

聚合物熔体流变测量方法的发展 (I)

J. Meissner

1. 引言

本文在简要介绍热塑性聚合物熔体的流变特性和其传统测量方法之后,主要讨论了新的流变测量方法。由于聚合物熔体强非线性流变特性,传统的测量方法提供的信息太片面也太窄,因而寻求新的方法是必要的。

从历史上看聚合物熔体的流变测量有两个开端:第一,继橡胶工业之后,人们试图在塑料工业中借助测量手段掌握热塑性塑料的加工状态;其次,人们早已对熔体流动性态作了表征并分类。例如国际上通用的熔体流动指数标准,从流变学观点看这个标准并不出色^[1]。

今天我们已认识到,对于聚合物结构同塑料制品物理特性以及同应用技术特性之间的关系,熔体的流变学起着重要的作用^[2]。这种认识在国际活动中也得到反映。流变学的主要问题还未解决,就是说还没有一个**正确的**聚合物熔体本构方程(流变学状态方程)。为了避免陷入数学迷宫中,必须从材料性质方面提出新的问题,即从这方面开拓新的流变测量学路子。

下面首先介绍聚合物熔体流的流变情况,同时谈到那些用良好的商用测量仪器进行测量的传统方法^[3]。

2. 聚合物熔体的流变特性、毛细管流变测量

图1用挤压压力 p 将塑料熔体从加热的筒体中通过喷嘴压出,与 p 相应的流量是 q 。压力若增加10倍,据流体力学的知识流量也增大10倍。如果是湍流的话,流量增大稍小;然而聚合物熔体的情况正好相反:流量的增加要比10倍大得多,可能是100倍、200倍或500倍甚至更大。粘度显然随着应力的增加而明显减小,我们称这种流体为**结构粘性流体**。

但这不是聚合物熔体的唯一特点。

我们还发现,从喷嘴中喷出一束熔体,其直径 d 明显大于喷嘴直径 d_0 。产生这种现象(工程上称为挤出胀大)的原因在于聚合物熔体的大分子结构。大分子在喷嘴中由于流动而取向;在离开喷嘴后,相应的强制力消失,热力学第二定律起作用了,喷嘴中取向的分子到嘴外变成球状结构。从宏观上看,这是由于待喷出的熔体束先收缩,而后由于熔体的不可压缩性而使挤出物直径增大。归根到底,喷束的扩大是基于同橡胶弹性一样的分子原因^[4],因而塑料熔体是**橡胶状粘弹性流体**,粘性流动和橡胶状的(即大弹性的)变形之间

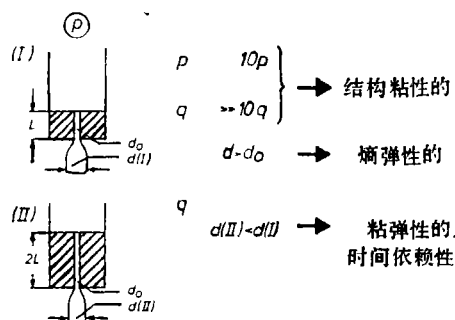


图1 聚合物熔体从圆形喷嘴中挤出时流变性能图^[2]

的关系同时间有关，因而我们必须视此流体为粘弹性流体。从图1 (I, II) 可以看出这点。在同样流量下 (进口段流比相同)，图1 (II) 的喷嘴比图1 (I) 的长1倍，它所喷出的熔体束的胀大程度明显不如图1 (I) 的。迄今为止的观察表明，必须把热塑性塑料的熔体看作是结构粘性的粘弹性的粘弹性流体。

图1同时也示出了工业中最常用的流变仪 (毛细管流变仪) 的原理。它源于1923年，Marzetti 研制了此仪器并用于橡胶工业^[5]。当时压力 p 和流量 q 由实验测定。1932年 Behre 首次发表了生橡胶和塑炼胶的曲线 $q(p)$ ^[6]。1945年 Nason^[7] 报告了对热塑性塑料熔体 (即聚苯乙烯和 PVC) 的最初研究结果。

毛细管流变仪的挤压压力由压缩气体或活塞产生，其细节这里不作讨论^[8]。从某一方面来说，毛细管流变仪应用于十分大的剪切速度 (它基本上包括了塑料加工中所遇到的最大剪切速度的范围) 时，优于所有其它的剪切流变仪^[9]。其缺点是只能求出外加能量密度即挤压压力 p 和流量 q 这两个标量之间的关系，然而应力状态和变形速度却具有张量的性质。此外用毛细管流变仪不可能给出材料性质的时间依赖性。

从图1可看出使用毛细管流变仪的困难：挤压压力 p 只把其一部分用于克服喷嘴中的粘性阻力，另有一部分作为弹性变形能量随材料运输，最后一部分用于喷嘴入口前形成的二次流中，这种二次流将喷嘴的作用延长到圆筒内^[10]。

这种附加的能量损耗总的可以通过压力修正值掌握。Bagley 确定压力修正值的方法如下^[11]：首先测得各种几何形状喷嘴 (即不同的长度同半径之比 L/R) 的流量-压力曲线 $q(p)$ 。从 q 确定表观剪切速度 D ，即牛顿流体在流量 q 时靠近喷嘴壁上的剪切速度，于是有 $D = 4q/(\pi R^3)$ 。由此可见， D 不是别的，只是一种约化了的流量。从曲线 $q(p)$ 或 $D(p)$ 求出 D 值相同时各种喷嘴的 p 值，并可绘出 p 同 L/R 的关系。图2使用的是聚苯乙烯熔体，并采用两组不同直径的喷嘴。

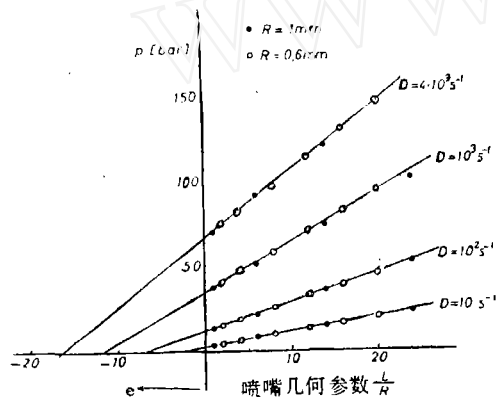


图2 在温度189°C时对聚苯乙烯的Bagley作图^[12]直线的纵坐标截距是压力修正值 p_c ，外推得出的横坐标截距称为 Bagley 修正值

图2的主要结果是压力呈线性变化 (因而沿喷嘴的压力梯度是常数)，而且这些直线还不通过坐标原点。纵坐标值明显大，它 (即压力修正值 p_c) 表示喷嘴入口段的压力损耗。由此得出，实际使用的短喷嘴中主要能量损耗不是由喷嘴内的粘性流决定，而是完全与压力修正值相对应。

喷嘴内流动过程的驱动力是压力梯度，此梯度值同 Bagley 直线的斜率成正比。现在，聚合物熔体也可用狭槽喷嘴中在壁面平置的压力传感器直接测量压力梯度。为了从喷嘴壁上剪切速度的表观值 D 求出它的真实

值 $\dot{\gamma}(R)$ ，使用对任何种类流体均有效的 Rabinowitsch-Weissenberg 修正^[14]。还需指出，用实验方法还可将压力修正值细分成入口段前的压力损耗和流动熔体的最大弹性变形能量密度这两部分^[13, 15]。

按公式 $t_{21} = Rdp/2dL$ ，可由压力梯度得出喷嘴壁上的剪切应力；再从喷嘴壁上的剪切速

度 $\dot{\gamma}$ 可得出粘性系数 $\eta = p_{21}/\dot{\gamma}$ 。图 3 示出随支化聚乙烯熔体的粘性在不同温度下的剪切速度的变化^[16]。在此双对数图示中明显地看出,这是结构粘性状态:随着剪切速度的增大,粘性系数从起初不变的高值下降,而且下降好几个数量级。值得注意的是不同温度的曲线之间的差别,在低剪切速度时要比高剪切速度时明显得多,高剪切速度时各曲线位置靠得较近。在同样单体和同样温度下,分子量不同的熔体的粘性函数情况也是如此。因此低剪切速度时对材料结构方面的差异的敏感性比高剪切速度时为大,而塑料工艺加工过程中遇到的是高剪切速度。

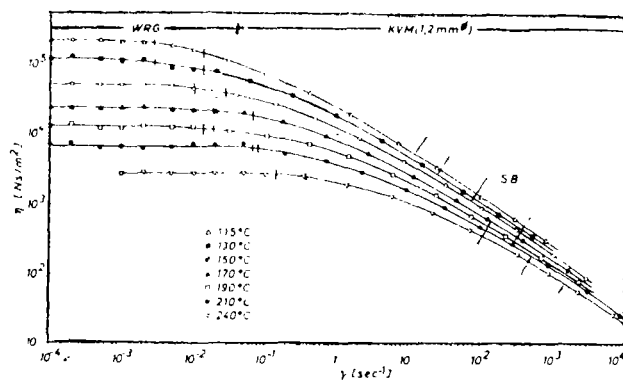


图 3 支化聚乙烯熔体(20°C时的密度为 0.920g/cm³, 熔体指数 MFI=1.3g/10min, 附加 0.5% 稳定剂)在不同温度下的粘性函数^[16]。用毛细管粘度计(KVW)和改进的 Weissenberg 流变仪(WRG)测量,见第 4 节

图 3 还指出两个特点: ①在箭头 SB 处熔体开始破裂, 就是在低挤压压力下从喷嘴中顺利喷出的熔体束在 SB 处开始显示出不规则性, 以致在喷嘴中不再是稳定的层流剪切流。这时的雷诺数远低于层流向湍流转捩时流体动力学的临界雷诺数^[17,18]。尽管如此, 在熔体破裂开始之前, 可以一直使用层流的计算方程, 奇怪的是在熔体破损开始时图 3 曲线走向并不改变。例如在线性聚乙烯时情况就是如此, 在测得的曲线 $q(p)$ 上不出现突变^[19]。②不能把图 3 中的不变粘性区误认为是牛顿流区。此图缺少时间轴, 若在这低剪切速度时使用旋转流变计测量, 那么只能在“起动特性曲线”通过后计算出扭矩或旋转速度的平均值。此起动特性曲线表明, 在图 3 中粘性值不变区熔体亦反映出与时间相关, 熔体呈现线性粘弹性的特征。这种不变的粘度称为**零粘度**, 并定义成

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \eta(t, \dot{\gamma}) \quad (1)$$

3. 线性粘弹性方法

研究线性粘弹性区内聚合物熔体所使用的方法, 是固态或溶解状态塑料早已使用的方法^[20]。预先给定台阶式变化的变形或应力, 然后测量材料的响应, 即应力随时间的减小(松弛试验)或变形随时间的增大(蠕变试验)。此外还作振动试验, 并分级预先给定粘弹性液体(如塑料熔体)的剪切速度, 结果变形呈斜线上升。Giesckus 称此种试验为**应力试验**。得出线性粘弹性的**应力粘度** $\eta(t)$ ^[21]。

线性粘弹性研究目的是用实验方法求取松弛谱 $H(\tau)$ 或延迟谱 $L(\tau')$ 。这些谱相应于由时间 τ 或 τ' 表征的分子重排过程的强度分布。需要说明的是, 要想算出任意线性载荷时的

材料性态，原则上只需知道一个材料线性粘弹性函数。至于得到的材料函数之间以及函数同谱之间的关系请看 Ferry [20] 的论著。

最重要的粘弹性基础试验包括试验给定条件（激发），材料的反应（回答），待测的材料函数以及同谱的关系，它们都收集在图 4 上，这里不作详述。不过要指出，图上最后一

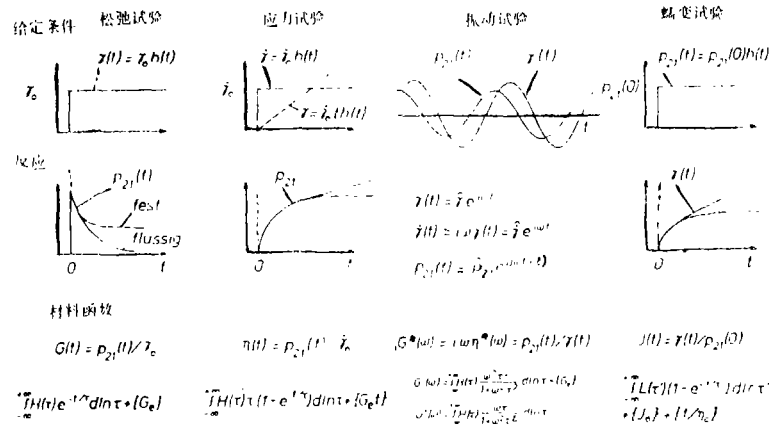


图 4 粘弹性基本试验时的给定条件（激发）和材料反应（在剪切载荷下作出的），松弛模量 $G(t)$ ，应力粘度 $\eta(t)$ ，复振动模量 $G^*(\omega)$ (ω 表示振动载荷的角频率) 和蠕变柔量 $J(t)$ 等材料函数的测量结果。在线性粘弹性情况下，函数 G ， η ， G^* 和 J 同激发量（振幅）无关，这些函数通过图下所列积分表达式同松弛谱 $H(\tau)$ 或延迟谱 $L(\tau)$ 相关，详细情况见 [20]

行带花括号的项是选择项，它对应于平衡值。{ G_e } 是平衡模数。当与时间有关的模量项降为零时，在粘弹性固体松弛试验中出现平衡模量。粘弹性流体的平衡模量自然为零。在柔量表达式 $J(t)$ 中，{ J_0 } 是瞬时柔量，它相当于十分短的时间内的变形。{ t/η_0 } 项表示流体中纯粘性流动部分，由零粘度 η_0 表征。一旦与时间有关的柔量部分（通过积分项表示）完全建立后，那就只有流动部分还在起作用，就是说 $J(t)$ 长时间变成直线，其斜率由 $1/\eta$ 表示，其纵坐标截距由 { J_0 } 和延迟弹性柔量 $\int_0^\infty L(\tau') d \ln \tau'$ 之和表示。

聚合物分子结构对线性粘弹性性态有很大影响。因此同在溶液中待测的 Staudinger 指数（特征粘度）相比，零粘度对分子量的依赖要敏感得多。在分子量大于临界分子量 M_c 时已知的聚合物熔体关系式为

$$\eta_0 \sim M^{3.4} (M > M_c) \quad (2)$$

Bird 等人给出多种完全不同类型的聚合物的相应测量值之间的关系 [22]。关于聚合物结构同聚合物熔体和聚合物溶液的流变性质之间关系的大量文献，已由 Graessley 作了认真的整理 [23]。

在这里仅以图 5 为例观察在拉伸试验中测得两种聚苯乙烯（它们的平均分子量相近，但分子量的分布各异）的蠕变柔量 [24, 25]。试样 PS/C 是市场商品，PS 11 是用阴离子方法聚合的。从图清楚看到，分子量分布宽的试样具有一种不同的起始性能，其起动过程很长，然而分子量分布狭窄的试样，在较短的起始过程后蠕变曲线就呈线性。从图 5 下图的双对数图中可清楚看出这种差异，尤其是在短时间范围中。

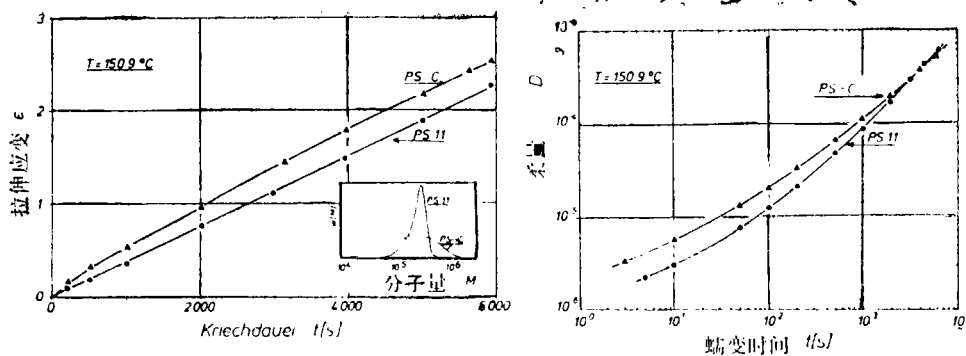


图5 分子量分布不同但平均分子量十分相近的两种聚苯乙烯熔体的拉伸应变 $\epsilon(t)$ 和柔量 $D(t)$ (PS/C: $M_w=294000$; PS 11: $M_w=246000$)。不随时间变化的拉伸应力对于 PS 11 是 $\sigma_0=4000\text{N/m}^2$, 对于 PS/C 是 $\sigma_0=5000\text{N/m}^2$ 。测量温度为 150.9°C (据 A. Franck)

4. 简单剪切流中的应力状态

严格地讲, 线性粘弹性研究方法仅适于无穷小的变形情况。熔体的大分子结构和由此引起的大弹性变形同流动过程的耦合, 使得应力主轴和变形速度的主轴一般不再平行。本节只讨论均匀的单向剪切流, 其速度分布如图 6 所示。因此, 在流体的各物质质点上, 剪切速度 $\dot{\gamma}$ 是相同的。

形变率张量 $\dot{\underline{\epsilon}}$ 为^[22, 26-28]

$$\dot{\underline{\epsilon}}(t) = \frac{1}{2} (\nabla_{\underline{1}} + \nabla'_{\underline{1}}) = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

上式中 $\dot{\gamma}(t)$ 是随时间变化的剪切速率。由此可见, 在这种剪切流中 (尽管只有一个独立的变形速率分量), 下列应力张量表达式成立^[26]:

$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

根据应力张量的对称性得出, $p_{21} = p_{12}$ 。仅在无限小剪切的情况下 (线性粘弹性状态), 主应力分量才等于流体静压力: $p_{11} = p_{22} = p_{33} = -p$ 。一般来说它们互不相同。根据熔体不可压缩的假定 (这只是一种近似), 从流变学角度看仅剪切应力以及各主应力分量之间的差是至关重要的。 $N_1 \equiv p_{11} - p_{22}$ 定义为第一法向应力差, $N_2 \equiv p_{22} - p_{33}$ 是第二法向应力差。

在式 (3) 和图 6 中, 若剪切速度 $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 = \text{常数}$, 那么可称之为简单的平面剪切流。这些剪切平面 (平面内的各质点无相对运动) 以与其相对距离成比例的速度差来滑移。由此得到的结果可以转用到更一般的流动, 在这种流动中不是剪切平面而是弯曲表面相互滑移, 例如管流时为相套的圆筒或锥-板流时的锥体。如果剪切面滑动速度不随时间而变, 那么采用

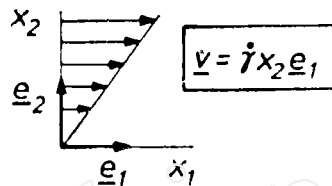


图6 均匀的线性剪切流的速度分布, e_1 和 e_2 是坐标轴为 x_1 和 x_2 的直角坐标系的基矢, 速度矢量 \underline{v} 同 e_1

平行, 并随 x_2 成比例增加, 比例常数 $\dot{\gamma}$ 是剪切速度

合适的坐标系时, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 = \text{常数}$ 。对于每个质点, 坐标系规定如下: 基矢 \check{e}_1 表示剪切方向, 矢量 \check{e}_2 是与剪切面垂直的单位矢量, 矢量 $\check{e}_3 = \check{e}_1 \times \check{e}_2$ 给出所谓的第三方向。我们称这种流动为**测粘流动**。在测粘流动中, 对于这种特性的物质坐标, 式(4)可作为应力状态的表达式。

当锥-板流变计缝隙中发生切变时(如图7所示), 所研究流体的任何点上的剪切速度都相等。如果在时间点 $t = 0$ 时下板开始以恒定速度旋转, 那么待测缝中任意一点经受的变形过程为 $\gamma(t) = \dot{\gamma}_0 h(t)$, 此处 $h(t)$ 是单位阶跃函数

$$h(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t > 0) \end{cases} \quad (5)$$

K. Weissenberg^[28,30]认为, 可以测量此锥-板系中总应力状态(Weissenberg流变仪)。

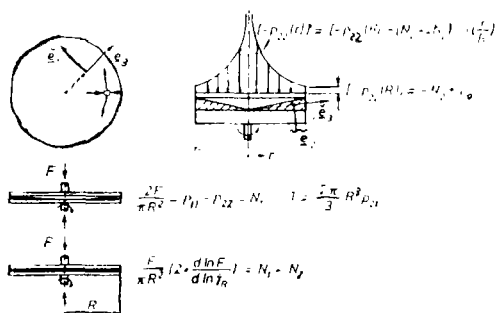


图7 锥-板缝中切变时的弹性流体(Weissenberg^[28,30])得出压力径向分布 $[-p_{22}(r)] = -p_{22}(r)$, 它随 r/R 的增大而呈对数式减小, 从这分布的斜率可得出量 $(N_1 + 2N_2)$; 外推到边界则得到 N_1 (p_0 是外面的大气压)。对板积分得出法向力 F , 它同 N_1 成正比。从扭矩 T 得剪切应力 p_{21} 。Kotaka, Kurata 和 Tamura^[31] 给出互相平行并作相对旋转的两块平板之间存在剪切时的法向力的表达式

实^[30]。Christiansen 及其合作者^[32,33]对聚合物溶液进行了精确测量。他们得到的结果有趣而重要: N_2 不等于零, N_1 的符号与其相反。聚合物熔体的径向分布 $[-p_{22}]$ 的测量令人失望, 因尺寸极小的精密压力传感器不能耐受必要的高温。

Weissenberg 在假设 $N_2 = 0$ (Weissenberg 流体) 条件下进行处理。如果掌握了将锥和板分开的总压力, N_1 的测定就大大地简化了。由应力分布 $[-p_{22}(r)]$ 的积分得出图7所给的 N_1 关系式, 式中 F 是压力。同样按图7所给关系式从扭矩 T 得出剪切应力。法向力和扭矩可同时测得。Pollett 首次进行了聚合物熔体的测量^[34,35]。他也试用电容方法通过板的环形分隔掌握径向压力分布, 从而得到 N_2 。如果研究的是平行板, 则可以通过法向力与法向力随剪切速度变化之间形成的差值将第一和第二法向应力差区别开。图7下方的公式用于聚合物熔体时要小心, 它有一前提条件, 即流体的任一体积元在同一时间都处于流体定常态, 换言之, 不仅剪切速度而且应力状态都必须达到定常值。

按此法对聚合物熔体所做的第一法向应力差测量是不易的; 关于测量技术上的一些困难请看[36]。考虑到所有预防措施后, 才能用这种测量装置获得支聚苯乙烯的剪切应力和第一

同剪切面相适应的物质坐标是球坐标。式(4)的应力状态若可满足相应体积单元的平衡条件(或者说满足流体动力学无加速度项的动量方程, 因是定常流动), 那么在体积元上产生一朝里的向心力。聚合物熔体同任何其它弹性流体一样, 好象是由许多同心排列的拉紧的橡皮圈构成, 它们要向内收缩。

图7右上方的压力分布曲线 $[-p_{22}(r)]$ 从球坐标中体积元的径向平衡条件得出。若半径用对数表示就得一直线, 其斜率为 $(N_1 + 2N_2)$ 。从 $[-p_{22}(R)]$ 得到边界 $r = R$ 处的第二法向应力差 N_2 。聚合物溶液中压力的径向变化 $[-p_{22}(r)]$ 易由插入的毛细管证实

法向应力差的分布曲线，如图 8 所示。值得注意的是，变形开始时 $N_1 = p_{11} - p_{22}$ 上升坡度极大，剪切应力和第一法向应力差都达到最大值。再继续加大剪切时应力状态明显下降。因此，在变形开始时可以形成很高的应力状态，然后在继续变形过程中逐渐减小。从此状况得出结论：聚合物熔体的物理结构可通过变形改变之。

这个显著的第一法向应力差 N_1 归因于很大的弹性变形。如果按图 7 布局，经 $\gamma_1 = \gamma_0 t$ 变形后用辅助驱动装置使剪切应力突然下降到 0，那么下板根据贮存的弹性变形又向回旋转一定量，这个量相应于有限弹性恢复量 γ_R （之所以有限，是因为再变形时强制条件继续存在，使板间距不变）。这种恢复试验得值 γ_R 亦绘在图 8 上。每个点对应于一次进行完全的剪切试验，这种试验一直做到剪切时间 t_1 ，最后测量恢复量 γ_R 。很明显，同应力状态的上升类似，熔体的弹性变形也明显上升，超过最大值后下降到平衡值， γ_R 的最大值很大（ $\gamma_R = 3.2$ 相应于剪切恢复 320%！）。

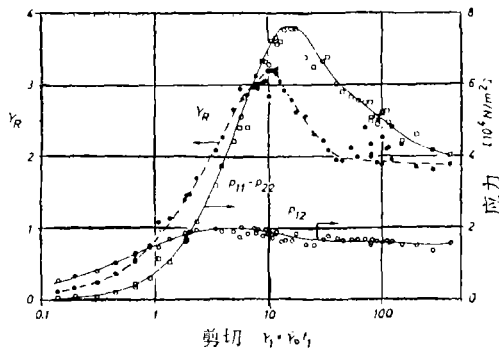


图 8 对 LDPE 熔体在不变的剪切速度 $\dot{\gamma}_0 = 2s^{-1}$ 下作应力试验时获得的剪切应力 p_{21} 和另一法向应力差 $N_1 = p_{11} - p_{22}$ (实线)。测量重复进行，直到总剪切 $\gamma_1 = \gamma_0 t_1$ ，将 N_1 (□) 和 p_{21} (○) 的终点绘入。令 t_1 时的切应力为 0，测得有限的总剪切恢复量 γ_R (·)。测量温度为 150°C，材料同图 3。

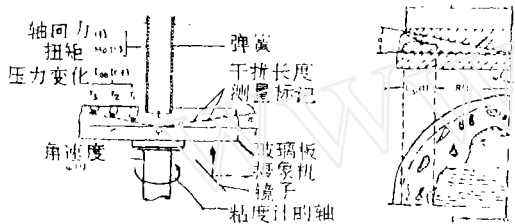


图 9 缝-板缝中扰动发展的观察仪器。材料为聚苯乙烯 (据 W.G. Gleissle^[38])

应力状态进入定常值是极难测到的，因为超出最大值后边界上出现扰动。此扰动产生于熔体在测量缝隙边缘上最先发生微弱分离的时候。分离随进一步剪切而增强，致使有效半径下降，从而根据测量值算出的应力必定是可疑的。Gleissle 用图 9 装置系统研究了扰动的发展。作为对策，他建议使用好几个防护圈结构，但至今还未实施过。

按图 7 布局不仅能做应力试验，特别有意义的是 Laun 用各种大小的剪切分步进行的松弛试验。在这种试验后测量剪切应力和第一法向应力差的松弛过程。Laun 的研究结果如图 10 所示，在所观察的时间范围内材料性态对时间的依赖关系和对变形的依赖关系可以通过下列乘积式分开：

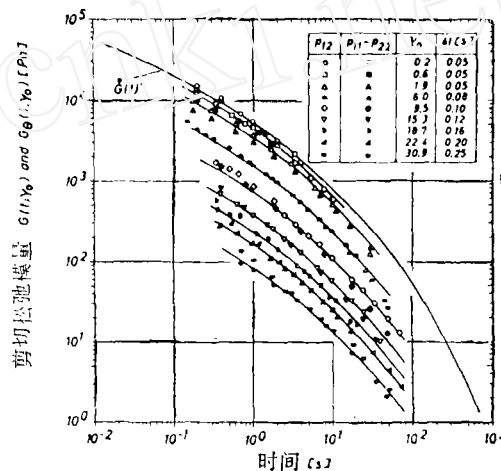


图 10 剪切级多时松弛模量 $G(t, \gamma_0)$ 同时间 t 和剪切 $\dot{\gamma}_0$ 的函数关系 (根据剪切应力和第一法向应力差随时间的变化确定)。在此双对数图中，曲线同线性粘弹性模量 $G(t)$ 平行，间距相应于衰减函数 $h(\dot{\gamma})$ 。材料同图 3，测量温度为 150°C (据 H.M. Laun^[39])

$$G(t, \gamma_0) = \dot{\delta}(t)h(\gamma_0) \quad (6)$$

根据 $p_{21} = G\gamma_0$ 从剪切应力得出 G 是线性的, 根据 $N_1 = G\gamma_0^2$ 从第一法向应力差得出 G 是二次幂的。 $\dot{G}(t)$ 是线性粘弹性松弛模量, $h(\gamma)$ 是 Wagner^[40,41] 引用的阻尼函数, 它也许比衰减函数好。 Osaki 等人^[42] 从聚合物溶液得出类似结果。 这些结果表明, 在模量曲线过渡区开始时, 时间和温度的影响不再象图10或式(6)那样能简单地分开。

5. 一般剪切流

对于确定非线性区内各种剪切分量如何在应力状态下叠加以及提出的哪一个材料方程能最好描述测量得到的状态, 作为测粘流动的一般剪切流是重要的。 用夹心式排列(平行板)可以给出剪切过程的各种时间变化, 包括方向的改变。 例如 Osaki^[43] 对聚苯乙烯溶液进行的两级试验, 或 Wagner 和 Stephenson^[44] 建议的“脉冲应变试验”以研究熔体网状结构的断裂和再生。 流变定常剪切流(即在不变的剪切速度下达到定常应力状态以后)上还叠加了简谐振动, 在聚合物溶液^[45] 和熔体^[46] 中是平行叠加, 在溶液中也做正交叠加^[47]。 从定性看所有情况下得到的结果相同: 定常量不因振动叠加而改变, 而各振动量(尤其是 $|G^*|$ 和 G' 以及相移 δ) 则依据叠加的常剪切速度的大小而明显变化。

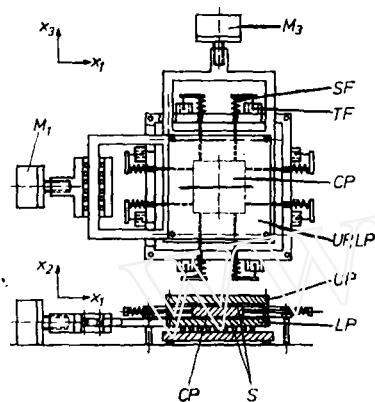


图 11 用于测量聚合物熔体一般剪切流(尤其变形速度主轴任意旋转时)的夹心式流变仪示意图

此流变仪由一块中心板 CP 组成, 此板在外缘由八根连接杆沿水平方向拉紧。杆的末端有八个测力元件, 每个元件由一个平板弹簧片 SF 和一个很灵敏的位移传感器 TF 组成, 中心板的上面和下面都有塑料熔体 S (0.5 或 1mm 厚), 其外侧各有一板 (UP, LP) 予以限定。这两块板互用螺钉紧固, 构成滑动架, 用两个马达 M_1 和 M_3 使其在方向 x_1 和 x_3 上互不相干地移动。由此可对此装置中的熔体施以 x_1 和 x_3 方向上的剪切。给马达 M_1 和 M_3 预先编好相应的程序就能以任意形式给出剪切。

图12示出此仪器的照片。中间是中心板, 由此板向外框架伸出八根杆连接测力用的弹簧片。掀掉夹心的上片, 可以看见带四个螺栓的下板, 放入试样后用此螺栓旋上上板。如果用此装置还解释不了所有的实验问题, 尤其是非寻常的边界条件问题, 那么我们用图13来介绍对易熔的聚异丁烯获得的结果。此结果包含着聚合物熔体剪切流时流动方向改变的基本要素。

按图13试验, 时间点 $t = 0$ 时 x_1 方向上加上剪切速率 $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 = 0.1s^{-1}$ 。在最长的初始剪切时间 t_c (曲线 Δ) 内, 剪切应力 p_{21} 的变化显示出聚乙烯(图8)中已知的最大值, 然后

下降到平衡值。在时间点 $t_c = 104.3 \text{ s}$, 加上剪切速度 $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 = 0.1 \text{ s}^{-1}$. 于是得出, 相应的切应力 p_{23} 从零开始沿一条起动曲线变化, 在所有情况下约 $t_c + 35 \text{ s}$ 时两个分量 p_{23} 和 p_{21} 互

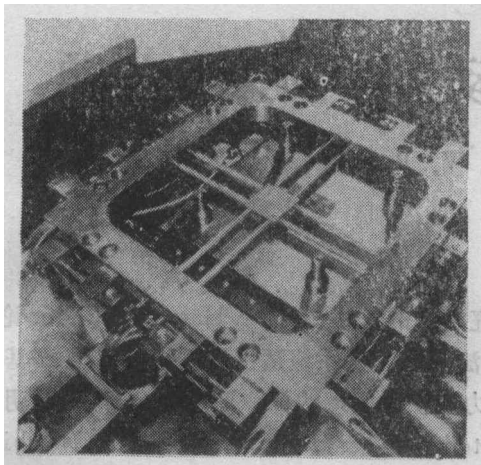


图 12 夹心式流变仪照片。滑动架上半部在旋松螺钉后取掉, 可看见带八根连接杆的中心板, 其外框带八个弹簧片用以测量反作用力, 可在两个方向活动的下板上有四个螺钉, 用以装配上板

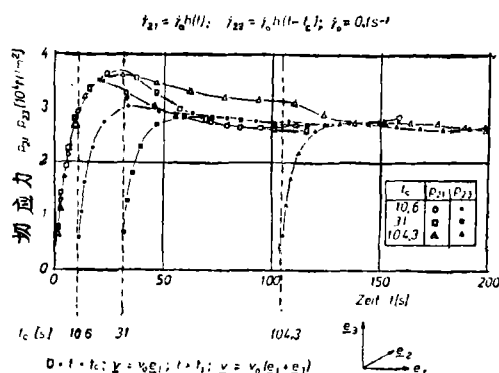


图 13 剪切方向旋转时切应力 p_{21} 和 p_{23} 的曲线。聚异丁烯试样 (Oppanol B 15 在 23°C 时) 的剪切应变为 $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 h(t)$, $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 h(t - t_c)$. t_c 是加上分量 $\dot{\gamma}_{23}$ 的时间。剪切速率分量值相同, 即 $\dot{\gamma}_0 = 0.1 \text{ s}^{-1}$.

相重叠。这个结果的实质是: 当变形速度的方向旋转时, 应力状态以及分子取向需要经过一段不能忽略的时间后才能转向同一方向。这仅指剪切应力而言, 可惜用此装置测不到法向应力差 (原理上借助双折射这种测量是可能的^[28])。 $t > t_c$ 时 p_{21} 和 p_{23} 的平衡值小于 $t < t_c$ 时 p_{21} 的平衡值, 因为在小于 45° (相对于 x_1 方向, 也相对于 x_3 方向) 的范围内, 变化的新的主剪切速率为 $\sqrt{2}\dot{\gamma}_0$, 而且所研究的聚异丁烯是结构粘性的。这里所陈述的结果在聚合物熔体流体动力学研究中无疑应予以考虑, 因为在一般流动 (例如塑料加工机械) 中每个质点的变形速度主方向是不断变化着的。

参 考 文 献

- 1 US-Norm ASTM D 1238-73, Deutsche Norm DIN 53735, Schweizer Norm VSM 77135.
- 2 J. Meissner: Chem. Rundschau 28/Nr. 39, 25 (1975).
- 3 J.M. Dealy: Rheometers for Molten Plastics, Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1982.
- 4 L.R.G. Treloar: The Physics of Rubber Elasticity, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
- 5 B. Marzetti: Giorn. Chim. Industr. Appl. 5, 342 (1923).
- 6 J. Behre: Kautschuk 8, 2 und 167 (1932).
- 7 H.K. Nason: J. Appl. Phys. 16, 338 (1945).
- 8 M. Buck und K. Kerk: Rheol. Acta 8, 372 (1969).
- 9 E.H. Merz und R.E. Colwell: ASTM-Bulletin No 232, Sept. 1958, S. 63.
- 10 E.B. Bagley und A.M. Birks: J. Appl. Phys. 31, 556 (1960).
- 11 E.B. Bagley: J. Appl. Phys. 28, 624 (1957).
- 12 J. Meissner in R. Vieweg und G. Daumiller (Herausg.): Kunststoff-Handbuch Bd. V, Polystyrol, Kap. 3.1. Hanser-Verlag, München 1969.
- 13 J. Meissner: Kunststoffe 57, 397 und 702 (1967).
- 14 B. Rabinowitsch: Z. physikal. Chemie 145, 1 (1929).
- 15 J. Meissner: Pure & Appl. Chem. 42, 553 (1975).
- 16 J. Meissner: Kunststoffe 61, 576 und 688 (1971).
- 17 J.P. Tordella: Rheol. Acta 1, 216 (1958).
- 18 J.P. Tordella: J. Appl. Polymer Sci. 7, 215 (1963).
- 19 E.B. Bagley, I.M. Cabott und D.C. West: J. Appl. Phys. 29, 109 (1958).
- 20 J.D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 3. Aufl., J. Wiley, New York 1980.
- 21 H. Giesekus: Proc. Fourth Internat. Congr. Rheol. 1963, Part 3, 15. Interscience 1965.
- 22 R.B. Bird, R.C. Armstrong und O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, J. Wiley, New York 1977.
- 23 W.W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, Adv. in Polymer Sci. Bd. 16, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- 24 A. Franck: Dissertation Nr. 7158 ETH Zurich 1982.

(下转第 199 页)

GENERALIZED MIXED VARIATIONAL PRINCIPLE AND FEM IN ELASTICITY

Rong Ting-yu
(Southwest Jiaotong University)

Abstract A new type of variational principle in elasticity, called the *generalized mixed variational principle*, has been developed in recent years. Its distinguished feature is that its functional contains some arbitrary additional function, called the *splitting factor*. This new principle unifies all the main existing variational principles in elasticity into one frame and brings to light a more profound relationship among them. In application, it offers us a fresh mathematical means to establish new models for finite element analysis. These models have shown their advantages; by regulating the splitting factor, they give better numerical solutions, and especially, can be used to cope with the thorny ill-conditioned problems in FEM.

This paper gives a summary of the new variational principles in both linear and nonlinear theories of elasticity and presents some discussion on their applications to FEM.

Keywords *elasticity; generalized mixed variational principle; splitting factor; ill-conditioned problem in FEM; generalized mixed FEM*

(上接第 277 页)

- 25 A. Franck und J. Meissner: Rheol. Acta im Druck.
- 26 A.S. Lodge: Elastic Liquids, Academic Press, London 1964.
- 27 G. Astarita und G. Marrucci: Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics, McGraw Hill, London 1974.
- 28 H. Janeschitz-Kriegl: Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- 29 S.M. Freeman und K. Weissenberg: Nature 161, 324 (1948).
- 30 A. Jobling und J.E. Roberts in: Rheology, Vol. II, F.R. Eirich (Herausg.), Academic Press, New York 1958.
- 31 T. Kotaka, M. Kurata und T. Tamura: J. Appl. Phys. 30, 1705 (1959).
- 32 E.B. Christiansen und W.R. Leppard: Trans. Soc. Rheol. 18, 65 (1974).
- 33 H.W. Gao, S. Ramachandran und E.B. Christiansen: J. Rheol. 25, 213 (1981).
- 34 W.F.O. Pollett: Brit. J. Appl. Phys. 6, 199 (1955).
- 35 W.F.O. Pollett und A.H. Cross: J. Sci. Industr. 27, 209 (1950).
- 36 J. Meissner: J. Appl. Polymer Sci. 16, 2877 (1972).
- 37 J. Meissner: Rheol. Acta 14, 201 (1975).
- 38 W. Glissle: Dissertation TH Karlsruhe 1978.
- 39 H.M. L  n: Rheol. Acta 17, 1 (1978).
- 40 M.H. Wagner: Rheol. Acta 15, 136 (1976).
- 41 M.H. Wagner und J. Meissner: Makromol. Chemie 181, 1533 (1980).
- 42 M. Fukuda, K. Osaki und M. Kurata: J. Polymer Sci., Polymer Physics Ed. 13, 1563 (1975).
- 43 K. Osaki, S. Kimura und M. Kurata: J. Rheol. 25, 549 (1981).
- 44 M.H. Wagner und S.E. Stephenson: Rheol. Acta 18, 463 (1979).
- 45 H.C. Booij: Rheol. Acta 5, 215 (1966).
- 46 T. Kataoka und S. Ueda: J. Polymer Sci. A-2, 7, 475 (1969).
- 47 J.M. Simmons: Rheol. Acta 7, 184 (1968).
- 48 H.M. Laun und J. Meissner: Rheol. Acta 19, 60 (1980).
- 49 H.M. Laun: Rheol. Acta 21, 464 (1982).
- 50 H. H  rlmann, J. Meissner, L. Berger und S. Gernet, in Vorber  itung.
- 51 L. Berger, unver  ffentlicht.

李素琴译自: *Chimia*, 38, 2 (1984); 35—45. (刘大有校)