

# 聚合物熔体流变测量方法的发展 (II)

J. Meissner

## 6. 聚合物熔体的拉伸性质

聚合物熔体拉伸性质在流变学研究中(如同在塑料工艺中)具有特别重要的意义。同低粘性流体(如水)相反,聚合物在溶解和熔化状态时可以经受十分显著的拉伸而不断裂。基于此特性创立了一个完整的工业分支,即纤维工业。在其它一些加工过程中(如薄膜和空心体的吹制、高速涂布),甚至在压铸过程中,聚合物熔体不只承受剪切同时也承受拉伸。加工时熔体在凝结前最后的变形阶段常常是一拉伸过程,因而拉伸对成品中分子取向的影响特别值得注意,确切地说是对工艺和物理特征的各向异性的影响。

聚合物熔体拉伸研究最早始于1938年,对聚合物熔体超过玻璃化转变温度时的蠕变进行试验,目的是求取分子量和温度对拉伸蠕变和蠕变复原的影响<sup>[52]</sup>。最近15年这个领域的实验工作已有了显著的进展。Petric的专著<sup>[53]</sup>对几乎全部文献进行了总结,综述了各种有关拉伸流的观点。

聚合物熔体拉伸流变测量学的当今水平是以下几方面的技术进展促成的:

- a) 使用了载体流体,用它的浮力来抵偿聚合物熔体试件的重力作用<sup>[52,54,55]</sup>。
- b) 试件末端贴在轻金属小板上,此小板作试件支架用,代替材料试验中一般的夹具<sup>[56,57]</sup>。
- c) 测量装置水平放置,好处是聚合物熔体密度和用作载体的硅油密度不必要完全一致<sup>[58,59]</sup>。
- d) 拉伸变形结束时切断试件,将该时刻取作为 $t_1$ 。由于收缩,可将 $t_1$ 时达到的总拉伸分成粘性部分 $\varepsilon_V$ 和可逆部分 $\varepsilon_R$ ,即 $\varepsilon(t_1) = \varepsilon_V + \varepsilon_R$ 。另外用得到的试件切段的质量表示试验进行好坏的参数<sup>[60-62]</sup>。
- e) 使用旋转式夹具。这是一种新式夹具,由几对旋转齿轮组成,其优点是可能获取的总拉伸不再受仪器结构长度的限制<sup>[60-62]</sup>。
- f) 使用伺服马达来代替马达,以使试件变形。由于这一改进,使拉伸试验可以以匀速拉伸速率进行,拉伸过程也可以是变化的 $\varepsilon(t)$ 或拉伸应力 $\sigma(t)$ 是变化的。当然这有一个前提条件,即熔化的一段试件中始终存在拉伸应力( $\sigma > 0$ )<sup>[63]</sup>。
- g) 温度场均匀。在整个测量时间内的试件温度随时间和地点的变化保持在 $0.1^\circ\text{C}$ 以下<sup>[62,64]</sup>。
- h) 使用新式旋转夹具以进行任意的多轴拉伸试验(简单的、等双轴的、平面的、“任意的”)<sup>[62,65]</sup>。

下面将讨论各种拉伸方式使用的仪器和由此获得的新结果。

## 7. 简单拉伸

实验证明，简单拉伸试验时可使用两种不同类型的流变仪，其优缺点可互相补充。一种是竖式的仪器，它是由 Cogswell 和 Münstedt<sup>[56-57]</sup> 研制成功的。另一种是我们研制的卧式流变仪。它的优点是，当变形结束时切断试件，有可能知道变形均匀程度。此仪器的关键部件如图14所示。移动滑块可使试件发生不同程度的拉伸。控制伺服马达亦能使应力按预定方式变化，例如蠕变试验时拉伸应力为常数。图5的曲线就是用此种装置得出的<sup>[24,25]</sup>。

此设备的优点是：可对小试样进行试验，对化学性能非常确定的物质进行研究时，这一点尤为重要，因只有很少量的这种物质可供试验。例如图5中用的分子量分布很窄的通过阴离子聚合成的聚苯乙烯标样。据聚合物分析观点，这种测量方法还可进一步发展以用于更少量的试件。目前对于 300 mg 的试件尚可进行这种拉伸试验，不过在测量仪器微型化过程中要求相应地改进测量方法的精确度和灵敏度。困难在于，粘贴处附近不可能满足只有一个应力分量的简单延伸和简单应力状态这种条件。此处出现复杂应力状态。这种应力状态使粘贴过的原试件（见图15a）发生如（b）所示的不均匀变形。这时试件的原始长度  $L_0$  拉长到名义长度  $L_n$ 。  $L_n$  被用来控制伺服马达。一眼即能看出这里必定有误差。若是均匀变形就应象图15（c）得到修正了的长度  $L_c$ 。通过切断试件可求得修正函数。根据此修正函数进行的试验，可使得预先给定的条件——拉伸应力或拉伸速度不随时间而变——在变形均匀的试件

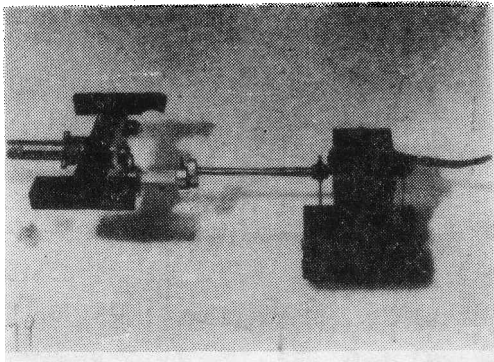
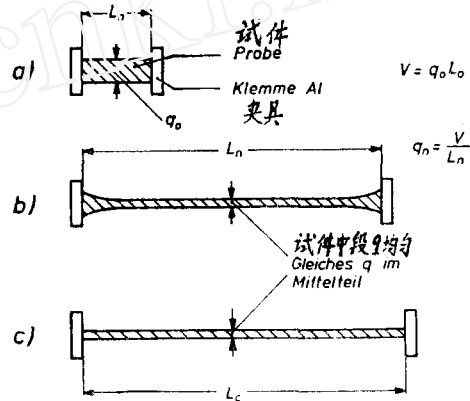


图14 聚合物熔体拉伸流变仪的关键部件（带有粘贴上的支架个）。图右：由两个片状弹簧和一电子位移传感器组成的测力系统。图左：受伺服马达支配的活动滑块。在两个垂直销钉上挂有铝制夹具，在它上面贴有明显可见的试件。试件和力传感器之间的加长杆能提高变形试件的温度稳定性。图上关键部件（直到试件轴的上部）均置于硅油中，以使用浮力抵偿重力对试件的作用



$$\text{名义值: } \sigma_0 = F/q_n = F L_n / V = \text{常数}$$

$$\text{理想值: } \sigma_0 = F/q = F L_c / V$$

$$= F L_n \left( 1 + \frac{\Delta L}{L_n} \right) / V = \text{常数}$$

图15 聚合物熔体试件简单拉伸时的不均匀变形。短圆柱形试件端面粘贴在轻金属制的支架上  
a) 原始长度为  $L_0$  的试件（画有阴影）  
b) 拉伸到名义长度  $L_n$ ，靠近支架处有不均匀变形  
c) 修正了的均匀变形时的长度  $L_c$ ，试验结束时切断试件，从切出的试件中心区段质量可算出  $L_c$ ，并经检查后输入控制试件变化的伺服装置中<sup>[24,6,6]</sup>

中段基本上得到满足（即保持在很窄的范围内）。按图5作试验时，上述的方式可使在图5说明中给出的拉伸应力在整个测量过程中稳定在2%以内。

上述仪器的夹具是固定的，试件粘贴在端面上。对此可提供一替代装置，即旋转夹具。

[62, 64] 详述了此种夹具的研制, 本文不再赘述. 流变仪的组成包括: 厚壁的铜壳 CT, 铜盖 CC 和其间的玻璃板 GC (图 16), 旋转夹具 RC<sub>1</sub> 由两个带槽的辊子 (一对齿轮) 组成. 熔融态带子 S 穿过辊筒, 带子本身浮在硅油中 (图上点划线所示). 使用马达 M 驱动旋转夹具. 在两个片状弹簧的自由端 LS, 马达 M 同旋转夹具的轴牢牢相连. 用一根细而易弯的导线将马达同外界接通, 而不影响片状弹簧的复位性能. 这样压入带子所需的扭矩通过马达扭矩予以补偿, 因而不会改变片状弹簧的偏移. 片状弹簧仅因带子施加在旋转夹具上的力  $F$  而弯曲, 这种弯曲在位移传感器 T 上灵敏地反映出来, 经校准后作为力记录下来. 流变仪中必需的第二个夹具, 要求结构十分简单, 因为只能在侧面上量拉力. 图 17 示出流变仪总图,

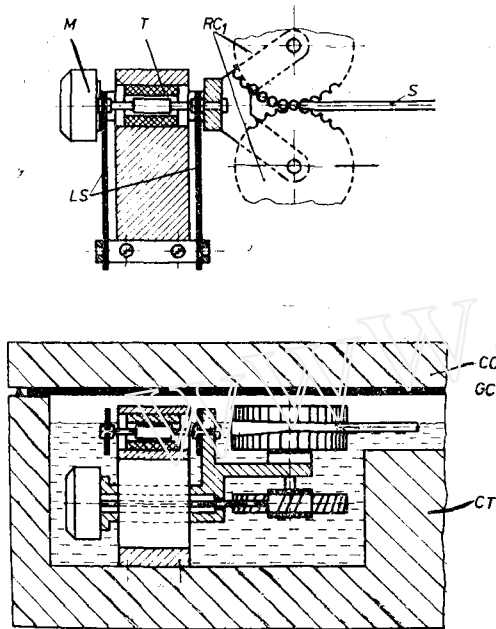


图 16 聚合物熔体拉伸流变仪剖面图 (带测力用的旋转夹具). 解释见 [62, 64]

是在盖子掀开后拍摄的. 在硅油表面之下安有 13 个剪具, 在变形时间结束后将带子剪成小段. 从这些小段的质量可推出真正的拉伸和变形的均匀性. 结果表明, 当拉伸很大时, 只有选用的质量判据对试验过程合格时才能对拉伸

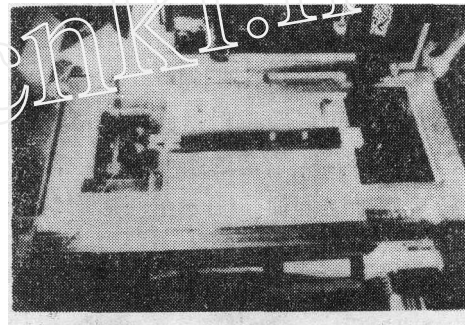


图 17 聚合物熔体简单拉伸试验用的带旋转夹具的流变仪 [62, 64]. 由三部分组成的流变仪的盖子已掀去. 左边是图 16 示意的旋转夹具, 带有测量拉力的装置, 用伺服马达驱动 (图右下), 不仅能进行简单拉伸试验, 也能做其它试验 [63]

状态作出可靠的推断. 与时间有关的带子变形的恢复量亦可求得, 方法是将带子切成小段后打开铜盖, 用照相方法求出小段带子松弛长度同时间的关系. 但玻璃盖 GC 不要打开, 以免槽内温度在这段时间里下降.

放入流变仪中的试件是一细心挤压过的圆形带子. 其整个长度上的剖面 and 内方位必须是均一的. 在放入热油槽中熔化后, 带子依其压入的方位收缩. 一当达到平衡长度, 带子就被夹入夹具中. 然后使齿轮副以不变的速度旋转. 于是拉伸使度  $\dot{\epsilon}_0$  定常的试验开始了,  $\dot{\epsilon}_0$  是 Hencky 拉伸  $\epsilon$  的时间导数. 其定义是: 对于整个变形过程中位于两个旋转夹具之间的体积元 (其原始长度  $l_0$ , 时间为  $t$  时的长度  $l(t)$ ), 下式成立:

$$\epsilon(t) = \ln \{l(t)/l_0\} = \ln \lambda(t) \quad (7)$$

旋转夹具的优点是, 在完全遵循试验条件下, 总拉伸可很大而且变形均匀. 因此有可能在支化的聚乙烯试验中, 总拉伸达到  $\epsilon = 7$ . 这相当于  $\lambda \approx 1100$  的延伸. 假如要用固定的夹具取得同样大小的总拉伸, 试件原始长度 (旋转夹具的间距) 若为 1 米, 那么整套装置长

度就必须在 1 千米以上！

在不变拉伸速度  $\dot{\epsilon}_0$  下求得的拉伸应力除以  $\dot{\epsilon}_0$ ，所得拉伸粘性（类似剪切粘性）为

$$\mu(t) = \sigma(t) / \dot{\epsilon}_0 \quad (\epsilon(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t) \text{ 时}) \quad (8)$$

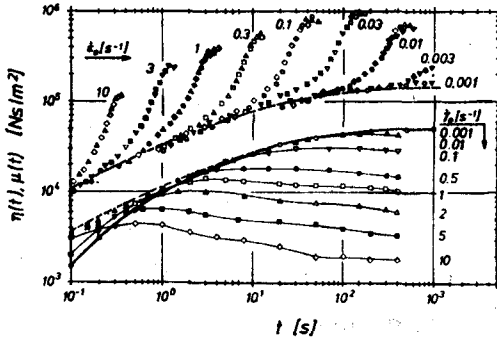


图 18 150°C 时支化聚乙烯熔体剪切  $\eta(t)$  和拉伸  $\mu(t)$  应力粘性。用 [67] 的新结果补充了 [36] 的老结果。材料说明见 [15] 的试件 IUPAC-A

这种试验的结果极其意外，尤其对支化的聚乙烯进行测量，并将拉伸和剪切结果作比较时（见图 18）<sup>[36,37]</sup>

在此双对数图解中清楚看出，变形速度小时剪切（剪切速度  $\dot{\gamma}_0 = 10^{-3} \text{s}^{-1}$  时测到的）和拉伸（ $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{s}^{-1}$  时测到的）的起动呈线粘弹性。两条线粘弹性材料函数  $\mu(t)$  和  $\eta(t)$  相差 3 倍。不可压缩牛顿流体亦如此，Trouton 已从实验求得<sup>[38]</sup>。当剪切速度增大时，剪切粘性总以线粘弹性起动，形成

极大值，剪切速度愈大向下弯曲愈早，从而证实了图 8 已示出的与时间有关的结构粘性。我们称这种关系为**剪切变稀**。拉伸加载时熔体情况相反：在线粘弹性起动后，拉伸粘性从一定的变形开始急剧上升而且以 10 为底的指数规律上升，从而**拉伸增强**。本文虽未从理论上探讨，但注意到这种令人意外的拉伸状态的基本特点可用 Lodge 的胶状液体理论解释<sup>[68]</sup>。Wagner 用式（6）中已提及的剪切时的衰减函数  $h(\gamma)$  和相应的拉伸时的  $h(\epsilon)$  修改了 Lodge 理论，于是简单拉伸和简单剪切时的状态均可用线粘弹性时间相关性和与变形方式相应的衰减函数描述<sup>[41]</sup>。分子量、分子量分布和支化度对聚乙烯拉伸状态的影响也被研究过<sup>[70]</sup>。其中线性聚乙烯在试件制造和精密拉伸试验的进行方面有特殊的困难。

当拉伸很大时，甚至在拉伸速度和变形均匀性误差极小的情况下，所得到的结果（即应力

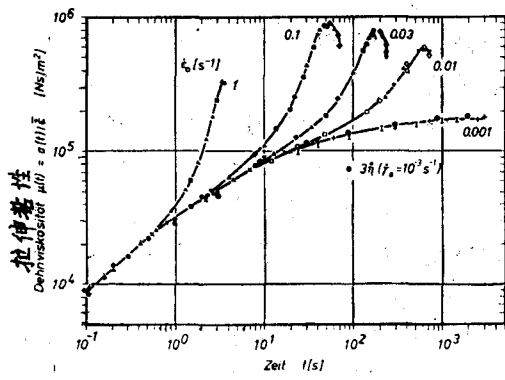


图 19 150°C 时，支化聚乙烯熔体（20°C 时的密度  $\rho_{20} = 0.920 \text{g/cm}^3$ ，融化指数  $\text{MFI} = 1.37$ ）在不同拉伸速度  $\dot{\epsilon}_0$  下的拉伸粘性  $\mu(t)$  及其同线粘弹性剪切粘性  $\eta(t)$  的比较 (Raible<sup>[64,71]</sup>)。表内列出试验质量数据。 $\dot{\epsilon}_0$  是名义拉伸速度， $\epsilon_0 t_1$  是试验结束时达到的名义拉伸。 $\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0$  是拉伸速度平均误差， $\Delta q / \bar{q}$  表示拉伸的均匀性，其中  $\Delta q$  是总共 13 段带子中最粗和最细带段的横断面（在试验结束时，切开试件获得的）之差。应该注意，在误差  $\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0 = 2\%$  和总拉伸  $\epsilon = 7$  时拉伸应力中的误差至少为 14%<sup>[62,71]</sup>

test	Nominal strain rate $\dot{\epsilon}_0$ [s <sup>-1</sup> ]												
	0.1	0.3	1	3	10	30	100	300	1000	3000	10000	30000	100000
$\epsilon_0 t_1$	3.16	10	31.6	100	316	1000	3162	10000	31622	100000	316227	1000000	3162277
$\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0$ (%)	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Delta q / \bar{q}$ (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

拉伸图解) 有时性质相反, 从而导致错误的解释。对于总拉伸很大的情况, 只有用[62]中导出的、经详细论证的试验质量判别参数, 得出的结论才是可靠的。图19综合了在总拉伸 $\epsilon = 7$ 以内(这是目前能得到的最大总拉伸, 相当于 $\lambda = 1100$  拉伸距离) 最佳试验结果。这些结果清楚表明, 聚乙烯熔体的增强超出最大值, 并且在整个范围内尽管拉伸速度不变, 拉伸应力不会达到平衡值 [64,71]。

拉伸研究的另一结果是, 可逆拉伸项 $\epsilon_R$ 可从试验结束时绳段的收缩确定。图20示出 $\epsilon_R$ 同总拉伸 $\epsilon$ 在不同拉伸速度下的关系。这同测量结果有关。对于 $\epsilon \leq 4$ , 这些结果都是按应力拉伸图解或应力粘性(图18)求得的; 至于 $\epsilon > 4$  的值请看 [67] 和[62]。据此, 当拉伸速度最小时可逆拉伸是微不足道的, 它随拉伸速度增加而变大, 直到最后拉伸速度最大时 ( $\dot{\epsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ ), 曲线 $\epsilon_R(\epsilon)$ 的变化接近 $45^\circ$  直线。这就是说, 当拉伸速度大而拉伸不是太大时, 聚合物似橡胶, 因为总拉伸的绝大部分是可逆的; 而在拉伸速度小时同样的熔体却更象粘性流体。图20的曲线说明拉伸速度的巨大影响, 这证明外来载荷加载的速度对变形特性的影响, 对于聚合物熔体来说是十分强烈的, 对于橡胶状液体来说是普遍的。

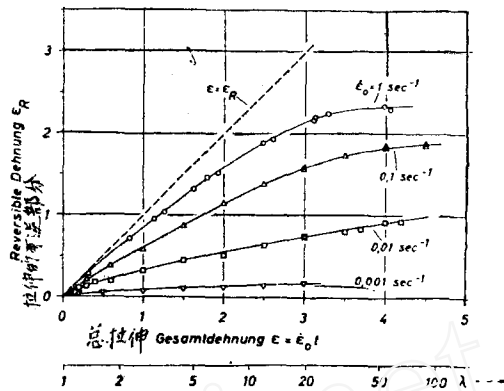


图 20 聚乙烯熔体以不变的拉伸速度 $\dot{\epsilon}_0$  拉伸时的可逆部分 $\epsilon_R$ 。材料和温度同图 16。第二个横坐标轴是按 $\lambda = \exp \epsilon$  (Hencky 拉伸 $\epsilon$ ) 得出的拉伸距离 $\lambda$

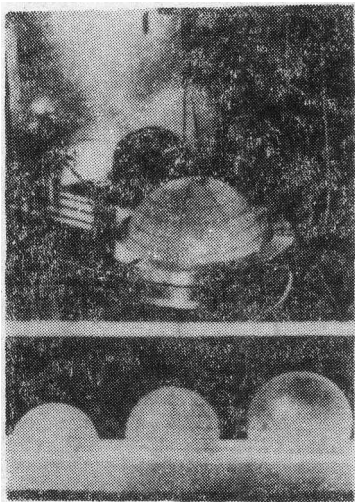


图 21 聚合物熔体等双轴拉伸用的“气泡膨胀技术”示图。De Vries和Bonnehaï 将它用于聚苯乙烯和PVC [72]

### 8. 等双轴拉伸

没有正确的材料本构方程知识, 要将熔体的剪切性质换算成简单拉伸时的性质(或反过来)是困难的。类似地, 从简单拉伸时的性质推算出等双轴拉伸时的性质也一样是困难的。在工业生产过程中经常出现这种拉伸, 长时间以来苦于无合适的测量方法。“气泡膨胀技术”多年来是唯一的一种测量方法。它将切好的圆形聚合物板沿边夹紧、加热并使一面承受固定的气压。在此压力下板鼓成气泡形。从侧面和上面摄下此气泡生成情况。然后通过摄下的图形, 导出材料流变特性, 其中等双轴变形条件仅适于极点。图21示出此测量方法 [72]。通过特殊的压力控制, 使应力变化在某一范围内进行 [73]。等双轴拉伸相当于单轴收缩(同简单拉伸试验相反)。在此基础上于不久前提出一测量方法, 它将两个印模压在一

起, 其间的熔体做等双轴拉伸。熔体的印模面之间的低粘性流体必须使熔体不粘附在印模上, 否则等双轴拉伸流会叠加上剪切流 [74]。

我们另外构思研制出一种流变仪, 能用于各种拉伸模式。此仪器的关键件是一种新装配

的旋转夹具，见图 22<sup>[66]</sup>。夹具主要由两个带纵向槽的圆柱体组成，它们内部各有一步进马达和必要的传动装置。夹具是弹性支撑着的，并在材料进入方向（在两个转筒 RC 之间进入）以及与之垂直方向上使其偏转，同作用力的分量成正比。以此方式可测出力分量。穿过两个滚筒 RC 的材料被卷到辊子 WU 上，而不会影响零点和两个分力的修正曲线。

若将这样两个夹具对立而放，就能对带状试件作简单拉伸试验。两个夹具中的所有辊子的转速是相等的。等双轴拉伸时使用 8 个旋转夹具，并将它们象图 23 排成一圈。试件为一圆

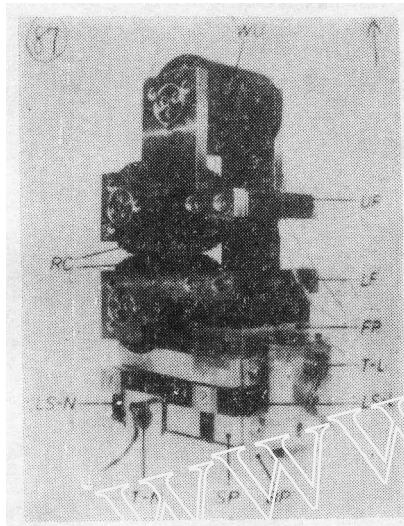


图 22 聚合物熔体多轴向拉伸用的旋转夹具。RC=转筒。UF=框架上部，它支承着两个转筒上面的一个 RC 和另一卷筒 WU。LF=框架下部，它支在框架板 FP 上，此板经四个片状弹簧 LS-L 固定在中间板 SP 上。SP 又经四个片状 LS-N 与底板 BP 连接。对 RC 加力时，整个夹具作弹性偏转，同试件进入成纵向和横向的分力由两个位移传感器 T-L 和 T-N 以电信号方式给出

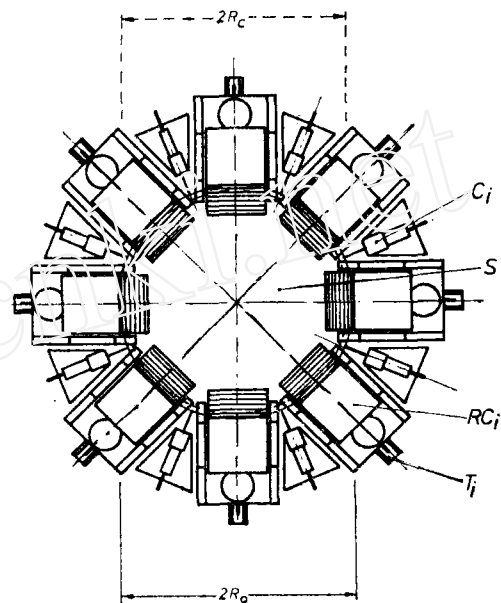


图 23 8 个旋转夹具圆形排列而成的等双轴拉伸流变仪。夹具  $RC_i$  间的剪具  $C_i$  在一对辊子的接触线之外将盘状试件 S 不连续地切成 8 条，然后将它们转入夹具中，从而不干扰力的测量

盘，开始时厚 5mm，直径 350mm。最先研究对象是聚异丁烯，它在室温时是熔体。取去旋转夹具的上面部分后放入试件。为防止聚异丁烯盘受重力影响下陷，在装置中间放一涂有滑石粉的桌子以支承。夹具组合好后接上电源，试件就作径向拉伸，在每个夹具上测到作用于试件边缘的力。当然也有困难，材料在穿过转筒的接触线之后不再拉伸。因此在夹具之间安装了气动的剪具  $C_i$ ，它间歇地切断试件，于是在基准圈之外试件分切成 8 条，卷入夹具的上面一个辊子，用八个切刀在每个切点上都可切成一个新的基准圈。力的变化曲线不连续。由于基准断面缩小，出现小的跳跃，但算得的应力可望是一连续变化的曲线<sup>[62,76]</sup>。

尽管此装置排成的圆圈近似于八边形，但变形仍很均匀。我们从图 24 可以看到在不同时间点摄下的图案。 $t$  是试验时间。精确衡量变形均匀性大约需 50 个测点<sup>[75]</sup>。

在一次成功的等双轴拉伸试验中，施于 8 个夹具上的力是一致的。由这些力求得径向拉伸应力  $\sigma_{r,r}$ 。对试件上图案照片的处理可得出拉伸变化过程  $\epsilon_{r,r}(t)$ 。最后我们得到对等双

轴拉伸有决定性影响的拉伸粘性。这个结果将连同其它拉伸方式获得的结果一起在下文中讨论。已经证实：拉伸粘性的一种新定义是很有用的。

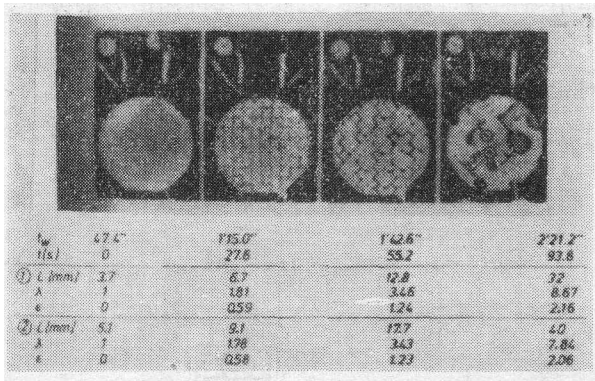


图 24 按图 23 排列的装有聚异丁烯试件的流变仪顶视图。试件上印有图案。图左 (试验时间  $t=0$ )：在接通马达之前试件未变形。向右变形不断增加。肉眼已看出，拉伸是均匀的、等双轴的。试件 (开始厚 5mm) 拉伸到 10—12  $\mu\text{m}$  厚而不会撕裂。图下表的给出了两个不同方向①和②的  $\lambda$  和  $\varepsilon$  (按 Hencky 尺度)。其方位在最右边图上示出

在这里研究的不随时间而变的并在时间点  $t=0$  接通的拉伸速度条件下 (试验参数为  $\varepsilon_0, m$ )，变形速度张量为

$$\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_0 h(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m) \end{pmatrix} \quad (12)$$

每次试验都在  $\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}$  平面上标上一点,如图25所示。图上直线所代表的是特殊情况下的试验,其中  $m = -0.5$  代表已经讨论过的简单拉伸,  $m = 1$  为等双轴拉伸,  $m = 0$  为平面拉伸。图上阴影面指以不随时间变化的拉伸速度进行试验的有效范围。参数  $\varepsilon_0$  代表强度,即变形分量的速度,  $m$  代表试验方式。

上述试验也可用图22中的旋转夹具进行,夹具的几何排列依试验参数  $m$  而定。例如平面拉伸  $m = 0$  可按图 26 长方形排列进行,此时在  $x_2$  方向试件的尺寸不允许改变。在  $x_1$  方向拉伸,

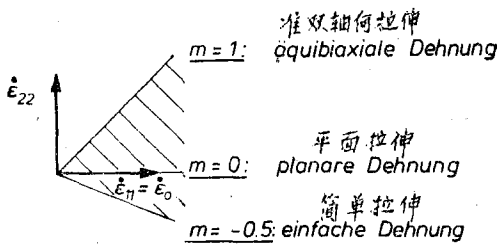


图 25 以  $\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}$  平面上不随时间变化的拉伸速度进行多轴拉伸试验的图解。三种特殊拉伸情况：简单拉伸 ( $m=-0.5$ )，等双轴拉伸 ( $m=1$ ) 和平面拉伸 ( $m=0$ )

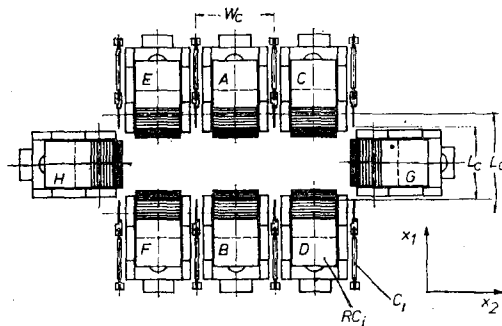


图 26 聚异丁烯熔体平面拉伸试验时图22的旋转夹具长方形排列, 详细说明见正文

因而夹具 A-F 以不变的速度旋转, 而夹具 H-G 不旋转, 用来夹住条状试件和测量  $x_2$  方向作用的力。剪切元件(剪具)又是必不可少的, 它在变形区外将试件边切成带状, 剪下的材料被卷起。进行这种试验时, 仅夹具 A 和 B 之间的面视为基准面, 精确地说对放着的剪具尖之间的长度  $L_c$  和宽度  $W_c$  为基准面。条状试件边角上的变形是看不到的, 对基准面上图案拍摄的照片证实, 这些角距基准面远, 因而角内变形是均匀的, 并符合  $m=0$  的要求<sup>[65,76]</sup>。

平面拉伸方式是有意义的, 因其包含两个物理意义独立的材料信息: 一是  $x_1$  拉伸方向上的应力  $\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$ , 即  $x_1$  方向上作用到夹具 A 或 B 上的拉伸力除以所用试件厚度乘宽度  $W_c$ ; 二是  $x_2$  方向上防止横向收缩的拉伸应力  $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$ , 它由  $x_2$  方向上作用于夹具 C, D 和 G 的力之和组成。这些力之和除以试件厚度和随时间增长的距离  $L_c$  就得到  $\sigma_2$ 。

至于各个应力的描述或者那些不完全令人满意的试验(尤其变形速率阶梯式变化的试验), 本文不予讨论<sup>[65,76]</sup>。我们仅就一般拉伸试验研究结果对粘度概念提出新定义。这对材料性状的讨论以及同简单剪切的试验中材料性状的比较是特别有益的<sup>[65,75]</sup>。尽管还不掌握“正确的”聚合物熔体流变本构方程, 但线性粘弹性极限情况可视作无限小的变形。不可压缩线性粘弹性材料本构方程为

$$\mathbf{p}(t) + p\mathbf{1} = 2 \int_0^t \dot{\mathbf{G}}(t-t') \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t') dt' \quad (13)$$

式中  $\mathbf{p}$  代表应力张量,  $\mathbf{1}$  为单位张量,  $p$  为流体静压,  $G$  为线性粘弹性松弛模量函数,  $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$  已在式(3)引用的变形速率张量。对于简单剪切流动(剪切应力试验)可按式(14)得到剪切应力变化过程, 式中积分用来定义线性粘弹性剪切应力的粘度  $\dot{\eta}(t)$ :

$$p_{21}(t) = \dot{\gamma}_0 \int_0^t \dot{\mathbf{G}}(t-t') dt' = \dot{\gamma}_0 \dot{\eta}(t) \quad (14)$$

对于本文研究过的拉伸流动, 式(12)被视作变形速率。此时应力张量取下列形式:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (15)$$

由于不可压缩性, 只有法向应力差具有决定性影响, 故这里研究的是上文已提及的“拉伸应力”  $\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$  和  $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$ 。第三个差值可由  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  得出:

$$\sigma_3 = p_{11} - p_{22} = \sigma_1 - \sigma_2$$

对于线粘弹性材料, 由本构方程得出

$$\sigma_1(t) = 2\dot{\varepsilon}_0(2+m) \int_0^t \dot{\mathbf{G}}(t-t') dt' = 2\dot{\varepsilon}_0(2+m)\dot{\eta}(t) = \dot{\varepsilon}_0\dot{\eta}/A_1 \equiv \dot{\varepsilon}_0\dot{\mu}_1/A_1 \quad (16a)$$

$$\sigma_2(t) = 2\dot{\varepsilon}_0(1+2m) \int_0^t \dot{\mathbf{G}}(t-t') dt' = 2\dot{\varepsilon}_0(1+2m)\dot{\eta}(t) = \dot{\varepsilon}_0\dot{\eta}/A_2 \equiv \dot{\varepsilon}_0\dot{\mu}_2/A_2 \quad (16b)$$

在式(14)中出现的积分(在线性材料中它相当于  $\dot{\eta}(t)$ ) 代之以符号  $\dot{\mu}_1$  和  $\dot{\mu}_2$ , 因为这与测量的量  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  有关。此外在两个方程中还出现因子  $A_1$  和  $A_2$ , 含有试验方式(以  $m$  表示)。用此方式定义两个拉伸粘性  $\dot{\mu}_1$  和  $\dot{\mu}_2$ , 它们在线性粘弹性材料或者线性极限情况下同剪切的线应力粘性  $\dot{\eta}(t)$  一致(同试验方式无关)。

对于第三法向应力差  $\sigma_3 = p_{11} - p_{22}$  可提出相应的关系式。对于简单拉伸和等双轴拉伸不难看出，所属三个拉伸应力粘度中的一个没有定义，其余两个的因子是一致的。而在平面拉伸中，所有三个应力粘度都定义了，并出现两个不同的因子，即  $A_1 = 1/4$  和  $A_2 = A_3 = 1/2$ 。这自然是由于平面试验时的变形对称性小（同简单的和等双轴的试验相比）。线性粘弹性拉伸应力粘度  $\mu_1$  的上述定义也适用于非线性情况（这时上角标  $(\circ)$  消失）。用此方式能有效地表示非线性状态，这里线性粘弹性剪切粘度  $\eta(t)$  作为基准用。

图27绘出聚异丁烯熔体的简单拉伸和等双轴拉伸的结果。还绘出线粘弹性剪切粘性（在  $\dot{\gamma}_0$  为  $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  时测得的）。明显看出：同线性情况相比，简单拉伸试验时 ( $m = -0.5$ ) 应力粘性显著增长。对于聚乙烯（图18），这一点已为我们所知。同聚乙烯一样，此差别随拉伸速度  $\dot{\epsilon}_0$  增长而变大。等双轴拉伸时 ( $m = 1$ )，经线粘弹性起动后曲线先是在剪切粘性之下，而且是拉伸速度愈大愈在它之下。经过长时间后方向改变，甚至  $\mu_1(t)$  和  $\eta(t)$  两曲线相交。

平面拉伸时的结果出人意外。首先两根曲线  $\mu_1$  和  $\mu_2$  在拉伸速度最小时相当靠近，并同  $\eta(t)$  极其一致（结尾同  $\eta$  的偏离可归因于测量技术上的困难）。拉伸速度较大时  $\mu_1$  的增长超过  $\eta$ ，而  $\mu_2$  在  $\eta$  之下。

我们想要指出一点，修正了的聚合物熔体本构方程必须能描述本文指出的新结果。在此本构方程中出现的各个材料函数同各种化学结构参数的关系可能完全不同。也即可以使拉伸方向上的增强（图27和28中的  $\mu_1$ ）和横向上的软化（ $\mu_2$ ）同熔体各个结构参数绝对相关。

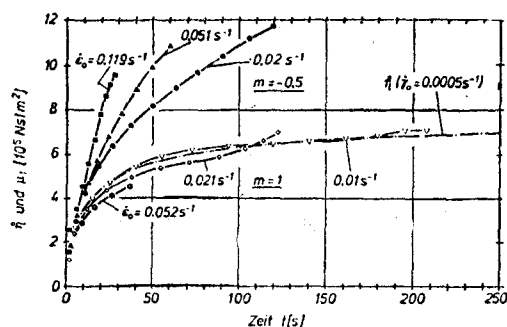


图 27 23°C 时简单 ( $m = -0.5$ ) 和等双轴 ( $m = 1$ ) 拉伸时聚异丁烯的拉伸粘性  $\mu_1$  及其与线粘弹性剪切应力粘性  $\eta(t)$  的比较

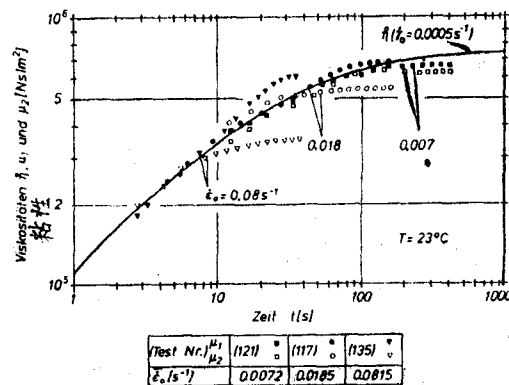


图 28 平面拉伸时 ( $m = 0$ ) 拉伸粘性  $\mu_1$  和  $\mu_2$  及其同  $\eta(t)$  的比较。材料和测量温度同图 27

## 10. 其它的试验

上述拉伸流动自然还不能说是普遍的情况，一方面变形速度  $\dot{\epsilon}_0$  的强度不是常数，而是作为任意时间函数代入，其次至今的研究都是有限的，因主拉伸速度会随时间变化，即  $m$  是  $t$  的函数。在这种情况下，如果到某一时间点  $t_1$  变形速度张量的主轴旋转，那么  $t_1$  时分子所取的方位会影响应力状态的各向异性。拉伸研究中的这一课题同本文第 5 段讨论过的剪切流动课题相应。

事实上用上述装置使这种旋转达到某种程度是可能的。旋转夹具需另装在台架上。借助台架可使每个夹具绕着两个转筒的接触线的中点旋转。第一个预试验是用图29装置进行的。图29左图示出试验第一部分( $t < t_1$ )所用的装置和测量条件。拉伸速度分量在 $x_1$ 方向为 $0.04s^{-1}$ , 在 $x_2$ 方向为 $0.02s^{-1}$ 。  $t = t_1$ 时 $x_2$ 方向上的拉伸速率提高到 $0.08s^{-1}$ , 8个夹具中的4个旋转, 致使在变化了的拉伸速度 $\dot{\epsilon}_{22}$ 时试件的速度和滚筒接触线中心点的滚筒圆周速度具有相同的方向。在进行这种试验时, 材料的特性自然不再由上述粘度决定, 因 $m \neq$ 常数时缺少定义粘度的必要的前提。

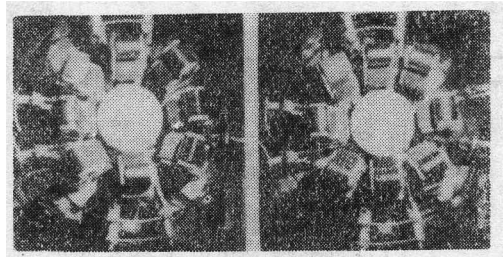


图29 带旋转夹具的拉伸流变仪。适用于 $t_1$ 时刻有变形速度主轴的旋转。用此装置可以在 $t_1$ 时将试验模数 $m=0.5$ 变成 $m=2$ 。在整个试验时间内 $\dot{\epsilon}_{11}=0.04s^{-1}$ 保持不变。 $\dot{\epsilon}_{22}$ 在 $t_1$ 时从 $0.02s^{-1}$ 变成 $0.08s^{-1}$ 。试验材料同图24和27所用<sup>[76]</sup>

至于详细情况和测量结果的讨论请见参考文献[76]。

### 11. 结论和展望

由以上所述可见, 从最初毛细管流变测量技术直到今天, 在聚合物熔体流变测量领域内不断地出现新的和进一步的研究成果。其推动力多半源于塑料技术问题, 即源于工业实验室。拉伸状态的研究是最年轻分支, 它最近才取得进一步发展。这是在对简单拉伸进行有限的研究发展起来的。一些新式构件的采用使仪器得以改进并最终应成为市场商品。

从事实的工业界化学家若欲从本文得到收益, 就要亲自用市场上可买到的测量仪器进行这种研究来求得结构参数变化对流变量的影响。这里还存在如下一些困难(在将来一定会克服): 仪器尺寸小型化, 以便能对小试件进行研究; 制造原型试件, 以测量有定义的流变和热力学发展过程以及精密的几何尺寸; 高温时的测量问题。我们认为, 采用上文已提及的结构件并用本文未提及的其它方法如测量应力状态的流动双折射法<sup>[28]</sup>, 应该可能解决上列问题。

本文未论及的聚合物熔体流变测量的另外一个方面, 是在制造和加工塑料原材料时尤其是将流变方法用于热塑料在线生产控制, 也用于树脂固化反应的研究。这些连同本文所提的方法, 表明聚合物熔体流变测量方兴未艾。

### 参考文献

- 52 E. Jenckel und K. Ueberreiter: Z. physikal. Chemie A 182, 361 (1938).
- 53 C.J.S. Petrie: Elongational Flows, Pitman, London 1979.
- 54 H.J. Karam und J.C. Bellinger: Trans. Soc. Rheol. 8, 61 (1964).
- 55 F.N. Cogswell: Plastics & Polymers 36, 109 (April 1968).
- 56 H. Münstedt: Rheol. Acta 14, 1077 (1975).
- 57 H. Münstedt: J. Rheol. 23, 421 (1979).
- 58 G.V. Vinogradov, B.V. Radushkevich und V.D. Fikhman: J. Polymer Sci. A-2, 8, 1 (1970).
- 59 G.V. Vinogradov, V.D. Fikhman, B.V. Radushkevich und A. Ya. Malkin: J. Polymer Sci. A-2, 8, 657 (1970).
- 60 J. Meissner: Rheol. Acta 8, 78 (1969).
- 61 J. Meissner: Rheol. Acta 10, 230 (1971).
- 62 J. Meissner, T. Raible und S.E. Stephenson: J. Rheol. 25, 1 (1981) und 25, 673 (1981).
- 63 J. Meissner: Trans. Soc. Rheol. 16, 405 (1972).
- 64 T. Raible: Material und Technik 10, 159 (1982).
- 65 J. Meissner, S.E. Stephenson, A. Demarmels und P. Portmann: J. Non-Newtonian Fluid Mech. 11, 221 (1982).
- 66 A. Franck, F. Rakoczi und J. Meissner: in Vorbereitung
- 67 H. Münstedt und H.M. Laun: Rheol. Acta 18, 492 (1979)
- 68 F.T. Trouton: Proc. Roy. Soc. A77, 426 (1906).
- 69 H. Chang und A.S. Lodge: Rheol. Acta 11, 127 (1972).
- 70 H. Münstedt und H.M. Laun: Rheol. Acta 20, 211 (1981).
- 71 T. Raible: Dissertation Nr. 6751 ETH-Zürich 1981.
- 72 A.J. DeVries, C. Bonnebat und J. Beautemps: J. Polymer Sci: Polymer Symposia 58, 109 (1977).
- 73 D.D. Joye, G.W. Poehlein und C.D. Denson: Trans. Soc. Rheol. 16, 421 (1972).
- 74 Sh. Chartrai, C.W. Macosco und H.H. Winter: J. Rheol. 25, 433 (1981).
- 75 S.E. Stephenson: Dissertation Nr. 6664 ETH-Zürich 1980.
- 76 A. Demarmels: Dissertation Nr. 7345 ETH-Zürich 1983.

李素琴译自: *Chimia*, 38, 3 (1984); 65—75, (刘大有 许元译校)