响应可以用椭圆方程来定性描述。当  $\delta = \pi/2$  时, (4.8) 式则变为圆方程, 即为理想粘性流体; 当  $\delta = 0$  时, (4.8) 式则变为  $\tau/\tau_0 = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0$ , 即为理想弹性体。Giacomin 用此理论研究了 7 种聚烯烃材料在大振幅振荡剪切下的动态力学响应, 并测出了每种材料的 3 个非线性参数。为我们应用此理论分析研究挤出成型中聚合物熔体流场提供了必要的材料数据

## 参 考 文 献

- 1 Charles L. Tucker III. Fundamentals of Computer Modeling for Polymer Processing. Hanser Publishers, 1989
- 2 Theodore Provder. Computer Applications in Applied Polymer Science. America Chemical Society, 1982
- 3 Bird Byron R. Dynamics of Polymeric Liquids. New York, 1979
- 4 Stefan Zahorski. Mechanics of Viscoelastic Fluids. London, 1982
- 5 吴宏武, 周南桥, 何和智, 瞿金平. 电磁动态塑化挤出机性能的研究. 中国塑料, 1996, 10 (1): 53
- 6 汪小平, 彭玉成. 超声波在高分子材料加工中的应用. 应用声学, 1997, 16 (5)
- 7 汪小平, 彭玉成. 超声振动在 PS 挤出发泡中的作用研究. 塑料工业, 1996, 24 (5): 69
- 8 颜家华, 彭玉成. 振动在高分子材料加工中的应用. 振动与冲击, 1997, 10 (4)
- 9 孙友松, 陈璞, 陈绮丽等. 国内外振动技术在塑料成型工艺中的应用. 塑料工业, 1997, 25 (5): 80~82
- 10 Tseng A A, Kaplan J D. A Computer-aided analysis of automatic degating molds for injection molding of plastic balls. Polym Eng Sci, 1994, 34 (3): 238~248
- 11 Bains M, Balke S T, Reck D, Horn J. The compatibility of linear low density polyethylene-polypropylene blends: Viscosity ratio plots. Polym Eng Sci, 1994, 34 (16): 1260~1268

- 12 Arpin B, Lafleur P G, Sanschagrin B. A personal computer software program for coathanger die simulation. *Polym Eng Sci*, 1994, 34 (8): 657~ 664
- 13 Chiruvella R V, Jaluria Y, Abib A H. Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in a single-screw extruder with different dies. *Polym Eng Sci*, 1995, 35 (3): 261~ 273
- 14 Sastrohartono T, Jaluria Y, Karwe M V. Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in twin-screw extruders for non-newtonian materials. *Polym Eng Sci*, 1995, 35 (15): 1213~ 1221
- 15 Kwon T H, Shen S F, Wang K K. Pressure drop of polymeric melts in conical converging flow: experiments and predictions. *Polym Eng Sci*, 1986, 26 (3): 214~ 224
- 16 Chu L L, Min K. Non-newtonian and isothermal analysis of flow of pmma in a model twin screw extruder. *Polym Eng Sci*, 1994, 34 (12): 986~ 994
- 17 Chang R Y, Tsaun B D. Experimental and theoretical studies of shrinkage and sink marks of crystalline polymer injection molded parts. *Polym Eng Sci*, 1995, 35 (15): 1222~ 1230
- 18 Yang B, Lee L J. Effect of die temperature on the flow of polymer melts Part I: flow inside the die. *Polym Eng Sci*, 1987, 27 (14): 1079~ 1087
- 19 Yang B, Lee L J. Effect of die temperature on the flow of polymer melts Part II: Extrudate Swell. *Polym Eng Sci*, 1987, 27 (14): 1088~ 1094
- 20 Arpin B, Lafleur P G, Sanschagrin B. A personal computer software program for coathanger die simulation. *Polym Eng Sci*, 1994, 34 (8): 657~ 664
- 21 金日光主编 高聚物流变学及其在加工中的应用 北京: 化学工业出版社, 1986 43
- 22 金日光 从流变表现活化能角度解决高分子材料科学与工程中若干重要问题的新途径 见: 唐国俊主编 流变学进展 (IV) (第四届全国流变学学术会议论文集 1993 年 11 月 23~ 27 广州). 广州: 华南理工大学出版社, 1993 17~ 26
- 23 Jin Riguang, Li Hanguan. Theoretical and Applied Rheology. In: Moldenaers P, Keuaings R eds. Proceedings of XI International Congress on Rheology, (Brussels, Belgium. Aug 17~ 21, 1992). Elsevier Press, 1992 159
- 24 Brunn P O, Worwerk J. Determination of the steady-state shear viscosity from measurements of the apparent viscosity for some common types of viscometers. *Rheol Acta*, 1993, 32 (4): 380~ 397
- 25 Marridis H, Shroff R N. Temperature dependence of polyolefin melt rheology. *Polym Eng Sci*, 1992, 32 (23): 1778~ 1791
- 26 Kadijk S E, Van den Brule B H A A. On the pressure dependency of the viscosity of molten polymers. *Polym Eng Sci*, 1994, 34 (20): 1535~ 1546
- 27 Khanna Y P, Han P K, Day E D. New developments in the melt rheology of nylons, I Effect of moisture and molecular weight. *polymer engineering and science* 1996, 36 (13): 1745~ 1754
- 28 Dealy J M, Wissbrun K F. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Application. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990
- 29 Manzione L T. Applications of Computer Aided Engineering in Injection Molding. Hanser, Munich, Germany: 1987
- 30 范西俊, 徐正方. 广义随动坐标系与粘弹性流体本构方程 见: 韩式方, 吴大诚主编, 流变学进展 (II) (1987 年第二届全国流变学学术会议论文集 1987 年 11 月 11~ 14 日成都). 成都: 成都科技大学出版社, 1987. 66
- 31 庞久红, 范西俊. 非线性流体挤出胀大的数值计算 见: 江体乾主编, 流变学进展 (III). (1990 年第三届全国流变学学术会议论文集 1990 年 11 月 11~ 14 日上海). 上海: 华东化工学院出版社, 1990 172
- 32 韩式方. 论流变学中的松弛-微分型本构方程 见: 江体乾主编, 流变学进展 (III). 1990 年第三届全国流变学学术会议论文集 (1990 年 11 月 11~ 14 日上海). 上海: 华东化工学院出版社, 1990 372
- 33 Han Shifang (韩式方). Proceedings of the China-Japan International Conference on Rheology (1991). Beijing, China: Peking University Press, 1991. 75
- 34 杨宏, 金日光. 关于 Dewitt 本构方程的修正及对 PBT/EVA 共混体系的应用 见: 韩式方, 吴大诚主编 流变学进展 (II). (1987 年第二届全国流变学学术会议论文集 1987 年 11 月 11~ 14 日成都). 成都: 成都科技大学出版社, 1987. 62
- 35 Tanner R I. From  $a$  to (BK)  $z$  in constitutive relations. *J Rheol*, 1988, 32 (7): 673~ 702
- 36 Barakos G, Mitsoulis E. Numerical simulation of extrusion through orifice dies and prediction of Bagley correction for an FUPAC-LDPE melt. *J. Rheol*, 1995, 39 (1): 193~ 210
- 37 Öttinger H C. A class of multiparticle constitutive equations. *J. Rheol*, 1991, 35 (6): 1275~ 1301
- 38 Athanassios Souvaliotis, Beris A N. An extended White-Metzner viscoelastic fluid model based on an internal structural parameter. *J. Rheol*, 1992, 36 (2): 241~ 271
- 39 Chan M F C F, Kee D D. Relation between stress growth and stress relaxation functions. *Rheol Acta*, 1992, 31 (5):



- 40 宋名实, 吴丝竹. 聚合物熔体的本构方程和物料函数的研究. 见: 江体乾主编. 流变学进展 (III) (1990年第三届全国流变学学术会议论文集 1990年11月11~14日上海). 上海: 华东化工学院出版社, 1990. 174
- 41 李健, 江体乾. 带分数导数的粘弹性流体本构方程的研究. 见: 唐国俊主编. 流变学进展 (IV). (1993年第四届全国流变学学术会议论文集 1993年11月23~27日广州). 广州: 华南理工大学出版社, 1993. 134
- 42 王仁, 陈晓红. 高分子材料粘弹塑性本构关系研究进展. 力学进展, 1995, 25 (3): 289~301
- 43 宋名实, 吴丝竹. 高分子熔体和浓溶液的流变性能研究 I. 具有高斯链限制作用的非线性粘弹性分子理论. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (1): 12~18
- 44 宋名实, 吴丝竹, 杜秀云. 高分子熔体和浓溶液的流变性能研究 II. 具有高斯链限制作用的物料函数及其粘弹性参数确定的新法. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (4): 12~18
- 45 宋名实, 杨金才. 高分子熔体和浓溶液的流变性能研究 III. 高聚物的起始分子量及其分布对其线性粘弹性的依赖性. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (5): 12~19
- 46 范西俊, 许元泽. 聚合物流变学的分子理论. 见: 陈文芳, 袁龙蔚, 许元泽主编. 流变学进展 (I) (1985年第一届全国流变学学术会议论文集 1985年11月11~14日长沙). 北京: 学术期刊出版社, 1986. 28
- 47 Liu T Y, Soong D S, Williams M C. Transient and steady rheology of polydisperse entangled melts. Prediction of a kinetic network model and data comparisons. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1984, 22 (9): 1561-1587
- 48 Jeyaseelan R S, Giacomini A J. Predicting polymer melt behavior near the inception of wall slip in oscillatory shear. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1994, 53: 99~111
- 49 Giacomini A J, Jeyaseelan R S. A constitutive theory for polyolefins in large amplitude oscillatory shear. *Polym. Eng Sci*, 1995, 35 (9): 768-777
- 50 Giacomini A J, Oakley J G. Structural network models for molten plastics evaluated in large amplitude oscillatory shear. *J. Rheol*, 1992, 36 (8): 1529-1546

## THE ADVANCES OF RESEARCH ON THE CONSTITUTIVE EQUATIONS OF POLYMER MELT

Yan Jiahua Peng Yucheng

Department of Industrial Equipment & Control Engineering  
South China University of Technology, Guangzhou 510641

**Abstract** The studies on of the constitutive equations of polymer melt are reviewed and the emphasis is placed upon the structure network constitutive theory.

**Keywords** constitutive equation, polymer melt, entanglement kinetics, viscosity model