

IUPAC-LDPE 的流变性测试实验之间的相对滑动¹⁾黄树新^{*,2)} 鲁传敬^{*} 江体乾[†]^{*}(上海交通大学工程力学系, 上海 200030)[†](华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要 以 IUPAC-LDPE 熔体在 150°C 下详细的流变学表征实验和毛细管挤出实验为基础考察了该熔体在挤出实验中的滑动问题. 根据相对滑动特性给出了判断相对滑动存在和计算相对滑动速度的方法. 用 Wagner 模型, PSM 模型和 Osaki 模型计算的表观剪切速率, 在 10 s^{-1} 时的毛细管壁面剪切应力比毛细管挤出实验给出的应力值高出约 15%~17%, 这个结果意味着 IUPAC-LDPE 熔体在挤出实验中存在滑动现象. 在表观剪切速率为 0.1, 1.0 和 10 s^{-1} 时, 挤出实验条件下的流动与根据在旋转流变仪上测定的流变特性用 PSM 模型计算的流动相比, 它们之间存在的相对滑动速度分别为 0.004, 0.071 和 1.343 mm/s. 用 Wagner 模型和 Osaki 模型计算的相对滑动速度与 PSM 模型的结果相近.

关键词 IUPAC-LDPE 熔体, 挤出实验, 流变性, 相对滑动假定, 滑动速度

中图分类号: O373 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2005)05-0551-07

引 言

在聚合物挤出加工和黏弹性流体的流变性测试中经常会出现滑动现象, 这一现象已经引起人们许多年的注意^[1,2]. 在聚合物挤出加工中, 人们研究滑动现象主要是因为聚合物熔体表面和整体不规则现象出现时常常伴随着熔体沿模具壁面的滑动行为^[3], 而熔体表面和整体不规则这种非稳态挤出被认为制约了聚合物挤出工业的生产率的提高^[4,5]. 在流变性测试中, 也非常需要通过控制滑动以获得测试流体的准确、可靠的黏弹特性. 而在本文中, 考察的滑动将是研究滑动影响挤出胀大的基础, 挤出胀大是聚合物挤出加工中的另一类重要的问题.

3 种分别命名为 A, B 和 C 的 LDPE 试样的加工和使用特性已经被一个研究商业聚合物结构和性质的 IUPAC 国际工作组进行了全面的研究^[6]. 后来命名为 A 的 LDPE 试样的流变学特性分别被 Wagner^[7] 和 Laun^[8] 采用 KBKZ 型本构方程进行了细致的表征. 由于 IUPAC-LDPE 的 A 试样 (下面用 IUPAC-LDPE 表示) 具有大量的挤出实验数据和可信赖的黏弹性理论表征, 因此该熔体一直是数值模拟研究的对象. Luo 和 Tanner^[9] 采用流线有限

元法以及 Barakos 和 Mitsoulis^[10] 采用 u-v-p 格式的传统有限元法都曾模拟过该熔体的挤出胀大行为. 他们模拟 IUPAC-LDPE 熔体挤出胀大的工作都注意到一个问题, 这就是在高剪切速率下, 经过长口模的挤出胀大比的计算值比实验值高许多. 非等温效应^[9,11] 和单轴拉伸黏度^[9] 对过高预测的胀大比可忽略不计. 第二法向应力在整个实验的剪切速率范围内都能减小挤出胀大比的计算值, 但根据现有的第二法向应力差数据, 第二法向应力差的影响作用是有限的. 已报道的工作中对于过高计算的挤出胀大比没有更多的可以接受的解释, 除了有一个推测^[9,10], 就是没有考虑熔体相对于静止壁面的滑动是一个可能导致胀大比的计算值高于实验值的原因.

Luo 和 Tanner^[9] 曾经尝试了数值模拟滑动对挤出胀大的影响. 他们假定仅在靠近口模出口的两个单元中发生滑动, 在最高表观剪切速率 10 s^{-1} 时, 计算得到的滑动条件下的胀大比为 55%, 而无滑动条件下的计算值和实验给出的结果分别为 80% 和 56%. Luo 和 Tanner 得出结论, 滑动能显著降低挤出胀大比的计算值, 但同时他们指出为了提出合理的壁面滑动边界条件, 将来应该找到适当的判据来判断滑动的存

2004-05-11 收到第 1 稿, 2005-03-30 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (10402024).

2) E-mail: shuxin_huang@sina.com

在. 因此, 出现的问题就是在 IUPAC-LDPE 挤出中是否存在滑动? 根据 Ramamurthy^[3], Hatzikiriakos 和 Dealy^[4] 等的临界剪切应力 τ_{crit} 观点, IUPAC-LDPE 挤出中在最高剪切速率 10 s^{-1} 时的壁面应力值大约只有 LLDPE, LDPE 和 HDPE 等熔体的临界剪切应力 (τ_{crit} 约为 $0.09 \sim 0.14 \text{ MPa}$) 的一半. 所以, 基于临界应力的观点和 Mooney^[12] 获得滑动速度的假设 (Mooney 法获得滑动速度时通常假定壁面剪切应力在整个口模流道内为常数), IUPAC-LDPE 挤出中不存在滑动. 同时, Mooney 法本身也不能用于获得 IUPAC-LDPE 挤出中的滑动速度, 因为 Mooney 法在给定的壁面剪切应力下至少需要 3 个不同毛细管直径下的实验结果才能获得滑动速度, 而 Meissner^[6] 的实验没有给出这样的实验结果.

研究滑动对 IUPAC-LDPE 熔体挤出胀大影响的前提是要判断 IUPAC-LDPE 挤出中是否存在滑动, 本文尝试对这个问题进行研究. 文中介绍了相对滑动特性并根据这个特性和 IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验数据及其详细的流变学表征判断该熔体在挤出中存在滑动, 并计算了不同剪切速率下的滑动速度. 在此文第 1 部分, 给出了相对滑动的判断和滑动速度的计算方法, 第 2 部分给出了 IUPAC-LDPE 熔体挤出中的滑动分析, 第 3 部分是结论.

1 确定相对滑动的方法

大量的关于黏弹性流体滑动的实验研究^[1~5]表明, 滑动表现的一种典型形式是流动曲线对挤出口模构成因素的依赖性, 如对管径或狭缝宽度的依赖性、对长径比或长宽比的依赖性、对构成口模材料的依赖性. 因此, 人们直观判断滑动存在的依据就是观察流动曲线的相对偏差. 流动曲线相对偏差的判断早已在许多研究滑动的工作中^[3,13~15]假定为成立并采用.

根据流动曲线的相对偏差直观判断出的滑动是相对的. 该相对滑动的判断过程一般为, 对于给定的非牛顿流体, 先得到一个反映该流体流变特性的流动曲线, 然后测定该流体在同一温度下但在不同测试条件下的其它流动曲线, 最后根据两组不同条件下的测试结果偏差来判断实验中是否存在相对滑动. 这种相对滑动判断的主要特征包括两点, 一是采用该方法时不去探究造成滑动的原因, 另一个是该法所指的滑动具有相对特性. 对于滑动的相对特性, 它的物理意义包括黏弹流体相对于静止壁面的滑动, 相对于运动壁面的滑动, 以及该流体在不同

实验之间存在的相对滑动. 比如, 相对滑动可以反映两个不同毛细管实验之间由于口模材料不同造成的两组实验间的滑动差异, 而无需知道该流体在各自的实验中有无相对于静止壁面的滑动.

根据相对滑动的判断过程, 反映非牛顿流体流变特性的剪切应力 - 剪切速率关系可用方程表示为 $\tau_1 = f(\dot{\gamma})$, 我们将该式作为描述该流体流变特性的标准应力 - 切变率曲线. 同样, 该流体在其它不同实验条件下 (温度相同) 的剪切应力 - 剪切速率关系可表示为 $\tau_2 = g(\dot{\gamma})$, 该式为实验应力 - 切变率曲线, 函数 g 可与函数 f 取相同的形式. 对于给定的剪切速率, 根据标准应力 - 切变率曲线和实验应力 - 切变率曲线能够得到相应的剪切应力 τ_1 和 τ_2 , 则有两个应力值之间的相对偏差

$$\varepsilon_\tau = |(\tau_1 - \tau_2)/\tau_1| \times 100\% \quad (1)$$

其中 ε_τ 反映相对滑动的程度. 如果 $\varepsilon_\tau \approx 0$, 说明两个实验条件下不存在或存在很小的相对滑动, 否则说明两个实验间有相对滑动. 应用此判断要排除实验误差和分析误差的影响.

滑动的大小既可以用滑动速度^[12]来表征, 也可以用外插长度^[16]来表征. 滑动速度的概念在研究滑动的工作中应用较多. 这里仅给出获得滑动速度的方法. 当采用毛细管口模获得实验应力 - 切变率曲线时, 根据 Mooney 方法可以用下式计算滑动速度

$$\dot{\gamma}_2 = \dot{\gamma}_1 + 8u_s/D \quad (2)$$

其中 $\dot{\gamma}_2$ 是假定包含滑动影响的表观剪切速率, $\dot{\gamma}_1$ 是假定不包含或包含很少滑动影响的表观剪切速率, u_s 是相对滑动速度, D 为毛细管直径. 对于旋转平板之间的流动, 滑动速度的计算方程和圆管中的计算方程相似, 仅在方程 (2) 右边的最后 1 项中略有不同.

用上面的过程判断滑动是否存在以及计算相对滑动速度的关键是得到准确的标准应力 - 切变率曲线. 可借鉴的措施主要有, 对于描述流体黏弹性的本构方程, 最好选择较真实的模型^[17], 如用 KBKZ 积分型本构方程或多模式的 PTT 微分型本构方程等来准确描述流体的流变特性. 当采用毛细管或狭缝流变仪获得的流动曲线时, 为了得到可靠的剪切应力和剪切速率的关系, 应该进行 Bagley 校正和 Rabinowitch 校正, 甚至压力校正^[14,18]也要注意考虑. 如果不考虑 Bagley 校正, 计算的滑动速度比考虑 Bagley

校正后的结果要低^[15]. 当获得标准应力 - 切变率曲线时有意识地采用平行平板或锥板流变仪进行实验, 压力效应和热效应就比较容易控制. 对于滑动本身对剪切应力和剪切速率关系的影响, 可通过采用铝材料制作测试系统^[19] 或将测试系统表面粗糙化^[2] 等方法来减轻, 甚至可以消除. 这样, 得到的标准应力 - 切变率曲线能够较真实地反映测试流体的黏弹性. 实验应力 - 切变率曲线也应该和标准应力 - 切变率曲线一样尽可能地准确. 有时可以没有用方程描述的实验应力 - 切变率曲线, 而只通过实验得到一些实验点, 但这些离散的实验点已经够用于确定相对滑动.

Kalika 和 Denn^[14] 曾提出了一个滑动速度的计算方法. 他们以及 Hatzikiriakos 和 Dealy^[15] 都曾用该法得到过滑动速度, 而且 Hatzikiriakos 和 Dealy 的滑动速度计算值同用 Mooney 法得到的滑动速度较吻合. 这两组研究者都是采用幂律关系来表示标准应力 - 切变率曲线, 而幂律关系中的参数是根据稳态剪切区的流动曲线获得. 因此, 他们在计算中都不可避免地接受了临界剪切应力的观点. 而本文获得滑动速度时没有包含临界应力观点.

2 IUPAC-LDPE 熔体的相对滑动分析

2.1 IUPAC-LDPE 熔体的流变学表征

文中采用 Wagner^[7] 和 Laun^[8] 所用的可分离 KBKZ 型本构方程表征 IUPAC-LDPE 熔体在 150°C 下的流变特性, 该方程可写为

$$\tau = \int_{-\infty}^t \sum_i \frac{g_i}{\lambda_i} \cdot e^{\left(-\frac{t-t'}{\lambda_i}\right)} \cdot h(I_{C-1}, I_C) \cdot C_t^{-1}(t') dt' \quad (3)$$

式中 $h(I_{C-1}, I_C)$ 为材料的应变依赖性阻尼函数, I_{C-1} 和 I_C 分别为 Finger 应变张量 C^{-1} 和 Cauchy-Green 应变张量 C 的第一不变量, t 为现在时刻, t' 为过去任一时刻, g_i 为材料的松弛模量, λ_i 为材料的松弛时间, τ 为偏应力张量. 本文采用 3 个不同形式的阻尼函数

$$\left. \begin{aligned} h(I) &= e^{-k\sqrt{I-3}} \quad (\text{Wagner 型}^{[7]}) \\ h(I) &= a/[a + (I - 3)] \quad (\text{PSM 型}^{[17]}) \\ h(I) &= f e^{-k_1\sqrt{I-3}} + (1-f) e^{-k_2\sqrt{I-3}} \quad (\text{Osaki 型}^{[20]}) \\ I &= b I_{C-1} + (1-b) I_C \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其中, k, a, f, k_1 和 k_2 分别为模型参数. 在阻尼函数

中, I 为广义的应变不变量, b 反映材料的单轴拉伸特性, 在稳态剪切流场中, b 对计算无影响.

Laun^[8] 给出的 IUPAC-LDPE 熔体的松弛时间谱列在表 1 中, 这个松弛时间谱已用于该熔体挤出胀大的数值模拟^[9,10]. 表 2 中给出了 3 个阻尼函数中的参数值. 其中 Wagner 模型的参数值 $k = 0.143$ 是根据应力增长实验获得的^[7], 而 $k = 0.18$ 的参数值是通过黏度的最优拟合获得的^[8]. PSM 模型和 Osaki 模型的参数值都是通过拟合应力松弛实验结果获得^[8]. 图 1 中给出了采用这些参数计算的 IUPAC-LDPE 熔体在 150°C 下的剪切黏度和第一法向应力差. $k = 0.18$ 的 Wagner 模型、PSM 模型以及 Osaki 模型计算的黏度在剪切速率为 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 的范围内几乎是重合的, 而 $k = 0.143$ 的 Wagner 模型计算的黏度在剪切速率大于 1.0 s^{-1} 后比其它 3 组的计算值高一些. 在此文后面我们能看到, $k = 0.143$ 的 Wagner 模型与其它模型在预测黏度上的差别将引起应力相对偏差出现明显的差异. 第一法向应力差 (N_1) 的预测对模型的选择较敏感些, 这在 Laun^[8] 的工作中也注意到了, 但判断滑动存在时不用 N_1 的结果. 由于 Laun^[8] 的工作表明用 Osaki 模型和 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型计算的黏度值与实

表 1 IUPAC-LDPE 熔体在 150°C 下的松弛时间谱

Table 1 Relaxation spectrum of the IUPAC-LDPE melt at 150°C

i	λ_i/s	g_i/Pa
1	10^{-4}	1.29×10^5
2	10^{-3}	9.48×10^4
3	10^{-2}	5.86×10^4
4	10^{-1}	2.67×10^4
5	10^0	9.8×10^3
6	10^1	1.89×10^3
7	10^2	1.80×10^2
8	10^3	1.00×10^0

表 2 Wagner 型、PSM 型和 Osaki 型 3 个阻尼函数中的参数值

Table 2 Parameters in the damping functions of Wagner model, PSM model, and Osaki model

Damping function	Parameter	Author
Wagner model	$k=0.143$	Wagner (1976)
Wagner model	$k=0.18$	Laun (1978)
PSM model	$a=14.38$	Papanastasiou (1983)
Osaki model	$f = 0.57, k_1 = 0.310,$ $k_2 = 0.106$	Laun (1978)

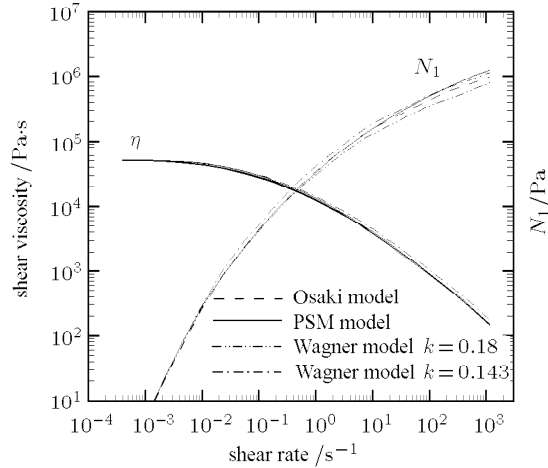


图 1 IUPAC-LDPE 熔体在 150℃ 下的剪切黏度和第一法向应力差的理论描述

Fig.1 Theoretical description on the shear viscosity and the first normal stress difference as a function of shear rate for the IUPAC-LDPE melt at 150℃

验给出的结果吻合，所以，用 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型、PSM 模型以及 Osaki 模型描述的 IUPAC-LDPE 熔体的剪切应力 - 剪切速率特性得到广泛地承认^[9,10]。这样，IUPAC-LDPE 熔体在 150℃ 下的标准应力 - 切变率曲线是已确定的。

2.2 IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验和流变性测定实验之间的相对滑动

Meissener^[6] 在报道 IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验时，不仅给出了不同剪切速率下的挤出胀大比，还给出了各剪切速率下口模壁面上的真实剪切应力。他们在实验中采用的剪切速率是事先给定的，输出流率的误差可控制在 $\pm 1\%$ 范围内，因此实验的结果是可靠的。在表观剪切速率 10.0 s^{-1} 之下，IUPAC-LDPE 熔体挤出中的真实壁面剪切应力列于表 3。在更高的剪切速率下，IUPAC-LDPE 熔体就发生了熔体破裂现象。因此，文中介绍的滑动不是表面或严重熔体破裂出现时的信号。

表 3 IUPAC-LDPE 熔体通过毛细管挤出时的口模壁面上的真实剪切应力 (150℃)

Table 3 True shear stress at the die wall in the IUPAC-LDPE melt extrusion through a capillary die at 150℃

Apparent shear rate / s^{-1}	τ_2/MPa
0.1	0.002 95
1.0	0.012 90
10.0	0.037 60

根据表 3 和方程 (3) 可以方便地判断 IUPAC-LDPE 熔体在 150℃ 下的挤出实验和流变性测定实验之间是否存在相对滑动。由方程 (3) 描述的 IUPAC-LDPE 熔体的标准应力 - 切变率关系可以计算该熔体在挤出实验中的不同表观剪切速率下的真实壁面剪切应力。然后采用方程 (1) 计算壁面剪切应力的相对偏差，结果已列于表 4。表 4 中给出的在表观剪切速率 10.0 s^{-1} 时的壁面剪切应力和 Luo 与 Tanner^[9] 计算该熔体的挤出胀大时得到的壁面剪切应力相近，这肯定了本文的计算结果是可靠的。应力相对偏差 (ε_τ) 一方面随表观剪切速率的增大呈增大趋势；同时，在任一个剪切速率下，各模型之间的应力偏差也有差别。其中， $k = 0.143$ 的 Wagner 模型与其它模型之间的偏差最大。如果根据 $k = 0.143$ 的 Wagner 模型预测的黏度特性不够准确而不采用这个方程的结果，便可以注意到用 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型、PSM 模型以及 Osaki 模型计算的应力相对偏差较为相近，尤其是用 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型和 Osaki 模型计算的结果更接近。下面将揭示在表观剪切速率 10.0 s^{-1} 下，IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验和流变性测定实验之间的大约 15%~17% 的壁面剪切应力偏差意味着什么。

表 4 IUPAC-LDPE 熔体的实验壁面剪切应力和用 Wagner 模型、PSM 模型以及 Osaki 模型计算的壁面剪切应力之间的相对偏差

Table 4 Relative deviation of the experimental wall shear stress to the true wall shear stress calculated by Wagner model, PSM model, and Osaki model

Apparent shear rate / s^{-1}	Model	τ_1/MPa	ε_τ
0.1	Wagner ($k = 0.18$)	0.003 05	3.3
	Wagner ($k = 0.143$)	0.003 22	8.4
	PSM	0.003 18	7.2
	Osaki	0.002 99	1.3
1.0	Wagner ($k = 0.18$)	0.014 05	8.2
	Wagner ($k = 0.143$)	0.015 44	16.5
	PSM	0.014 63	11.8
	Osaki	0.013 82	6.7
10.0	Wagner ($k = 0.18$)	0.044 18	14.9
	Wagner ($k = 0.143$)	0.050 51	25.6
	PSM	0.045 50	17.4
	Osaki	0.043 95	14.4

表 5 和表 6 分别给出了 Kalika 等^[14] 和 Hatzikiriakos 等^[15] 计算滑动速度时的应力相对偏差。两表中的实验数据和采用的幂律方程分别引自这两组研究者的工作，其中表 5 中的实验数据引自

Kalika 等的原文中的图 7, 而表 6 中的实验数据引自 Hatzikiriakos 等的原文中的图 4. 他们的幂律方程中的参数都是根据稳态流动区的剪切应力 - 剪切速率曲线拟合获得, 而计算滑动速度的实验数据均取自鲨鱼皮状熔体破裂区. 表 5 和表 6 中的结果表明他们获得滑动速度时的应力相对偏差大约为 7%~22%. 将此应力偏差和 IUPAC-LDPE 熔体在表观剪切速率 10.0 s^{-1} 下的应力偏差相比, 判断 IUPAC-LDPE 熔体在高剪切速率下的挤出中很可能存在滑动, 因为笔者没有足够的依据能说明在 IUPAC-LDPE 熔体的实验中存在明显的误差.

表 5 LLDPE 熔体在 215°C 下的实验壁面剪切应力和幂率模型计算应力的相对偏差

Table 5 Relative deviations of the experimental wall shear stress to the calculated stress by using power-law model for a LLDPE melt at 215°C

Apparent shear rate/ s^{-1}	Experimental shear stress, τ_2/MPa	τ_1/MPa	ε_{τ}
277.1	0.265 9	0.286	7.1
304.8	0.275 9	0.302	8.6
348.6	0.294 0	0.326	9.7
422.5	0.323 3	0.363	10.8
495.7	0.346 3	0.397	12.7
566.8	0.363 2	0.427	15.0
638.1	0.381 0	0.457	16.6
709.4	0.395 5	0.485	18.4
775.1	0.406 2	0.509	20.2
842.9	0.417 2	0.534	21.8

表 6 HDPE 熔体在 180°C 下的实验壁面剪切应力和幂率模型计算应力的相对偏差

Table 6 Relative deviations of the experimental wall shear stress to the calculated stress by using power-law model for a HDPE melt at 180°C

Apparent shear rate/ s^{-1}	Experimental shear stress, τ_2/MPa	τ_1/MPa	ε_{τ}
72.9	0.12	0.133	9.5
111.7	0.14	0.160	12.5
155.4	0.16	0.185	13.6
206.3	0.18	0.210	14.2
293.7	0.20	0.245	18.4
400.5	0.22	0.281	21.6
490.3	0.24	0.307	21.8

笔者把 IUPAC-LDPE 熔体的两组实验间的应力偏差看作是由滑动造成的, 然后用方程 (2) 计算该熔体在毛细管挤出实验中的滑动速度, 并将滑动速度显示在图 2 中. 从图 2 可见, 在低与中等剪切速率下, 滑动速度的预测值低于 0.1 mm/s ; 而在最高的

剪切速率 10.0 s^{-1} 下, 除了 $k = 0.143$ 的 Wagner 模型的计算结果外, 其它方程预测的滑动速度大约在 1.2 mm/s 附近. 在剪切速率 10.0 s^{-1} 下, PSM 模型、 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型以及 Osaki 模型计算的滑动速度和流道上游平均速度之比分别为 35.8%, 31.7% 和 30.2%. 这样大的相对滑动速度是否影响该表观剪切速率下的 IUPAC-LDPE 熔体挤出胀大比的计算值, 笔者将会进一步地研究.

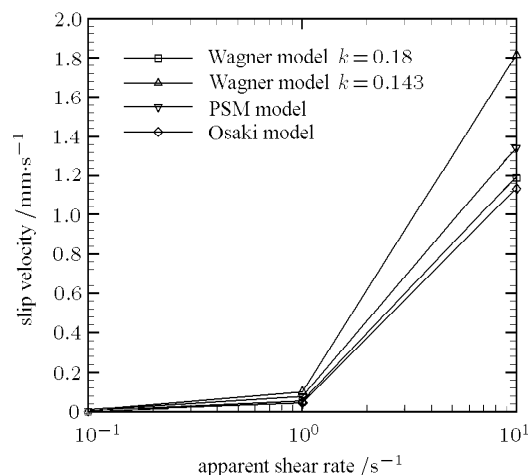


图 2 IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验和流变性测定实验之间的相对滑动速度

Fig.2 Relative slip velocities between the extrusion test of the IUPAC-LDPE melt and its rheological test

尽管上面给出的 IUPAC-LDPE 熔体在挤出实验中的滑动不符合判断滑动存在的临界应力观点, 但这并不令人惊奇. Awati 等^[21] 注意到 LLDPE 熔体在实验应力 0.05 MPa 下也出现了滑动行为, 其相应的滑动速度为 0.065 mm/s . 他们报道的出现滑动的应力值也低于 Ramamurthy^[3] 和 Hatzikiriakos 与 Dealy^[4] 给出的临界剪切应力. Awati 等得到的一个结论就是多分散性和单分散性聚合物体系都显示出较弱的临界滑动行为, 也就是说滑动可以在所有的应力水平下发生. 关于滑动无临界应力的观点在其它一些文章中^[1,22] 也有介绍. 本文在采用相对滑动特性分析滑动时, 不存在临界应力的限制.

应用相对滑动特性判断滑动是否存在时要防止任意使用滑动的相对特性. 比如, 如果采用 $k = 0.143$ 的 Wagner 模型作为标准应力 - 切变率曲线, 而将 $k = 0.18$ 的 Wagner 模型、PSM 模型以及 Osaki 模型的结果作为实验应力 - 切变率曲线的结果. 那么, 这组新设定的标准应力 - 切变率曲线和实验应力 - 切变率曲线之间也存在大于零的应力相对偏差, 而且

两者间在剪切速率 0.1 s^{-1} 到 10.0 s^{-1} 之间的最大应力偏差可达 11%，这似乎意味着这两组实验间存在滑动。然而在实际上， $k = 0.143$ 的 Wagner 模型可能包含一些实验误差，人们在数值模拟 IUPAC-LDPE 熔体的挤出流动中不采用这个方程描述该熔体的流变特性。因此，这组假定的标准应力 - 切变率曲线和实验应力 - 切变率曲线之间的应力相对偏差以及相对滑动存在的判断是实验与分析误差造成的。根据相对滑动特性，不同模型之间反映的黏度特性的偏差将导致明显虚假的滑动现象。因此在分析滑动时要注意这一点。用相对滑动特性判断滑动的存在时，一个重要的基础是获得准确的应力 - 切变率曲线，而本文采用的 Laun 给出的对 IUPAC-LDPE 熔体黏弹性的表征被认为是准确可靠的，该表征已被一些工作^[9,10] 认可并引用。

3 结 论

本文根据相对滑动特性给出了判断相对滑动存在和计算相对滑动速度的方法。应用相对滑动特性判断滑动的前提是要获得剪切应力和剪切速率之间的可靠的实验结果和进行准确的理论描述。

文中以 IUPAC-LDPE 熔体的挤出实验数据和详细的流变学表征为基础分析了该熔体经过长口模的挤出流动。根据相对滑动判断方法的分析表明，在该熔体的挤出中很可能存在滑动。此滑动存在的直接表现就是，在高剪切速率下，根据 Laun 对该熔体的流变性表征结果计算的壁面剪切应力比实验给出的壁面剪切应力高出 15%~17%。这样大的应力相对偏差在前人研究滑动的工作中也出现了，如 Kalika 等^[14] 和 Hatzikiriakos 等^[15] 的工作。在表观剪切速率 10.0 s^{-1} 下，用 PSM 模型计算的相对滑动速度达到 1.343 mm/s ，且该滑动速度与毛细管内平均速度之比为 35.8%。其它合理的模型也给出相近的结果。对于著名的 IUPAC-LDPE 熔体的挤出胀大问题，15%~17% 的应力相对偏差以及合理的滑动假设对挤出胀大结果的影响将需要进一步的研究。

参 考 文 献

- Denn MM. Extrusion instabilities and wall slip. *Annu Rev Fluid Mech*, 2001, 33: 265~287
- Barnes HA. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1995, 56: 221~251
- Ramamurthy AV. Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction. *J Rheol*, 1986, 30: 337~357
- Hatzikiriakos SG, Dealy JM. Wall slip of molten high density polyethylene. I Sliding plate rheometer studies. *J Rheol*, 1991, 35: 497~523
- Wang S-Q, Drda P. Molecular instabilities in capillary flow of polymer melts: interfacial stick-slip transition wall slip and extrudate distortion. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 673~701
- Meissner J. Basic parameters melt rheology processing and end-use properties of three similar low density polyethylene samples. *Pure Application Chemistry*, 1975, 42: 551~612
- Wagner MH. Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt. *Rheol Acta*, 1976, 15: 136~142
- Laun HM. Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. *Rheol Acta*, 1978, 17: 1~15
- Luo XL, Tanner RI. Finite element simulation of long and short circular die extrusion experiments using integral models. *Int J Numer Meth Eng*, 1988, 25: 9~22
- Barakos G, Mitsoulis E. Numerical simulation of extrusion through orifice dies and prediction of Bagley correction for an IUPAC-LDPE melts. *J Rheol*, 1995, 39: 193~209
- Barakos G, Mitsoulis E. Non-isothermal viscoelastic simulations of extrusion through dies and prediction of the bending phenomenon. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1996, 62: 55~79
- Mooney M. Explicit formulas for slip and fluidity. *J Rheol*, 1931, 2: 210~222
- Person TJ, Denn MM. The effect of die materials and pressure-dependent slip on the extrusion of linear low-density polyethylene. *J Rheol*, 1997, 41: 249~265
- Kalika DS, Denn MM. Wall slip and extrudate distortion in linear low-density polyethylene. *J Rheol*, 1987, 31: 815~834
- Hatzikiriakos SG, Dealy JM. Wall slip of molten high density polyethylenes. II Capillary rheometer studies. *J Rheol*, 1992, 36: 703~741
- Brochard-Wyart F, Gay C, Gennes De PG. Slippage of polymer melts on grafted surfaces. *Macromolecules*, 1996, 29: 377~382
- Tanner RI. *Engineering Rheology*. 2nd ed, Oxford: Oxford University Press, 2000. 277~281, 180~181
- Hill DA, Hasegawa T, Denn MM. On the apparent relation between adhesive failure and melt fracture. *J Rheol*, 1990, 34: 891~998
- Yang XP, Ishida H, Wang S-Q. Wall slip and absence of interfacial flow instabilities in capillary flow of various polymer melts. *J Rheol*, 1998, 42: 63~80
- Osaki K. Nonlinear viscoelasticity of polymer solutions. In: Klason C, Kubat J, eds. *Proceedings of the VIIth International Congress on Rheology*, Gothenburg, Sweden, 1976. 104~109

21 Awati KM, Park Y, Weisser E, et al. Wall slip and shear stresses of polymer melts at high shear rates without pressure and viscous heating effects. *J Non-Newtonian Fluid*

Mech, 2000, 89: 117~131

22 Léger L, Hervet H, Massey G, et al. Wall slip in polymer melts. *J Phys Condens Matter*, 1997, 9: 7719~7740

RELATIVE SLIP BETWEEN THE EXPERIMENTS OF TESTING THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE IUPAC-LDPE ¹⁾

Huang Shuxin^{*,2)} Lu Chuanjing^{*} Jiang Tiqian[†]

^{*}(Department of Engineering Mechanics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

[†](School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract The question of slip in the IUPAC-LDPE melt extrusion for sample A was examined on the basis of the available extrusion experimental data and the detailed characterization of the rheological properties of the LDPE melt at 150°C. The methods of judging the existence of the relative slip and calculating the relative slip velocity were given in the paper in terms of the relative slip characteristic, which has been noticed in considerable amount of experimental researches on the occurrence of slip. The stress deviation among different experiments for the same material and temperature was used to identify whether there maybe exists the relative slip in the experiments. The precondition of applying the relative slip characteristic to judge the existence of slip is to get the reliable experimental results and to conduct the precise theoretical description between the shear stress and the shear rate.

The results obtained by using the judgment method of relative slip demonstrate that slip may occur in the extrusion of the IUPAC-LDPE sample A melt through a long die. The direct manifestation of slip is that the true shear stress in the die wall calculated by using the theoretical models, including Wagner model, PSM model, and Osaki model, based on Laun's rheological characterizations is approximately 15%~17% higher than that given in the extrusion experiments at the highest apparent shear rate of 10 s⁻¹. Such magnitude of stress relative deviation noted for the IUPAC-LDPE melt can also be found in other investigations on slip. For example, the results of the stress relative deviations are in the range of about 7%~22% when Kalika and Denn (1987) and Hatzikiriakos and Dealy (1992) calculated the slip velocities occurring in their capillary extrusion experiments, which were obtained in the present paper in terms of their reported experimental data. No enough experimental evidence is available for illuminating that the stress deviation of 15%~17% is caused by errors in the experiments of the IUPAC-LDPE melt.

The slip velocities of the extrusion condition relative to the test condition of obtaining the rheological properties are 0.004, 0.071 and 1.343 mm·s⁻¹ at the apparent shear rates of 0.1, 1.0 and 10 s⁻¹, respectively, which were obtained by using PSM model. The magnitudes of the relative slip velocities obtained by using Wagner model and Osaki model have similar values. The ratios of the relative slip velocity over the mean velocity upstream at the highest rate of 10.0 s⁻¹ are 35.8%, 31.7% and 30.2%, respectively, for PSM model, Wagner model with $k = 0.18$ and Osaki model.

Key words IUPAC-LDPE melt, extrusion experiment, rheological property, relative slip assumption, slip velocity

Received 11 May 2004, revised 30 March 2005.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10402024).

2) E-mail: shuxin_huang@sina.com