



不同口模直径下聚合物熔体流变特性试验研究

王敏杰^{*1}, 孙秀伟^{1,2}, 刘莹¹

(1. 大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 唐山学院 机电工程系, 河北 唐山 063000)

摘要: 采用双料筒毛细管流变仪, 研究了口模直径从 1.5 mm 减小到 0.5 mm 时聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯 (PP) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 4 种聚合物熔体的流变特性, 并讨论了在口模直径为 0.5 mm 条件下温度对熔体剪切粘度、温度和剪切速率对熔体非牛顿指数的影响。试验结果表明, 在剪切速率 $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, 4 种聚合物熔体的剪切粘度均随剪切速率的提高而减小。PS 和 PMMA 熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而增大, PP 和 HDPE 熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而减小。随着剪切速率的提高, 不同口模直径下熔体剪切粘度的差异逐渐缩小。在口模直径为 0.5 mm 的条件下, 4 种聚合物熔体的剪切粘度对温度的依赖性符合 Arrhenius 方程; 熔体的非牛顿指数随着温度的升高而增大, 随着剪切速率的提高而减小。

关键词: 聚合物熔体; 毛细管流变仪; 口模直径; 流变特性; 非牛顿指数

中图分类号: TQ320 **文献标志码:** A

0 引言

绝大多数聚合物的成型加工都是在熔融状态下进行的, 研究聚合物熔体的流变特性与其结构以及工艺条件之间的相互关系, 对熔体流变本构方程的建立、成型工艺参数的确定、塑件成型质量的提高都是至关重要的。一直以来, 毛细管流变仪被广泛应用在聚合物熔体流变特性的研究上, 但多数学者都只是在一种口模直径且口模直径多在 1 mm 以上的条件下研究熔体的流动特性。Liang^[1]利用毛细管流变仪研究低密度聚乙烯 (LDPE) 流动特性时, 指出入口压力降随着活塞下降速度的提高而增大, 随着口模直径的增大而减小, 但并没有给出口模直径变化对 LDPE 熔体粘度的影响。张结来等^[2]采用高压毛细管流变仪 (口模直径为 1 mm, 长径比为 40:1) 和先进流变扩展系统相结合的方法, 研究了聚偏氟乙烯 (PVDF) 熔体在较宽剪切速率范围 ($1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) 内的流变特性, 讨论了相对分子质量、

温度、剪切速率对 PVDF 熔体非牛顿指数和粘流活化能等流变特性的影响。Sedláček 等^[3]采用口模直径为 1 mm 的毛细管流变仪研究了压力和温度对高密度聚乙烯 (HDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、聚丙烯 (PP)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS) 熔体剪切和拉伸粘度的影响。

近年来微注塑成型技术得到了快速发展, 对于微注塑成型来讲, 微尺度下聚合物熔体的流变特性十分重要。在微注塑成型的充模流动过程中, 由于型腔和流道特征尺寸微小以及表面积与体积比较大, 聚合物熔体的流动行为与传统注塑成型相比有所不同^[4-6], 目前关于这方面的试验研究还很缺乏。因此, 本文采用恒速型双料筒毛细管流变仪, 在剪切速率 $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, 通过试验研究口模直径从 1.5 mm 减小到 0.5 mm 时 PS、PMMA、PP 和 HDPE 熔体的流变特性, 并探讨在口模直径为 0.5 mm 条件下, 温度对熔体剪切粘度、温度和剪切速率对熔体非牛顿指数的影响。

收稿日期: 2007-12-15; 修回日期: 2009-12-02.

基金项目: “十一五”国家科技支撑重点计划资助项目(2006BAF04B13).

作者简介: 王敏杰* (1958-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: mjwang@dlut.edu.cn.

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

试验选取了4种热塑性聚合物,如表1所示。

表1 试验材料

Tab.1 Experimental materials

聚合物	牌号	厂家	注塑温度/℃	熔体指数/ (g·(10 min) ⁻¹)
PS	PG-33	ChiMei	177~260	8.5
PMMA	CM207	ChiMei	210~270	8.0
PP	K7726	燕山石化	230~270	24~35
HDPE	5070	盘锦石化	200~250	6.1~8.0

1.2 试验方法

试验采用 Malvern 公司的 Rosand RH7D 恒速型双料筒毛细管流变仪,选用一组直径 D 分别为 0.5、1.0、1.5 mm 的毛细管口模.该流变仪的核心部件是直径相同而长短不同的两根毛细管口模,其中一根为短口模(口模长 0.25 mm),另一根为长口模(口模长径比为 16).测量时分别从两料筒测得压力降 Δp_r 、 Δp_l ,由于短口模长径比很小,测得的压力降 Δp_r 可近似为入口压力降 Δp_0 ,这样 $\Delta p_l - \Delta p_0$ 即为毛细管上的剪切压力降,用以计算

管壁剪切应力 $\sigma_w = (\Delta p_l - \Delta p_0) \cdot R / 2L$,通过测量体积流量 Q 计算管壁处的剪切速率 $\dot{\gamma}_w = 4Q / \pi R^3$,由此计算得到熔体粘度 $\eta_a = \sigma_w / \dot{\gamma}_w$.

根据4种聚合物的注塑温度分别设定试验温度,并根据聚合物的结构特点、试验温度、流变仪的最大驱动力以及不同口模直径的对比试验要求设定剪切速率范围,如表2所示。

表2 试验参数

Tab.2 Experimental parameters

聚合物	试验温度/℃	$\dot{\gamma}_w / s^{-1}$
PS	204, 218, 232	$2.0 \times 10^2 \sim 2.9 \times 10^3$
PMMA	220, 230, 240	$2.0 \times 10^2 \sim 2.9 \times 10^3$
PP	240, 250, 260	$2.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$
HDPE	200, 215, 230	$2.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$

2 试验结果与分析

2.1 口模直径对聚合物熔体剪切粘度的影响

图1是口模直径 D 分别为 0.5、1.0、1.5 mm 条件下,4种聚合物熔体的剪切粘度 η_a 对剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ (经 Rabinowich 修正)的依赖关系,即粘度曲线.显然4种聚合物熔体均属于典型的假塑性非

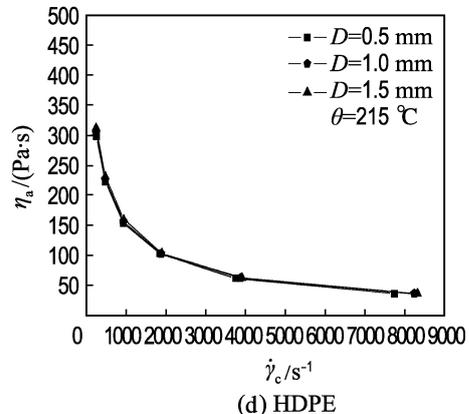
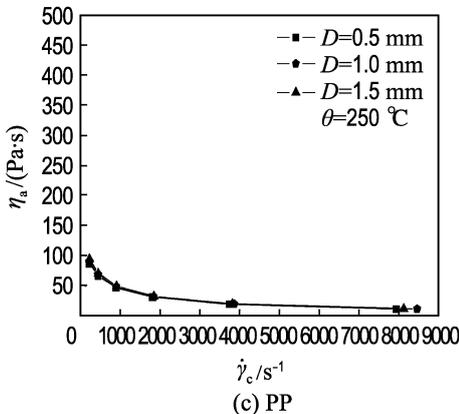
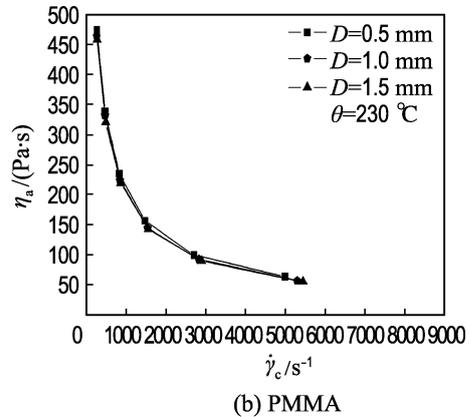
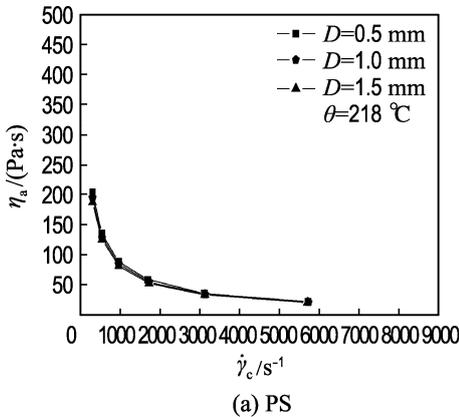


图1 不同口模直径下聚合物熔体的粘度曲线

Fig.1 Viscosity curves of polymer melts with various die diameters

牛顿流体,随着剪切速率的提高,熔体剪切粘度减小.剪切速率的提高使高分子链沿流动方向不断取向、解缠等,并且来不及恢复,因而剪切粘度随着剪切速率的提高而减小.

图2为不同剪切速率条件下4种聚合物熔体的剪切粘度与口模直径之间的关系.可以看出,PS和PMMA熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而增大,PP和HDPE熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而减小.随着剪切速率的提高,不同口模直径下4种聚合物熔体的剪切粘度差异均逐渐缩小,随着口模直径的减小,一方面熔体在入口收敛流动中经历的拉伸作用加强,弹性储能增加,导致压力增大;另一方面熔体流动时的阻力增大,要达到相同的剪切速率,将需要更大的压力,同时熔体因粘性耗散而产生的热量也会增大,从而使熔体温度有所提高.PS和PMMA熔体的剪切粘度对压力十分敏感^[7],随着口模直径的减小,PS和PMMA因入口效应而引起的压力增幅较大,因此压力增大是影响PS和PMMA熔体剪切粘度的主要因素,使得熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而增大.而PP和HDPE熔体的剪切粘度对压力不甚敏感^[7],随着口模直径的减小,PP和HDPE因入口效应而引起的压力增幅较

小,因此粘性耗散造成的温升是影响PP与HDPE熔体剪切粘度的主要因素,熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而减小.随着剪切速率的提高,高分子链沿流动方向的拉伸取向程度增大,高分子链间的缠结解开,分子间的相对迁移变得更加容易,熔体流动阻力减小,粘性耗散作用也减小,口模直径减小造成的压力增大和温度升高效应均有所降低,因而不同口模直径条件下聚合物熔体的剪切粘度差异缩小.

2.2 小口模直径条件下温度对聚合物熔体剪切粘度的影响

在口模直径 D 为0.5 mm的条件下,4种聚合物熔体在不同温度下的粘度曲线如图3所示.可以看出,在相同的剪切速率下,4种聚合物熔体的剪切粘度均随温度的提高而减小.

在不同剪切速率条件下,4种聚合物熔体的剪切粘度对温度的依赖性如图4所示.可以看出, $\ln \eta_a$ 随着 $1/T$ (T 为热力学温度)的增加而呈线性函数形式增大.这意味着在 $D=0.5$ mm的条件下,熔体的剪切粘度和温度之间的关系与大口模直径条件下一样,仍符合Arrhenius方程 $\eta_a = K \times \exp(E_a/RT)$.式中 K 为聚合物材料常数; R 为摩尔气体常数; E_a 为粘流活化能,单位为 $J \cdot mol^{-1}$.

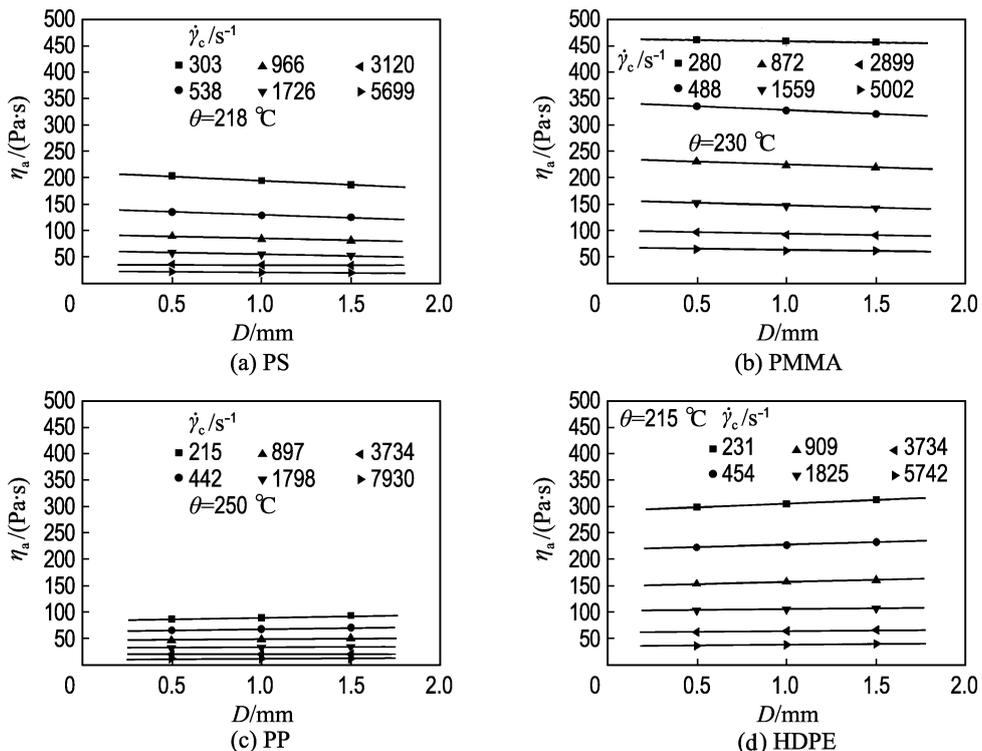


图2 聚合物熔体剪切粘度与口模直径的关系曲线

Fig. 2 The relation curves between die diameter and shear viscosity of polymer melts

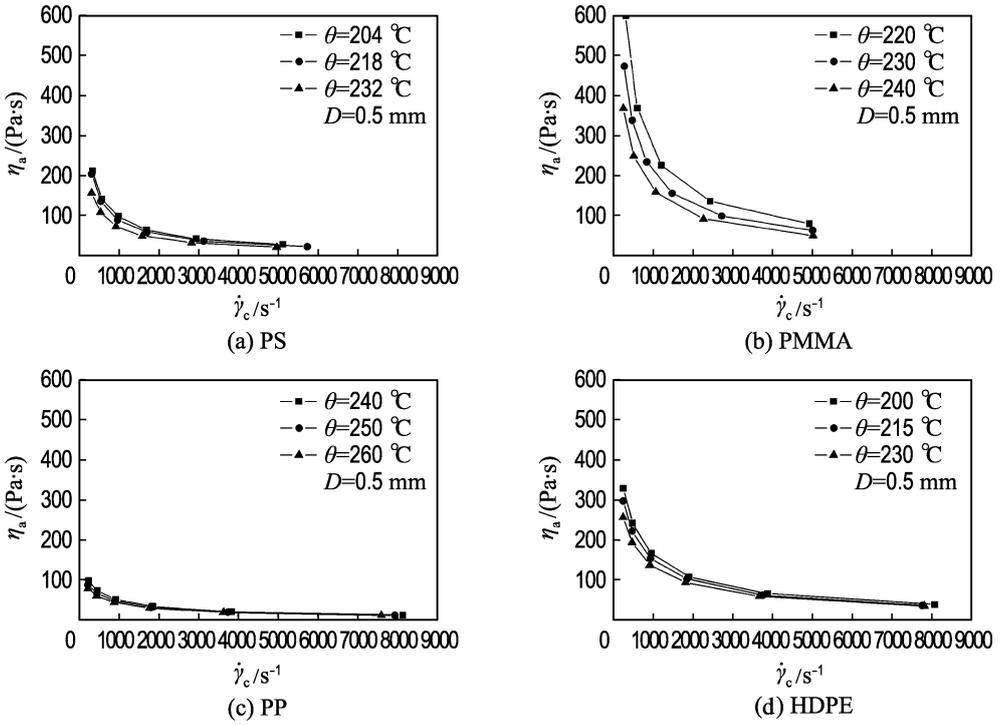


图 3 不同温度条件下聚合物熔体的粘度曲线
Fig. 3 Viscosity curves of polymer melts at various temperatures

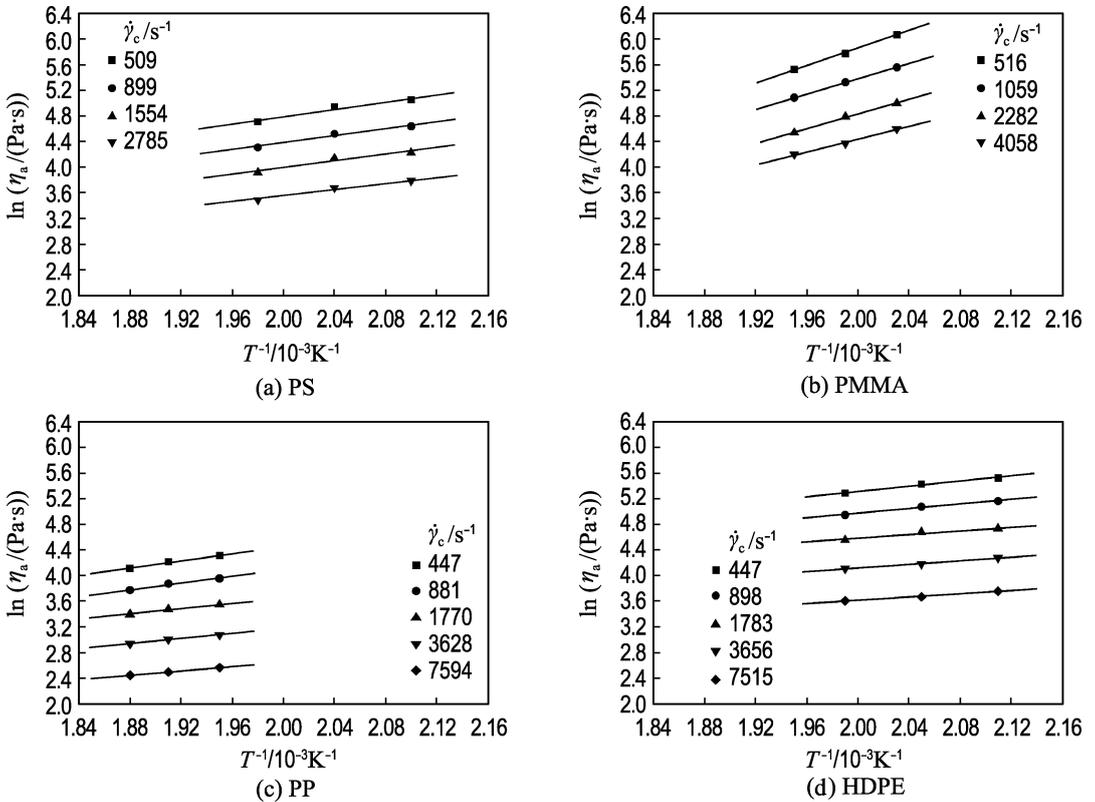


图 4 聚合物熔体剪切粘度与温度的关系曲线

Fig. 4 The relation curves between $\ln(\eta_a/(\text{Pa} \cdot \text{s}))$ and T^{-1} of polymer melts

粘流活化能是聚合物熔体表现剪切粘度对温度敏感性的一种标志. 根据图4中直线的斜率可以求出4种聚合物熔体的粘流活化能, 如表3所示. 可以看出, 熔体的粘流活化能随着剪切速率的提高而减小. 这表明剪切速率大小对熔体剪切粘度的温度敏感性有一定的影响, 在高剪切速率条件下, 熔体剪切粘度的温度敏感性明显下降. 反映在粘度曲线上则是不同温度下的粘度曲线在高剪切速率条件下几乎汇聚到一起(图3), 此时温度的改变不会再引起熔体剪切粘度的很大改变, 也就是熔体的剪切粘度对温度的敏感性减小. 因此, 在高剪切速率条件下, 通过提高温度并不能明显减小熔体的剪切粘度. 而在低剪切速率条件下, 通过提高温度则可有效减小熔体的剪切粘度. 另外, 比较不同聚合物熔体粘流活化能的大小, 可以发现PMMA的粘流活化能要大于PS、HDPE和PP的, 说明PMMA熔体的剪切粘度对温度的敏感性较大, 更适合通过提高温度来减小熔体的剪切粘度.

表3 不同剪切速率条件下聚合物熔体的粘流活化能 E_η

Tab. 3 E_η of polymer melts at various shear rates

聚合物	$\dot{\gamma}_c/s^{-1}$	$E_\eta/(kJ \cdot mol^{-1})$
PS	509	24
	899	23
	1 554	21
	2 785	21
PP	447	24
	881	21
	1 770	18
	3 628	16
PMMA	7 594	14
	516	56
	1 059	49
	2 282	48
HDPE	4 058	42
	447	17
	898	15
	1 783	12
	3 656	12
	7 515	10

2.3 小口模直径条件下聚合物熔体的非牛顿指数

非牛顿指数 n 用于表征一定温度下, 熔体的剪切粘度对剪切速率的敏感性. n 越小, 熔体非牛顿性越强, 熔体的剪切粘度对剪切速率越敏感. 表4为4种聚合物熔体在口模直径为0.5 mm条件下的非牛顿指数 n . 可以看出在恒定的剪切速率下, 4种聚合物熔体的 n 均随着温度的升高而增大. 这是

因为温度越高, 链段运动越剧烈, 链缠结一方面受到剪切应力作用被解开, 另一方面又同时通过热运动而重新建立, 从而部分削减了剪切速率的作用, 使得熔体的剪切粘度对剪切速率的敏感性随温度的升高而减弱, 其中PMMA熔体的 n 增幅最大, 与前面得出的PMMA熔体剪切粘度对温度的敏感性较大的结论相一致. 在恒定的温度下, 随着剪切速率的提高, 4种聚合物熔体的非牛顿指数减小, 熔体的非牛顿性增强, 但减小的程度有所不同, 由大到小依次为PP、HDPE、PMMA、PS. 说明PP、HDPE、PMMA、PS 4种聚合物熔体的弹性依次减小, 在挤出过程中, 与HDPE和PP熔体相比, PMMA和PS熔体更容易出现熔体破裂现象.

表4 聚合物熔体的非牛顿指数 n

Tab. 4 Non-Newton exponent n of polymer melts

聚合物	$\dot{\gamma}_c/s^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$		
		204	218	232
PS	200	0.28	0.31	0.33
	341	0.28	0.29	0.31
	583	0.27	0.26	0.29
	983	0.26	0.23	0.28
	1 699	0.25	0.21	0.26
	2 902	0.24	0.18	0.25
聚合物	$\dot{\gamma}_c/s^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$		
		240	250	260
PP	200	0.58	0.62	0.64
	381	0.51	0.55	0.57
	725	0.45	0.48	0.50
	1 375	0.38	0.40	0.43
	2 629	0.31	0.33	0.35
	5 016	0.24	0.25	0.28
聚合物	$\dot{\gamma}_c/s^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$		
		220	230	240
PMMA	200	0.35	0.42	0.49
	390	0.32	0.37	0.42
	762	0.29	0.32	0.35
	1 486	0.26	0.27	0.28
2 902	0.23	0.22	0.22	
聚合物	$\dot{\gamma}_c/s^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$		
		200	215	230
HDPE	200	0.54	0.57	0.59
	381	0.49	0.51	0.53
	725	0.43	0.45	0.47
	1 375	0.37	0.39	0.41
	2 629	0.31	0.33	0.35
	5 016	0.25	0.27	0.28

3 结 论

(1) 聚合物熔体的粘度特性与毛细管口模直径有关. 试验结果表明, PS和PMMA熔体的剪

切粘度随着口模直径的减小而增大,PP和HDPE熔体的剪切粘度随着口模直径的减小而减小.随着剪切速率的提高,4种聚合物熔体在不同口模直径条件下剪切粘度的差异均缩小.

(2)在口模直径为0.5 mm条件下,PS、PMMA、PP和HDPE熔体的剪切粘度对温度的依赖性符合Arrhenius方程,熔体的剪切粘度均随温度的提高而减小,但减小的程度有所不同,其中PMMA减小得最多,说明PMMA熔体的剪切粘度对温度的敏感性较大,更适合通过提高温度来减小熔体的剪切粘度.

(3)在口模直径为0.5 mm的条件下,随着温度的提高,PS、PMMA、PP和HDPE熔体的非牛顿指数 n 均增大,其中PMMA增幅最大.随着剪切速率的提高,4种聚合物熔体的非牛顿指数均减小,但减小的程度有所不同,由大到小依次为PP、HDPE、PMMA、PS.与HDPE和PP熔体相比,在挤出过程中PMMA和PS熔体更容易出现熔体破裂现象.

参考文献:

[1] LIANG J Z. Effects of extrusion rate, temperature,

and die diameter on melt flow properties during capillary flow of low-density-polyethylene [J]. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 2007, **46**(3):245-249

[2] 张结来,沈烈,李文春,等.聚偏氟乙烯熔体的流变特性[J]. **高分子材料科学与工程**, 2006, **22**(2):123-125,129

[3] SEDLÁČEK T, ZATLOUKAL M, FILIP P, *et al.* On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts [J]. **Polymer Engineering and Science**, 2004, **44**(7):1328-1337

[4] 庄俭.微注塑成型流动理论与工艺试验的研究[D].大连:大连理工大学,2007

[5] YAO D G, KIM B. Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials [J]. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, 2002, **12**(5):604-610

[6] CHEN S C, TSAI R I, CHIEN R D, *et al.* Preliminary study of polymer melt rheological behavior flowing through micro-channels [J]. **International Communication in Heat and Mass Transfer**, 2005, **1**(32):501-510

[7] 丁浩.聚合物工业实用手册[M].北京:化学工业出版社,2002

Experimental study of rheological characteristics of polymer melts under various die diameters

WANG Min-jie^{*1}, SUN Xiu-wei^{1,2}, LIU Ying¹

(1. Key Laboratory for Precision & Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Department of Electro-mechanical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: The rheological characteristics of four polymer melts polystyrene (PS), poly (methyl methacrylate) (PMMA), polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) were investigated using a double capillary rheometer under the die diameter from 1.5 mm to 0.5 mm. The effects of temperature on shear viscosity and the effects of temperature and shear rate on non-Newton exponent of melts were discussed when the die diameter was 0.5 mm. The results show that the shear viscosity of four polymer melts decreases with the increase of shear rate at 10^2 - 10^4 s^{-1} . The shear viscosity of PS and PMMA increases with the decrease of die diameter, but that of PP and HDPE decreases with the decrease of die diameter, and small differences of shear viscosity under various die diameters are observed with the increase of shear rate. When the die diameter is 0.5 mm, Arrhenius equation is found to be suitable to describe the relations between shear viscosity and temperature for four polymer melts. The non-Newton exponent of four polymer melts increases with the increase of temperature and decreases with the increase of shear rate.

Key words: polymer melt; capillary rheometer; die diameter; rheological characteristics; non-Newton exponent