### 第三章 压力型毛细管流变仪

### 3-1 概述

毛细管流变仪是目前发展得最成熟、应用最广的流变测量仪之一,其主要优点在于操作 简单,测量准确,测量范围宽(剪切速率 ge: 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup>s<sup>-1</sup>)。毛细管流变仪可分为两类: 一类 是压力型毛细管流变仪,通常简称为毛细管流变仪;另一类是重力型毛细管流变仪,如乌氏 粘度计(参见第九章)。压力型毛细管流变仪既可以测定聚合物熔体在毛细管中的剪切应力 和剪切速率的关系,又可以根据挤出物的直径和外观,在恒定应力下通过改变毛细管的长径 比来研究熔体的弹性和不稳定流动(包括熔体破裂)现象,从而预测聚合物的加工行为,作为 选择复合物配方、寻求最佳成型工艺条件和控制产品质量的依据;此外,还可为高分子加工 机械和成型模具的辅助设计提供基本数据,并可用作聚合物大分子结构表征研究的辅助手 段。

根据测量对象的不同,压力型毛细管流变仪又可分为恒压型和恒速型两类。恒压型毛细 管流变仪的柱塞前进压力恒定,待测量为物料的挤出速度;恒速型毛细管流变仪的柱塞前进 速率恒定,待测量为毛细管两端的压力差。恒速型的物料流动速率可由柱塞的前进速率得到, 其压力可由柱塞上的负荷单元(Instron 流变仪)或料筒壁上的压力传感器(Gottfert 流变仪)测 得。本章将讨论恒速型压力型毛细管流变仪的测量原理与应用。

压力型毛细管流变仪的构造见图 3-1,其核心部件是位于料筒下部的给定长径比的毛细管;料筒周围为恒温加热套,内有电热丝;料筒内物料的上部为液压驱动的柱塞。物料经加 热变为熔体后,在柱塞高压作用下从毛细管中挤出,由此可测量物料的粘弹性。



图 3-1 压力型毛细管流变仪(恒速型)的构造示意图

物料从直径宽大的料筒经挤压通过有一定入口角的入口区进入毛细管,然后从出口挤出,其流动状况发生巨大变化。入口区附近物料有明显的流线收敛现象,这将对刚刚进入毛细管的物料的流动产生较大影响。物料在进入毛细管一段距离之后才能得到充分发展,成为稳定的流动。而在出口区附近,由于约束消失,聚合物熔体表现出挤出胀大现象,流线又随之发生变化。因此,物料在毛细管中的流动可分为三个区域:入口区、完全发展的流动区、出口区(图 3-2)。图中L为毛细管的总长度,P1为柱塞杆对聚合物熔体所施加的压力,P0为



图 3-2 物料在毛细管中流动的三个区域

## 3-2 测试原理与方法

3-2.1 完全发展区的流场分析

设毛细管半径为 R, 完全发展区长度为 L', 物料为不可压缩流体, 在柱塞压力作用下作 等温稳定的轴向层流。为研究方便, 取图 3-3 所示柱坐标系(r, θ, z):



图 3-3 毛细管中完全发展区的流动

流体的速度方程为:

$$\mathbf{u} = (u_r, u_{\theta}, u_z) = (0, 0, u_z(r))$$
(3-1)
(4:

边界条件:

$$\left. u_{z} \right|_{r=R} = 0$$
 (管壁无滑移)  
 $\left. \frac{\partial u_{z}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$  (流动的对称性) (3-2)

形变速率张量Δ<sub>ii</sub>,其中:

$$\Delta_{rz} = \Delta_{zr} = \frac{\partial u_z}{\partial r} = \mathcal{K}_z$$
, 其余分量为 0;

对于牛顿流体而言,应力张量 $\sigma_{ij}$ ,其中

$$\sigma_{rz} = \sigma_{zr} = \mu \Delta_{zr} = \mu \frac{\partial u_z}{\partial r}$$
, 其余分量为 0;

连续性方程为:

$$\tilde{N} = 0, \quad \text{IP} \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$
(3-3)

动力学方程为:

r 分量: 
$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0$$
 (3-4)

$$\theta$$
分量:  $\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$  (3-5)

z 分量: 
$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\sigma_{rz})$$
 (3-6)

因为
$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{P_2 - P_1}{L'} = -\frac{\Delta P}{L'} = 常数, 所以式(3-6)可化为$$
  
 $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\sigma_{rz}) = -\frac{\Delta P}{L'}$  (3-7)

结合边界条件,可得

$$u_{z} = \frac{\Delta P R^{2}}{4\mu L'} \left[ 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{2} \right]$$
(3-8)

体积流量

$$Q = \int_0^R u_z 2\pi r dr = \frac{\pi \Delta P R^4}{8\mu L'}$$
(3-9)

剪切速率

$$\mathbf{\hat{k}} = \frac{\partial u_z}{\partial r} = -\frac{\Delta Pr}{2\mu L'} \tag{3-10}$$

定义毛细管壁处的剪切速率为表观剪切速率

г

$$\mathbf{\mathfrak{F}}_{a} = \frac{\partial u_{z}}{\partial r}\Big|_{r=R} = -\frac{\Delta PR}{2\mu L'} = \frac{4Q}{\pi R^{3}}$$
(3-11)

可见,只要测得体积流量,即可求出牛顿流体在管壁处的剪切速率。 剪切应力

$$\sigma_{\rm rz} = \mu \frac{\partial u_{\rm z}}{\partial r} = -\frac{\Delta P r}{2L'}$$
(3-12)

则毛细管壁处的剪切应力为

$$\sigma_{\rm R} = -\frac{\Delta PR}{2L'} \tag{3-13}$$

根据式(3-11)和(3-13)即可计算出牛顿流体的粘度。

对于非牛顿流体,其粘度随剪切速率而变化,因此需要重新考虑其体积流量,将式(3-9) 分步积分,可得到

$$Q = \int_{0}^{R} u_{z} 2\pi r dr = \pi u_{z} r^{2} \Big|_{0}^{R} - \int_{0}^{R} \pi \left(\frac{du_{z}}{dr}\right)^{2} dr$$
(3-14)

根据式(3-12)、(3-13),进行变量代换,令

$$r = R \frac{\sigma_{rz}}{\sigma_R}, \quad dr = \frac{R}{\sigma_R} d\sigma_{rz}$$
 (3-15)

则式(3-14)可化为

$$\frac{Q}{\pi R^3} = \frac{1}{\sigma_R^3} \int_0^{\sigma_R} \sigma_{rz}^2 \left(-\frac{du_z}{dr}\right) d\sigma_{rz}$$
(3-16)

对 $\sigma_R$ 微分,并利用 Leibnitz 定律,可得到

$$\frac{d}{d\sigma_{R}} \left( \frac{\sigma_{R}^{3} Q}{\pi R^{3}} \right) = \frac{d}{d\sigma_{R}} \int_{0}^{\sigma_{R}} \sigma_{rz}^{2} \left( -\frac{du_{z}}{dr} \right) d\sigma_{rz} = \left[ \sigma_{rz}^{2} \left( -\frac{du_{z}}{dr} \right) \right]_{\sigma_{R}}$$
(3-17)

因此壁处的剪切速率为

$$\mathbf{\mathfrak{F}}_{\mathrm{R}} = \frac{\partial u_{z}}{\partial r}\Big|_{r=\mathrm{R}} = \frac{1}{\pi \mathrm{R}^{3} \sigma_{\mathrm{R}}^{2}} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} \sigma_{\mathrm{R}}} \left( \sigma_{\mathrm{R}}^{3} \mathrm{Q} \right)$$
(3-18)

因此,只要测得 Q 和 $\Delta$ P,就可根据( $\sigma_R^3$ Q)~ $\sigma_R$ 曲线的斜率计算出流体的粘度,但这种方法 十分繁琐,不易实现。为此将式(3-18)化为如下形式:

$$\boldsymbol{\mathscr{P}}_{R} = \frac{1}{4\sigma_{R}^{2}} \frac{d}{d\sigma_{R}} \left( \sigma_{R}^{3} \frac{4Q}{\pi R^{3}} \right) = \frac{3}{4} \frac{4Q}{\pi R^{3}} + \frac{1}{4} \frac{4Q}{\pi R^{3}} \frac{d\ln\left(\frac{4Q}{\pi R^{3}}\right)}{d\ln\sigma_{R}}$$
(3-19)

定义

$$n' = \frac{d \ln \sigma_{R}}{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^{3}}\right)}$$

则式(3-19)可化为

$$\boldsymbol{\mathscr{R}}_{\mathrm{R}} = \frac{3\mathbf{n}' + 1}{4\mathbf{n}'} \left( \frac{4\mathbf{Q}}{\pi \mathbf{R}^3} \right) = \frac{3\mathbf{n}' + 1}{4\mathbf{n}'} \boldsymbol{\mathscr{R}}_{\mathrm{a}}$$
(3-20)

此式通常被称为 Rabinowitsch 校正公式。 $\sigma_R \sim 4Q/\pi R^3$ 的对数曲线通常为一直线,此时的斜率即为幂律指数 n。否则,应将曲线进行分段线性拟合,或采用多项式进行拟合。

下面以幂律流体为例讨论 Rabinowitsch 公式的应用。

对于幂律流体,有

$$\sigma_{R} = m R^{n}$$

即

$$\ln \sigma_{\rm R} = \ln m + n \ln \varphi_{\rm R} \tag{3-21}$$

结合式(3-20),得到

$$\ln \sigma_{\rm R} = \ln m + n \ln \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) + n \ln \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)$$
(3-22)

所以

$$\frac{d\ln\sigma_{R}}{d\ln\left(\frac{4Q}{\pi R^{3}}\right)} = n' = n$$
(3-23)

即斜率与幂律指数 n 相等, 曲线  $ln\sigma_R \sim ln(4Q/\pi R^3)$ 在  $4Q/\pi R^3 = 1$  处的截距为

$$\ln \mathbf{K}' = \ln \mathbf{m} + n \ln \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \tag{3-24}$$

因此,幂律流体的参数为:

$$n = \frac{d \ln \sigma_{R}}{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^{3}}\right)}$$
(3-25)

$$\mathbf{m} = \mathbf{K}' \left(\frac{4\mathbf{n}}{3\mathbf{n}+1}\right)^{\mathbf{n}}$$

3-2.2 Bagley 末端校正

在前面的分析中, ΔP 应为完全发展流动区的压力降,但实际测量时,压力传感器安装 在料筒壁处,因此实测的压力降包括入口区的压力降ΔP<sub>ent</sub>、完全发展区的压力降ΔP<sub>cap</sub>和出 口区的压力降ΔP<sub>exit</sub>三部分:

(3-26)

 $\Delta P = \Delta P_{ent} + \Delta P_{cap} + \Delta P_{exit}$  (3-27) 且完全发展区的流动长度 L'小于毛细管长度 L。因此,除非毛细管长径比很大(L/D>100),

否则末端效应(入口、出口压力降)会显著影响所测粘度的准确性。

入口压力降的存在是由于物料在入口区经历了强烈的拉伸流动和剪切流动,以致于贮存 和消耗了部分能量的结果。实验发现,在全部压力损失中,95%是由于弹性能贮存引起的, 仅有 5%是由粘性耗散引起的。因此,对于纯粘性的牛顿流体而言,入口压力降很小,可忽 略不计,而对粘弹性流体则必须考虑因其弹性形变而导致的压力损失。相对而言,出口压力 降比入口压力降要小得多,对牛顿流体而言,出口压力降为零;对于粘弹性流体,若其弹性 形变在经过毛细管后尚未完全回复,至出口处仍残存部分内压力,即导致出口压力降。

为了从测得的压差ΔP 准确地求出完全发展流动区上的压力梯度, Bagley 于 1957 年提出 了如下修正方法:虚拟的延长毛细管(实际是完全发展流动区)的长度,将入口区的压力降等 价在虚拟延长长度上的压力降,以保证压力梯度的准确性。记虚拟延长的长度为

L<sub>B</sub>=e<sub>0</sub>R (3-28) 其中, e<sub>0</sub>称为 Bagley 修正因子,于是压力梯度为

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\Delta P}{L' + e_0 R}$$
(3-29)

相应的,管壁上的压力为

$$\boldsymbol{S}_{R} = -\frac{\mathbf{R}}{2} \cdot \frac{\Delta \mathbf{P}}{\mathbf{L}' + \mathbf{e}_{0} \mathbf{R}}$$
(3-30)

为确定 e<sub>0</sub>,可采用如下实验方法:选择三根长径比不同的毛细管,在同一体积流量下,测量压差ΔP 与长径比 L/D 的关系并作图(图 3-4),将直线延长与ΔP 轴相交,其纵向截距等于入口压力降ΔP<sub>ent</sub>;继续延长与 L/D 轴相交,其横向截距等于 L<sub>B</sub>/D=e<sub>0</sub>/2。



图 3-4 不同流量下ΔP 与 L/D 的关系

注意实验中应保持体积流量恒定。若流量变化,相当于剪切速率发生变化,则 e<sub>0</sub> 值不同。由于入口压力降主要因流体存贮弹性能引起,因此一切影响材料弹性的因素(如分子量、分子量分布、剪切速率、温度等)都会对 e<sub>0</sub>产生影响。实验表明,当毛细管长径比较小、剪切速率较大、温度较低时,入口校正不能忽略,否则不能得到可靠的结果;当毛细管长径比 很大时,入口区压降所占的比重很小,此时可不作入口校正。

3-2.3 Mooney 校正

利用 Rabinowitsch 校正计算管壁处的剪切速率的前提是流体是均相的,即粘度是剪切速 率或剪切应力的单值函数。但对于含有填料的体系而言,情形则有所不同,此时会出现管壁 滑移现象。其他影响因素,如粒子的迁移与取向,共混物的凝结或相变,粘性生热等,都会 对实验结果产生影响。这些影响可采用下述方法进行校正,即 Mooney 校正。

假设所有的管壁效应都可用管壁滑移速度来描述。这个速度既可是正值(相当于稀释效 应),也可是负值(相当于吸收或稠化效应)。因此,式(3-16)可写成

$$\frac{Q}{\pi R^3} = \frac{u_s}{R} + \frac{1}{\sigma_R^3} \int_0^{\sigma_R} \sigma_{rz}^2 \left(-\frac{du_z}{dr}\right) d\sigma_{rz}$$
(3-31)

us为表观滑移速度。上式可改写为:

$$\frac{Q}{\pi R^{3}\sigma_{R}} = \frac{\beta}{R} + \frac{1}{\sigma_{R}^{4}} \int_{0}^{\sigma_{R}} \sigma_{rz}^{2} \left(-\frac{du_{z}}{dr}\right) d\sigma_{rz}$$
(3-32)

式中 $\beta=u_s/\sigma_R$ 。显然,上式中右边的积分项与毛细管半径无关,它是管壁处剪切应力或剪切 速率的单值函数。因此,为确定是否存在管壁效应,首先采用相同半径、不同长径比的一组 毛细管进行 Bagley 校正;然后采用另一组不同半径的毛细管作( $Q/\pi R^3 \sigma_R$ )~ $\sigma_R$ (校正值)的曲 线。若不存在管壁校正,则 $\beta$ 为 0,且只得到一条曲线;如果得到的是一组曲线,则可由一 定剪切应力下的( $Q/\pi R^3 \sigma_R$ )~1/R 曲线得到 $\beta$ 。

3-2.4 出口区的流动行为

在毛细管出口区,粘弹性流体表现出特殊的流动行为,主要表现为挤出胀大现象和出口

压力降不为零。

(1) 挤出胀大现象

挤出胀大现象通常用挤出胀大比 B=d/D 描述,其中 d 为挤出物完全松弛时的直径,D 为口模直径。其产生原因归为两个方面:首先是由于物料在入口区经受剧烈的拉伸形变,贮 存了弹性能,这种弹性形变在物料经过毛细管时得到部分松弛,若至出口处尚未完全松弛, 则表现为口模外的继续松弛,即挤出胀大;其次,物料在毛细管内流动时,大分子链在剪切 流场作用下发生拉伸与取向,这部分弹性形变也将在挤出后得到松弛。

高分子链的结构及物料配方对挤出胀大行为有明显影响。一般而言,线型柔性链分子, 内旋转位阻低,松弛时间短,挤出胀大效应较弱。例如,天然橡胶的胀大比,与同样条件下 丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶相比要低一些。丁苯橡胶中,苯乙烯含量高者,其玻璃化温 度高,松弛时间长,挤出胀大比也大。分子量、分子量分布及长链支化度对高分子的流动性 和弹性有明显影响,因而也会对挤出胀大产生影响。此外,增塑剂能够减弱大分子间的相互 作用,缩短松弛时间,从而可减小挤出胀大比;填充补强剂的用量较多,加入后使物料中相 对含胶率降低,尤其象结构性较高的炭黑,吸留橡胶多,因此也会导致挤出胀大比下降。 (2)毛细管出口压力降不为零

与挤出胀大现象直接关联的是粘弹性流体在毛细管出口处压力降不为零,这两者实质上 均是粘弹性流体在毛细管出口处仍具有剩余可恢复弹性能的表现。

一般挤出胀大比是通过在毛细管出口处采用直接照相、激光扫描或冷凝定型直接测量得 到的,但测量误差较大,原因是挤出物完全松弛的位置不易确定。挤出物直径易受下垂物重 力作用而变细。出口压力的测定以采用窄缝式毛细管为宜,压力传感器可直接测出毛细管上 的压力梯度,然后外推得到出口处压力。

3-2.5 测试方法

现以 Instron 公司的毛细管流变仪为例介绍其操作方法及注意事项。

(1) 实验之前应根据情况对样品进行干燥或真空干燥;

(2) 依次打开电源,设置实验所需温度,进行升温;

(3) 每次更换力传感器或改变单位设定及力值显示窗显示"-----"时,应对其进行校正: 按压"LOAD CAL"、"ENTER"等待数秒,当力值显示窗显示零时,标定完成;每当调换 夹具或力值显示窗显示不为零时,应对其进行复零:按压"LOAD BAL"、"ENTER"等待 数秒,当力值显示窗显示零时,标定完成;

(4) 在毛细管流变仪的控制面板上设置最大负荷(最大负荷应小于支架所承受的力;)、 最小负荷和最大应变、最小应变;

(5) 进入计算机控制菜单,进行系统参数设置;

(6) 待料筒温度达到设定值并保持恒定后,装上柱塞杆做空车校正;

(7) 取下柱塞杆,向料筒中加料,边加料边压实,直至物料距料筒上端保持一段距离即 可开始实验;

(8) 每次实验完成后先用清洗料清洗料筒,然后趁热用纯棉纱布将压杆、料筒、毛细管 擦拭干净。

注意事项:

(1) 实验之前应检查机架左侧的机械上、下限位标志是否在合适的位置;

(2) 毛细管是由硬质合金钢制成,应轻取轻放,避免跌落在地上摔碎;

(3) 仪器安装时应注意料筒与柱塞杆的中心对正,否则将导致柱塞杆与料筒之间产生摩擦,从而既损伤仪器,又影响测试结果;实验开始时,应当使柱塞杆缓慢地插入到料筒中,以避免柱塞杆顶到支架上;

(4) 负荷及应变值的符号以拉伸为正值,压缩为负值。

### 3-3 应用研究

3-3.1 聚合物熔体剪切粘度的研究

如前所述,毛细管流变仪的最广泛的应用是测定零剪切粘度η<sub>0</sub>以及剪切粘度η与剪切速 率**%**的关系。通过测定零剪切粘度η<sub>0</sub>随各种聚合物分子结构参数(如分子量、分子量分布、 支化程度)与流场参数(如剪切速率、温度、压力)的变化值,即可建立它们之间的定量关 系式,得到理论模型的各项常数。

3-3.2 流动曲线的时温叠加

聚合物的粘度对温度和剪切速率都有依赖性,因此可利用时温转换原理将不同温度下的 流动曲线叠加成一条流动总曲线,使得人们可以通过少量实验数据获悉更广阔温度范围和剪 切速率范围内的流动信息,有利于材料的表征。

lgσ~lg**g**曲线的叠加步骤如下:图 3-5(a)给出了 LDPE 在不同温度下的流动曲线。首先 选择一个参考温度,如 T<sub>r</sub>=200℃,以该温度的流动曲线为参考曲线,所有其它曲线通过沿 lg**g**轴平移,均可以叠加到参考曲线上(图 3-5(b)),得到一条 T<sub>r</sub>=200℃的流动总曲线。各曲 线的平移距离取决于平移因子 a<sub>T</sub>,定义为

$$\mathbf{a}_{\mathrm{T}} = \frac{\mathbf{g}(\mathbf{T}_{\mathrm{r}})}{\mathbf{g}(\mathbf{T})} \tag{3-33}$$

其中**g**(**T**<sub>r</sub>)、**g**(**T**)分别为参考温度曲线和**T**温度曲线上对应于同一剪切应力的剪切速率值。可以证明:





同样,我们可以进行 lgη<sub>a</sub>~lg g 曲线的叠加:首先定义约化粘度为η<sub>a</sub>(T)/η<sub>0</sub>(T)。以 lg(η<sub>a</sub>(T)/η<sub>0</sub>(T))对 lg(η<sub>0</sub> g)作图,则可把不同温度下的一组 lgη<sub>a</sub>~lg g 曲线叠加成一条总曲线 (图 3-6),横坐标相当于线性流动区的剪切应力,由于采用了剪切应力做参数,所以温度对 流动曲线的影响大部分被自动抵消。



# 3-3.3 聚合物熔体弹性的研究

(1) 由末端校正计算熔体弹性

为解释粘弹性流体的末端校正值, Philippoff 和 Gaskins 基于入口区的力学平衡, 提出如下关系:

$$\mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_c + \mathbf{S}_R \tag{3-35}$$

其中 ec 是 Couette 校正,大约为 0.75。SR 为可恢复剪切形变:

$$S_{R} = \frac{N_{1,w}}{2\sigma_{w}}$$
(3-36)

 $N_{l,w}$ 为管壁处的第一法向应力差, $\sigma_w$ 为管壁剪切应力。这是简单 Maxwell 流体在稳态剪切 流场除去后分子链重新缠结的表达式。因此,末端校正可与可恢复剪切  $S_R$ 关联起来,第一 法向应力差也可由上面的公式计算得到。相应的松弛时间可由毛细管壁处的剪切速率得到:

$$\lambda(\boldsymbol{k}_{w}) = \frac{N_{1w}}{2\sigma_{w}\boldsymbol{k}_{w}}$$
(3-37)

需要指出的是,在使用这些公式时应注意以下几点:首先,采用 Bagley 绘图法难以得 到准确的末端校正因子 e<sub>0</sub>。而且,Bagley 校正包括入口效应和出口效应,当毛细管长径比 较小时,入口效应的影响更为显著;当长径比较大时,入口效应在毛细管内得到恢复,此时 的弹性效应主要是由于毛细管内部的剪切流场引起的。此外,由公式(3-36)、(3-37)与入口区 的几何尺寸无关(因为第一法向应力差和剪切应力都是在完全发展区管壁处得到的),而实际 上 e<sub>0</sub>是受入口区几何尺寸影响的。

(2) 法向应力差的计算

根据 Tanner 公式可由挤出胀大比计算第一法向应力差:

$$N_1 = 2\sigma_R \left[ 2\left(\frac{d}{D}\right)^6 - 2 \right]^{0.5}$$
(3-38)

根据 Han 公式可由出口压力降计算第一、二法向应力差:

$$N_{I} = \Delta P_{exit} + \sigma_{R} \frac{d\Delta P_{exit}}{d\sigma_{R}}$$
(3-39)

$$N_2 = -\sigma_R \frac{d\Delta P_{exit}}{d\sigma_R}$$
(3-40)

(3) 挤出胀大比的研究

影响挤出胀大的因素有很多。图 3-7 给出了某一 HDPE 挤出胀大比 B 与毛细管长径比 L/D 的关系。从图中可看出,当 L/D 值较小时,随着长径比增大,挤出胀大减小,表明毛细 管越长,物料在入口区形成的弹性形变得到更多的松弛。当 L/D 值较大时,挤出胀大比几 乎不变,说明入口区的影响已不明显,此时,挤出胀大主要来自于毛细管内稳定剪切流动造 成的分子拉伸与取向。



图 3-7 HDPE 在 180℃时不同剪切速率下的 B 与 L/D 的关系

图 3-8 给出了挤出胀大比与 D<sub>R</sub>/D 比值的关系。D<sub>R</sub>为料筒的内径。当 D<sub>R</sub>/D 值较小时, 挤出胀大比随 D<sub>R</sub>/D 的增大而增大;当 D<sub>R</sub>/D 较大时,挤出胀大比变化不明显。这表明出口 区的挤出胀大与入口区的流动状态密切相关:当料筒直径较小时,物料在入口区的拉伸变形 较小,此时料筒直径的增大将使拉伸变形变大,从而使挤出胀大增加;当料筒直径已足够大, 入口区的收缩流动不再变化,则挤出胀大比几乎不变。



图 3-8 HDPE 从毛细管(L/D=20)中以不同剪切速率挤出时的 B 与 D<sub>R</sub>/D 的关系(T=180℃)

图 3-9 给出了挤出胀大比与剪切速率及挤出温度 T 的关系。当毛细管长径比 L/D 确定时,挤出胀大比随剪切速率升高而增加,随温度升高而降低,这符合高聚物熔体弹性的变化规律。



图 3-9 HDPE 在不同温度下从毛细管(L/D=20)中挤出时的 B 与剪切速率的关系

主要参考文献:

- 1. P.J. Carreau, D.C.R. De Kee, R.P. Chhabra, Rheology of Polymeric Systems Principles and Applications, Hanser publishers, New York, 1997.
- 2. C.L. Rohn, Analytical Polymer Rheology: Structure-Processing-Property Relationships, Hanser Publishers, New York, 1995.
- 3. C.D. Han, Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New York, 1976.
- 4. 金日光,高聚物流变学及其在加工中的应用,化学工业出版社,北京,1986。

- 5. K. Gupta Rakesh Polymer and Composite Rheology, 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker, New York, 2000.
- 6. J.L. White, Principles of Polymer Engineering Rheology, Wiley, New York, 1990.
- A.A. Collyer and L.A. Utracki, Polymer Rheology and Processing, Elsevier Applied Science, London, 1990.