

中国科学技术大学

硕士学位论文

聚氧化乙烯熔体流变特性的研究

姓名：方郁野

申请学位级别：硕士

专业：材料加工工程

指导教师：李良彬

2011-05-15

摘要

高分子熔体流变特性的研究对于流变理论和加工工艺来说，具有显著的意义。尽管高分子加工过程中的不稳定流动（熔体破裂）自 20 世纪 60 年代以来就被认为是高分子固有的特性，但依然缺乏清楚的分子机理。另外，不稳定流动常常伴随着壁滑，使得现象的研究更为复杂。2006 年以来，美国 Akron 大学的王十庆教授课题组利用粒子示踪（Particle Tracking Velocimetry, PTV）技术在高分子体系中观测到剪切非均匀性，包括剪切过程中的剪切断层和剪切停止后的非静态松弛，这为高分子流变学科带来了崭新的思想。因此在 2009 年，美国国家自然科学基金支持五个课题组联合去重复这一现象。

在本课题中，我们利用自制高温锥-板流变仪（最大扭矩是 10 Nm，而商业流变仪只有 0.2 Nm 量程）并结合粒子示踪技术，去研究高粘度聚氧化乙烯（poly(ethylene oxide), PEO）熔体的非线性流变行为（包括有壁滑和无壁滑时的情况）。

在光滑金属表面，高于某一临界应变，PEO 熔体在剪切停止后呈现延迟壁滑现象。用粘胶技术抑制壁滑后，高于某一临界应变，PEO 熔体在剪切停止后呈现内部宏观运动。两类实验的临界应变都在一个单位左右，并可用王十庆的理论进行估算。这种高分子熔体的非静态松弛现象之前只在文献中被报道过一次（常温熔体），我们的 PTV 实验是第一次在高温熔体中观测到这种现象。

关键词：聚氧化乙烯 剪切非均匀性 剪切断层 非静态松弛 壁滑 熔体破裂 粒子示踪 锥-板流变仪

ABSTRACT

The behavior of polymer melts is very significant for both rheology theory and industrial processing. Although flow instabilities (melt fracture) are regarded as the intrinsic property of polymers since the 1960s, their molecular mechanisms are still unclear. Besides, these flow instabilities are usually accompanied by wall slip, which makes the phenomenon more complicated. Since 2006, the particle-tracking velocimetry (PTV) observations by Wang's group (Akron University) has revealed shear inhomogeneity in entangled polymers either during startup shear (shear banding) or after large deformation (non-quiescent relaxation), which sheds new light on the subject of polymer rheology. So in 2009, the National Science Foundation (USA) supported five-member team to check the phenomenon.

In this work, we combine a home-made high-temperature cone-plate rheometer (the maximum torque is 10 Nm whereas a commercial rheometer typically has 0.2 Nm.) with PTV technique to explore the nonlinear rheological behavior of a high viscosity poly(ethylene oxide) (PEO) melt. Here, the conditions with and without wall slip are both determined and compared.

On smooth metal surfaces, the PEO melts exhibited delayed wall slip after shear cessation, when the imposed strain was larger than a critical value. In the absence of wall slip suppressed by gluing technique, the PEO melts exhibited internal macroscopic motions after shear cessation, when the imposed strain was larger than a critical value. Both of the critical strain is around unity, which can be estimated by Wang's theory. The non-quiescent relaxation behavior of entangled melts has only recently been reported once in the literature involving a room temperature melt, and our work is the first PTV observation of non-quiescent relaxation at high temperature.

Key Words: poly(ethylene oxide), shear inhomogeneity, shear banding, non-quiescent relaxation, wall slip, melt fracture, PTV, cone-plate rheometer

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

第1章 绪论

1.1 高分子的弛豫特性

前苏联高分子界的卡尔金学派^[1]认为：“聚合物的特征在于存在着长链分子，而且链内和链间键的性质迥然不同。特别要强调指出，孤立的链状分子是不存在的。实际上，聚合物的分子无论是在纯聚合物中或溶液中总处于凝聚相。这样一来，聚合物分子总在和周围的介质发生相互作用，而介质具有聚合物的特征（在纯聚合物的情况下）或一般液体的特征（聚合物的稀溶液）。因此要想表征聚合物的特点仅仅知道链内化学键的类型是不够的，而且还必须了解链状分子间相互作用的本质。应当理解到，只有沿着链的键比链间的键强得多的情况下，聚合物特征性能才能够表现出来，而链间键的形成是分子间任何一种相互作用的结果”。

链状分子的柔韧性，分子间的相互作用和分子量是决定聚合物所有综合物理性质的主要因素。在聚合物中与在成分和结构相同的小分子物质中，分子间的相互作用没有任何区别。因此很明显，聚合物的主要特点是分子的大小和柔韧性。

弛豫过程在广义上说是从不平衡状态过渡到平衡状态时所发生的过程。例如，如果对平衡系统施加某种外力场（如电场，磁场，力场等），则平衡态与外场的大小和性质有关而不同于初态。如果从初态到终态的过渡是瞬间发生的，则系统总能保持平衡。因此在外场作用前初态是平衡的，而在外场作用开始之后，终态也是平衡的。按照瞬间过渡条件，这样系统中平衡不被破坏。可以说系统的状态毫不落后地紧随着外场变化。这类平衡过程，实际上在当过渡时间与观察时间和外场作用时间相比可以认为是很微小时，才可以观察得到。但是应当考虑到，无论过渡时间是多么之短，在所有实际过程中，它们总是不等于零的。

如果过渡时间与观察时间及外场作用时间同数量级，则除了观察到最初和最终的平衡态之外，还可以观察到一系列中间过渡的不平衡态。在这种情况下，由于系统在变化中依次通过这些不平衡态，自然在不同时刻内出现不同的性质。

因此可以说，如果过渡时间不是很小，则在过渡时间内系统的变化落后于外场的变化，即观察到系统对外场反应的延后。因此这样的系统在外场周期性的增减时，其性质的变化滞后于外场的增减，表现出滞后现象。例如，如果外场是周期变化的力，而我们所研究的性质——样品的伸长，则在给定的瞬间力的作用下相当的形变的发展需要一定的时间。如果这个时间很小，即如果形变实际上是瞬间发生的，则物体无论是在力增加时或是在力减小时都来得及变形，而将永远保持平衡状态，不间断地通过与各瞬间力的大小相适应的平衡形变状态。如果在各

时刻内力的大小相同，则伸长也相同。在这种情况下，过程的方向（指力的增大或减小）不起任何作用。

如果要改变伸长的大小，同样需要一定的时间；即如果形变发展的时间可以与力的变化相比较，则形变图像将更加复杂化。在这种情况下伸长的变化将落后于力的改变，不平衡状态就显现出来。

因此，无论力是增加或减小，伸长的改变都将比平衡态时小。由此可见，形变的大小不仅与力的瞬间值有关，而且与过程的方向（力的增加或减小）以及力的变化速度有关。弛豫过程，即从一个平衡态到另一个平衡态的过渡过程，必然伴随着滞后现象，以及系统性质与时间和外场变化速度的关联。

聚合物的重要特点是，在外力的作用下链状分子重排的弛豫过程进行得非常缓慢，有时要经过几昼夜甚至几个月仍不终止。为了比较起见值得提到，小分子液体在室温时最短的弛豫过程大约须 10^{-8} - 10^{-10} 秒。

小分子液体和聚合物弛豫过程时间的显著差别，可以从比较管中流水和拉伸橡皮块的行为看出。水流服从牛顿粘度定律，这就是说，达到平衡的时间比水流过管子（例如经过粘度计毛细管）的时间小几个数量级。拉伸的橡皮在伸长之后起初很快的缩短，然后是变得如此之缓慢，以致缩短连续几昼夜和几星期，并且只有用精密的仪器才可以发现。因此比较深刻的研究在小分子液体和聚合物中，弛豫过程的时间和找寻差别如此之大的原因是很重要的。

首先必须引入测量弛豫过程速度的量。在简单的弛豫系统中，对平衡值的偏离按照指数律逐渐减小：

$$\Delta x = (\Delta x)_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.1)$$

式中 $(\Delta x)_0$ 和 Δx ——对应于最初和给定的时刻 t 的测量值与平衡值的偏离；而 τ 作为给定系统的常量，称为弛豫时间。从(1.1)式可以看出，在时间 τ 内偏移量 Δx 减少 e 倍，即2.72倍。

1.2 高分子的状态

聚合物的性质与物体中超分子结构的发展密切相关。柔韧链或者刚硬链形成一定有序度的分子束以及其它的结构，是决定物体宏观性质的重要因素。既然聚合物的分子很大，它的沸点应当很高，因此所有高聚物的分解温度都低于沸点，这类物质不可能存在于气态。因此，聚合物的所有状态都是凝聚态。

在小分子液体的情况下物质分子能够位移，因此在比分子大的体积内，分子排列不表现出任何有序性，只是邻近分子才排列成一定有序的形式，即产生所谓“近程序”。在晶体情况下，分子失去活动性，并且（平均说来）有序地排列在

晶格结点上。这时，在任何尺寸的晶体中所有分子的位置都严格一定，即产生“远程序”。

除了液态和晶态之外，物质还可能存在于玻璃态。这个状态下分子排列的特点相应于液态，但是分子移动（流动）的可能性完全丧失。所有非晶态固体或玻璃都处在这种状态。往往把玻璃态的物质看作过冷液体，其粘度如此之大，以致实际上不能流动，而具有固体的性质。这个观点的另一个佐证是，从液体到玻璃的转变不发生在某个确定的温度，而是在足够宽的温度区域，并且不是突变，而是连续变化。但是物质的玻璃态与液态毕竟不同，因此虽然有上述看法，还是把它作为物质的一个特别状态加以研究更为合理。

小分子物质的这三种凝聚态（晶态，液态，玻璃态），聚合物也都具备，但是聚合物还有一种小分子物质所没有的状态，聚合物的这种状态称为高弹态。在高弹态下，聚合物有很大的变形能力，因此不能视为玻璃态固体。另一方面，在这种状态的聚合物不能有不可逆的流动，因此又不是液态流体。在小分子液体中，分子很容易因热运动而位移。外力作用使沿着力场方向能优先移动，以致发生可观察得到的宏观的液体流动。在降低温度时，热涨落减小，位移停止。出现固态——晶态或玻璃态（视液体本质和冷却速度而定）。

聚合物同样可以处于玻璃态，但是在加热时，这样的固态聚合物能够有很大的可逆形变，即变成高弹态。这时链状分子的个别基团在热运动的影响下移动就像小分子液体中分子的移动一样。因此高弹形变的发展可以看作链结或不大的链结团在外力作用下的流动。从这个观点看，这种状态相当于液态。

但是链中所有的链节都互相联系着，它们的流动又非不可逆的。相反，由于在聚合物中有这些联系，形变时产生内应力，它导致力学可变的高弹形变。这些应力使得链段的移动受到限制，因而发生不稳定的粘流现象，这已经相当于固体。可见在高弹形变时，整个链状分子没有明显的位移，只有小段落的移动。因此，这里表现出聚合物结构的二重性，即存在着两种结构单元——链结和长链。可以说，高弹态聚合物对于链状分子个别链段来说是液体，而对整个链状分子来说是玻璃体。简言之，链节和小链节基团与小分子液体的分子相似，而整个链状分子与玻璃体分子相似。因此，由于链状分子的柔韧性而产生的高弹态，与这些分子能作大形变是分不开的；只有很长的分子，即高聚物才有这种大形变。因此，这个状态是液态（流态）和玻璃态之间的过渡状态。

20世纪40年代，前苏联的卡尔金学派，根据温度-形变曲线的实验结果，提出了非晶态高分子的三种分子凝聚态的概念，包括玻璃态，高弹态和粘流态^[2]。温度-形变曲线的测试采用了当时的卡尔金天平，是通过高分子样品在外力压缩下连续升温并观察形变得到的曲线，如图1.1。

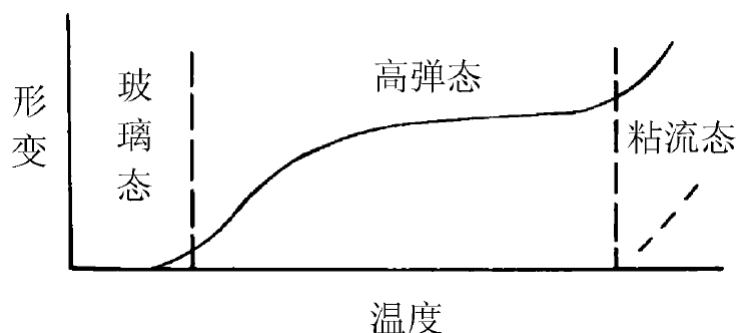


图 1.1 高聚物温度-形变曲线。

玻璃态转变已经被人们普遍接受,但高弹态与粘流态的转变在西方文献中很少讨论^[2]。20世纪80年代,Boyer等人^[3]提出非晶态高分子在玻璃化转变温度以上的液-液转变温度,但并没有受到高分子界的普遍认可。钱人元认为高弹态到粘流态的转变与Boyer提出的液-液转变本质上是等同的^[2]。只要分子链高过缠结分子量 M_e , 玻璃化转变温度就基本与分子量无关。而高弹态到粘流态的转变依赖于高分子的链长,也就是说与分子量分布有很大关系。如果分子量分布很宽,不同长度链有不同的松弛时间,则从高弹态到粘流态的转变将有一个比较宽泛的区间。由于一般的工业化高分子都是多分散的,并不容易观测到这种转变。

如果将教科书中^[4]常见的高分子熔体的小幅振荡剪切图谱,按照两个交点(整根链的松弛时间 τ_{rep} , 缠结点间链段的松弛时间 τ_e)分成三个区域,则可以发现随着剪切频率的提高,高分子先后呈现出粘流态,高弹态与玻璃态的响应,如图1.2所示。其实,在高频区还有一个交点(Kuhn单元的松弛时间 τ_0),把玻璃态分成两个区域,我把低频区定义为弹性玻璃态,高频区定义为脆性玻璃态。事实上,对于缠结分子量 M_e 较大的高分子(如聚苯乙烯),在玻璃化转变温度以下,还有一个明显的脆化温度^[1]。在玻璃化转变温度与脆化温度之间,高分子可以发生强迫高弹形变。在脆化温度以下,高分子才是和小分子一样的真正的玻璃态。同理,如果分子量分布很宽,则小幅振荡剪切图谱的形状会发生明显变化,交点的物理意义将不再明确,各区域的划分也变的模糊。

目前,作为高分子物理的分支,高分子流变学的研究对象主要是玻璃化转变温度(熔点)以上的高分子,而玻璃化转变则属于高分子物理的另一分支,两个分支的研究理论也大相径庭。然而通过上述分析,我们看到非晶态高分子的各种状态从本质上是一样的,都是一种松弛现象,应该可以用统一的理论进行描述。法国的Ibar^[6]提出的新模型有望成为高分子物理的统一理论。

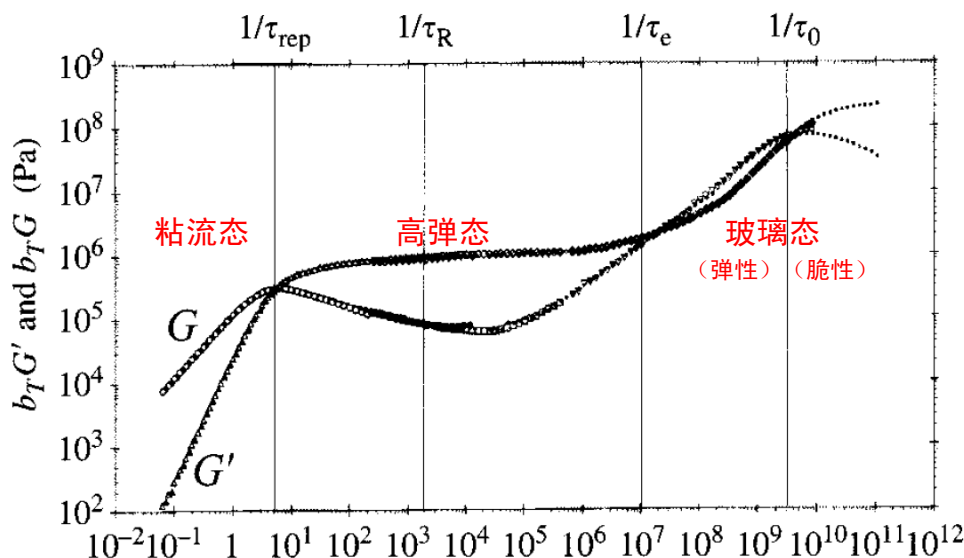


图 1.2 $M_w = 1.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚丁二烯样品在六个温度下振荡剪切数据的 25°C 主曲线^[5]。

1.3 非晶态高分子的形变

前苏联的柯培可^[7]提出，高分子在外力作用下，能发生下述方式的形变：

- (1) 固体通常具有的可逆形变，以声速的速率进展，称之为普通弹性形变。
- (2) 也是可逆的，导致巨大伸长的形变，建立的速率约与温度成指数关系，称之为高弹形变。
- (3) 塑性形变或粘性流动。

前苏联的卡尔金^[1]根据非晶态高分子的三种形变，提出了高分子链的动力学模型。设想高分子由链段组成，每个链段就是一个具有高弹性和弹性的简单单元，并且和周围的粘滞介质相互作用。因此在每个链段的模型中应该有三个组成单元：弹性，高弹性和粘性。弹性元自然用弹簧表示，而粘性元用粘壶（即在粘滞液体中的小球）表示。至于高弹性元，则应该相当于并联的弹簧和粘壶，因为高弹性是逐渐发展的（在链状分子从一个构象过渡到另一个构象时，转动的原子基团要相互作用而产生阻尼作用）。

考虑到弹性，高弹性和粘性流动的相加性，必须将链段模型的两个单元串联起来，这样就得到了如图 1.3 所示的模型。最上面的弹簧代表普弹形变， K_1 是键角和键长形变的弹性常数；中间并联的弹簧与粘壶代表高弹形变， K 是高弹形变常数，决定于链状分子形变时由于内旋转引起的构象数的变化， u_1 是分子内部迁移率，即从一个构象到另一个构象的动力学；最下面的粘壶代表流动， u 是分子外部迁移率，与高分子粘度有关。

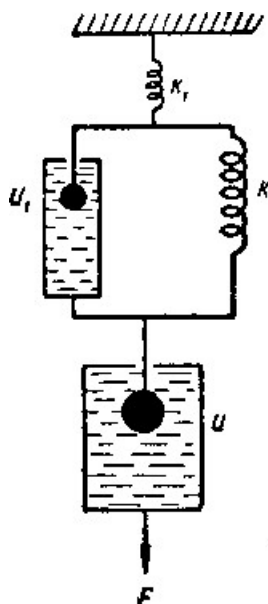


图 1.3 高分子链段的模型

为了得到聚合物的一般模型，应当把链段模型连接起来。已经清楚的是，表征链状分子链段迁移率的常数 u ，决定于周围其余的链状分子对它的运动的反作用。这些所有其余的链状分子，我们看成是共同的粘滞介质，选定的一个分子处于这个介质中。而整个链状分子应该视为有内耗的弹性—高弹性系统。因此只能用图 1.4 所示的方法把所有的链段接为一条链。应当指出，这种模型的构造，会导致沿着链状分子的应力不均匀的分布，这是正确的聚合物物理模型所必须满足的要求。



图 1.4 线性高分子的一般模型

由此可见，此模型具有深刻的物理意义，而它的常数可能与分子参变数相联系，其运动的理论计算表明，它表现出非晶态聚合物的全部弛豫现象（三个物理状态，弛豫时间谱等等）。因此借于这样的模型，可以从理论上研究聚合物的形变规律和它与分子构造的关系。正因为如此，上面所采用的聚合物模型与文献中所描述的很多模型不一样。那些模型都是基于外观和很表面的形式的相似性来选择的。这些形式的模型与实际现象不能直接相应，因而不能揭露分子特征和模型参量之间的关系。所以这类模型的研究是没有物理意义的。

卡尔金学派^[8]还认为：“高聚物理论不应该多去追求数学的精确描述，应该

知道什么数学的精确度即该停下，而把着眼点多放在质的研究方面。而且对质的讨论也很复杂，高分子物理的发展应使量的方面和质的方面的进展很好地结合，而质的了解是首要的。……虽然有许多物理的问题，但分子太复杂，数学的作用就小了。我相信过程愈复杂，量的重要性就小些，而重要的是质的了解。质的规律性比量的规律性更有价值。”

应当指出卡尔金学派所在的时代还没能考虑到高分子的缠结问题，提出的模型也没有将高分子链的受限运动考虑进去。但他们对非晶态高分子三种形变的理解，在今天看来依然有十分重要的价值。

与卡尔金的模型同一时期的 Rouse 模型^[4,9]只有弹簧与粘球的串联，分别代表弹性形变和粘性流动，由于普弹形变的量很小，这里的弹簧应该代表高弹形变。由于弹簧没有和粘壶并联，Rouse 模型忽略了链段发生高弹形变所需的时间，即认为高弹形变的形变量可以瞬时达到。而实际上，高弹形变的发生需要高分子链构象的调整，在温度不是非常高的情况下，其时间不应该被忽略。钱人元^[10]指出，由于 Rouse 模型并不包括局部链段的快速松弛部分，不能够很好的解释柔性非晶态高分子在整个链高度取向而在局部链段无规取向（state of high global chain orientation but nearly random segmental orientation, GOLR）的状态的形成。忽略高弹形变的时间这一缺陷同样被带入了以 Rouse 模型为基础的管道理论（tube theory）^[4,11]中。从模型来看，代表链段高弹形变的弹簧的伸长是有极限的。如果弹簧被外力拉断，也就意味着高分子链间的结构发生了破坏，此时必须考虑链间的相互作用。

1.4 不稳定流动

高分子量聚合物熔体在加工过程中容易发生不稳定流动（unstable flow）和熔体破裂（melt fracture），例如图 1.5，这种现象至今仍得不到很好的理论解释。20 世纪 60 年代 Tordella 等人^[12]对高分子熔体的不稳定流动（主要在毛细管中）做了大量研究，并提出了关于不稳定流动的许多解释，具体论述如下：

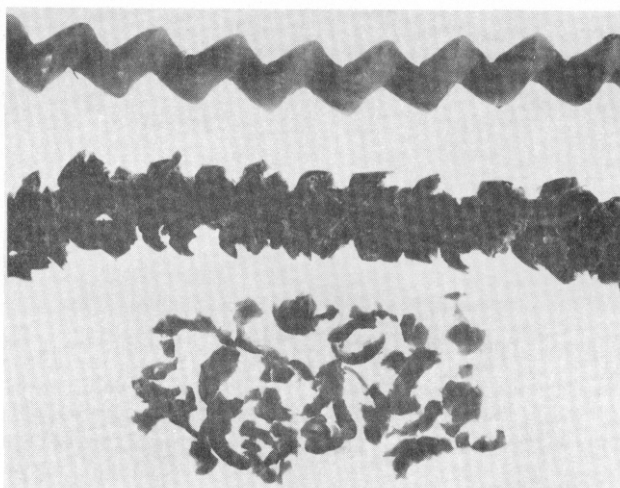


图 1.5 聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 在 370°C 挤出后的样品^[12]。

a. 湍流

湍流发生在流体中，当大于临界流动速率。发生湍流的通常临界值包含一临界无量纲数，雷诺数，约为 1000-1500。雷诺数 Re 是

$$Re = V\rho R / \eta = (Q / R\eta)(\rho / \pi) \quad (1.2)$$

这里， V 是流动平均速率， Q 是体积流动速率， R 是毛细管半径， η 是粘度， ρ 是密度。如果雷诺湍流发生，临界流动速率是毛细管半径的一次函数，并与粘度直接成正比。这里描述的针对不稳定现象类型的临界流动速率，是半径三次方的函数，与粘度成反比。而且，计算得到的雷诺数相对于 1000 或 1500 非常小；范围从 5×10^{-16} 的聚四氟乙烯到 4 的尼龙 66。可以得到保险的结论，讨论的流动中的问题不包括雷诺湍流，能量并未耗散在惯性涡流中。

b. 出口效应

包含出口现象的机制被提出。首先，有人提出，waviness 产生在流体 buckling 后临界胀大。buckling 被假定发生在，当核心与外表面流体间的临界微分弹性应力被超过时。当这种机制包含临界应力，毛细管和入口中应力被假定是轴对称。从早期描述结果可以明显得到，waviness 是无规流体 (irregular flow) 在入口处结果，不稳定现象并不是产生在流体出来后。ripple 曾被归因于另一包含出口效应的猜想。在毛细管平板表面出口的交替润湿垂直于流动方向。然而这些机理似乎都不中肯，因为 ripple 和 waviness 都发生在出口之前。

c. 粘性热

在流动中，部分能量存储在弹性能中，部分因粘性热而耗散。耗散导致的热升高温度，降低样品粘度。能量耗散速率在毛细管表面达到最大。有人提出猜想，在某应力下产生的热，可能充分降低毛细管表面或附近的粘度，导致之前讨论的

不稳定性。Lupton 和 Register 等人估计这一效应的数值对聚乙烯是 2°C 。而 2°C 的升高只对应很小的粘度改变。这样，粘性热效应看起来并不重要。

d. 产生新表面的能量

气蚀 (cavitation) 现象曾被认为与不稳定流动有关。有人提出流体的畸变是气蚀的结果，当剪切聚合物中的储存能量超过形成新表面的需求，气蚀发生。有人发现在锥-板流变仪中，新表面形成时，计算和观测速率之间有良好的相关性。气蚀概念并不适用之前讨论的流动不稳定性。任意给定点形成新表面的能量在毛细管体系中，被预期随长径比 (L/R) 而变化。长毛细管与短毛细管相比，需要更大能量克服流体静力学压力。结果是临界剪切速率，作为存储能量的函数，被预期随 L/R 增加而增加。但这种依赖关系并没被观测到；临界速率独立于 L/R 。

e. 临界应变机制

聚合物熔体区别于其它液体的特征是其弹性变形能力。在剪切下，线团分子发生畸变，得到不同于平衡状态的构象，构成弹性应变。实质弹性应变被施加，在流动不稳定发生的剪切速率下。当超过临界弹性应变，有不稳定流动发生的可能性，这种观点值得考虑。

Spencer 和 Dillon 在他们早期工作中发现，入口熔体破裂可以表征为临界平均弹性应变，约为 3 个单位。应变评估采用流出聚合物胀大程度。(但是这些作者没有意识到，流出体的胀大依赖于施加在入口的弹性应变与毛细管的 L/R 比) Bagley, 使用 Philippoff 和 Gaskins 的修正方法，在入口修正和弹性应变之间，发现临界数值，对支化聚乙烯是 15 个应变单元，对线性聚乙烯是 6 个单元，对线性聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯是 7 个单元。Tordella 和 Menefee 发现各种高分子的临界数值是 5 个单元，包括支化与线性聚乙烯。Meissner 发现支化聚乙烯是 8 个单元。

熔体破裂发生时的临界应力是分子量的递减函数，是温度的递增函数。然而，Spencer 和 Bagley 发现破裂时临界应变独立于分子量和温度。这一发现似乎非常重大，相对于失效机制。

可以假定讨论下的这种类型的失效是失败的，因为这种解释在简单流体中也成立，当超过局域液体的强度时。这种类型的失效主要包含短程色散力 (dispersion force)。如果是这样，失效应力被预期随温度增加而降低；温度增加，自由体积增加，色散力降低。相似的，失效应力应随分子量增加而增加。自由体积减少，因共价键体积分数随分子量增加而增加。这种效果是更小的平均链间距，和增加的色散力。

既然温度和分子量的影响与色散力因素的预测相反，流动不稳定不能用仅依赖色散力大小的临界应力解释。而且，失效应该包含粘弹性液体的时间依赖特性。

在充分大剪切速率或对应很短时间，聚合物熔体的变形并不仅仅是粘性过程；施加实质弹性应变，当结构不能继续弹性变形时，随之发生失效。

支持临界应变，破裂猜想的实验是 Philippoff 和 Gaskins 的聚异丁烯溶液。可重复性的是，这些溶液的弹性剪切应变随应力线性增加，直到 10 或 12 个单位：胡克定律在剪切下适用这一范围。超过极限应变，剪切应变随应力剧烈增加，可达到 600 个剪切单位。明显的，溶液中聚合物分子在某临界应变之上解缠结。在块体中，则会导致破裂。

在聚异丁烯溶液流动中，Ram 和 Tamir 观测到粘度开始增加的临界速率。Ram 和 Tamir 使用 Reiner, Ostwald 和 Auerbach 的术语“结构湍流 (structural turbulence)”，来描述这种临界现象。然而，从 Philippoff 和 Gaskins 的工作来看，解缠结比涡流形成的解释更合理。

综上所述，Tordella 排除了湍流，出口效应，粘性热，新表面等几种解释，而赞同临界应变机制，并认为不稳定流动与外部仪器条件无关，是高分子本身的特性。

1.5 剪切非均匀性

在分子流变学研究中，大部分文献对非线性响应的论述都是基于均匀流动（形变）和静态松弛 (quiescent relaxation)。然而最近，美国 Akron 大学王十庆教授课题组将粒子示踪 (Particle Tracking Velocimetry, PTV) 技术与流变测量仪器相结合，分别在高分子溶液（低聚物作为溶剂）^[13-15]，DNA 溶液^[16]和高分子熔体^[17]中观测到剪切非均匀性 (shear inhomogeneity)。剪切非均匀性包括剪切过程中的非均匀流动（也叫剪切断层，shear banding）和剪切停止后的非静态松弛 (non-quiescent relaxation)，如图 1.6 所示。其他课题组也利用 PTV 技术在高分子体系里观测到了伴随着壁滑的瞬时剪切断层^[18-20]。需要说明的是，非均匀流动现象已在螯合聚合物 (telechelic polymer)^[21-23]，蠕虫状胶束溶液 (wormlike micellar solutions)^[24-26]和某些特殊高分子溶液^[27]中被普遍理解。由氢键或疏水端基形成的缔合结构 (associated structures) 可以被剪切作用所破坏，从而导致剪切非均匀性，这与管道理论^[28]并不矛盾。但对于王十庆组和其他课题组研究的常规缠结高分子，并没有特殊的化学基团去形成网络节点 (network nodes)，剪切非均匀性不能被管道理论解释。王十庆及合作者^[29,30]提出了新的高分子理论，用非均匀屈服（解缠结）来解释剪切断层，用剪切停止后的弹性屈服 (elastic yielding) 来解释非静态松弛。其它基于管道理论的本构模型也被提出^[31,32]，用来解释高分子的非均匀响应，但要准确描述所有的实验细节（如剪切过程中是均匀流动，剪切

停止后有内部的宏观运动) 依然面临着困难^[33,34]。此外, 很多科学家依然对高分子链以宏观非均匀方式解缠结的实验结果表示怀疑^[35-38]。从 2009 年开始, 美国的国家自然科学基金支持一项由五个课题组 (4 个来自美国, 1 个来自荷兰) 共同参与的联合研究^[39], 去重复和检验王十庆教授的实验结果与解释。

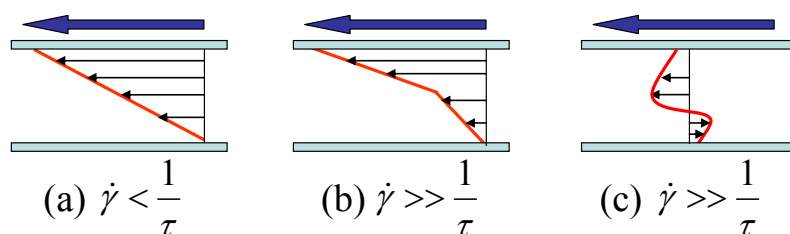


图 1.6 简单剪切下的速度分布场。

注: (a) 剪切时均匀流动; (b) 剪切时非均匀流动; (c) 剪切停止后非静态松弛。

目前的高分子材料产业正在从发达国家向发展中国家转移, 作为高分子材料加工基础的高分子动力学理论与流变测量技术具有非常重要的价值^[40]。由于商业流变仪条件上的限制 (例如扭矩量程太小, 缺少带 PTV 观测窗口的加热炉), 之前的研究主要集中在常温下的高分子溶液体系。然而, 高分子熔体的研究对于流变理论和加工工艺来说, 具有更加显著的意义。尽管高分子加工过程中的不稳定流动 (熔体破裂) 自 20 世纪 60 年代以来就被认为是高分子固有的特性^[12,41,42], 但依然缺乏清楚的分子机理。另外, 不稳定流动常常伴随着壁滑, 使得现象的研究更为复杂。在本课题中, 我们利用自制高温锥-板流变仪 (最大扭矩是 10 Nm) 并结合 PTV 技术, 去研究高粘度聚氧化乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO) 熔体的非线性流变行为 (包括有壁滑和无壁滑时的情况)。

参考文献

- [1] 卡尔金 B A, 斯洛尼姆斯基 Г И. 聚合物物理化学概论 [M]. 郝柏林, 译. 北京: 科学出版社, 1962.
- [2] 钱人元, 于燕生. 高聚物从高弹态到流体态的转变 [J]. 化学通报, 2006, 3: 164-171.
- [3] Boyer R F. Order in the amorphous “state” of polymers [M]. Keinath S E, Miller R L, Rieke J K, Eds. New York: Plenum Press, 1985.
- [4] Rubinstein M, Colby R H. 高分子物理 [M]. 励杭泉, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] Colby R H, Fetters L J, Graessley W W. The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers [J]. Macromolecules, 1987, 20: 2226-2237.
- [6] Ibar J P. The great myths of rheology, Part II: transient and steady-state melt deformation: the

- question of melt entanglement stability [J]. *J Macromol Sci Part B: Phys*, 2010, 49: 1148-1258.
- [7] 柯培可 И И. 非晶态物质 [M]. 钱人元, 钱保功, 译. 北京: 科学出版社, 1958.
- [8] 斯洛尼姆斯基 Г И, 钱人元. 高分子物理学系统讲演 [J]. *高分子学报*, 1960, 3: 113-155.
- [9] Rouse P E. A theory of the viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers [J]. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1272-1280.
- [10] 钱人元, 范庆荣, 关家玉. 分子链大尺度高取向而小尺度接近无规取向态的非晶态聚对苯二甲酸乙二酯膜片 [J]. *高分子学报*, 1997, 3: 343-346.
- [11] de Gennes P G. 高分子物理学中的标度概念 [M]. 吴大诚等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [12] Tordella, J P. Rheology: theory and applications [M]. Eirich F R, Eds. Vol 5, Ch 2. New York: Academic Press, 1969.
- [13] Tapadia P, Wang S Q. Direct visualization of continuous simple shear in non-Newtonian polymeric fluids [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 016001.
- [14] Wang S Q, Ravindranath S, Boukany P, et al. Non-quiescent relaxation in entangled polymeric liquids after step shear [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 187801.
- [15] Ravindranath S, Wang S Q. Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 957-980.
- [16] Boukany P E, Wang S Q. Shear banding or not in entangled DNA solutions depending on the level of entanglement [J]. *J Rheol*, 2009, 53: 73-83.
- [17] Boukany P E, Wang S Q, Wang X R. Step shear of entangled linear polymer melts: New experimental evidence of elastic yielding [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6261-6269.
- [18] Hu Y T, Wilen L, Philips A, et al. Is the constitutive relation for entangled polymers monotonic [J]. *J Rheol*, 2007, 51: 275-295.
- [19] Schweizer T, Stoeckli M. Departure from linear velocity profile at the surface of polystyrene melts during shear in cone-plate geometry [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 713-727.
- [20] Noirez L, Mendil-Jakani H, Baroni P. New light on old wisdoms on molten polymers: Conformation, slippage and shear banding in sheared entangled and unentangled melts [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1709-1714.
- [21] Sprakel J, Spruijt E, Stuart M A C, et al. Intermittent dynamics in transient polymer networks under shear: Signs of self-organized criticality [J]. *Phys Rev E*, 2009, 79: 056306.
- [22] Skrzyszewska P J, Sprakel J, Wolf F A, et al. Fracture and self-healing in a well-defined self-assembled polymer network [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 3542-3548.
- [23] Olsen B D, Kornfield J A, Tirrell D A. Yielding behavior in injectable hydrogels from telechelic proteins [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9094-9099.

- [24] Callaghan P T. Rheo NMR and shear banding [J]. *Rheol Acta*, 2008, 47: 243-255.
- [25] Olmsted P D. Perspectives on shear banding in complex fluids [J]. *Rheol Acta*, 2008, 47: 283-300.
- [26] Manneville S. Recent experimental probes of shear banding [J]. *Rheol Acta*, 2008, 47: 301-318.
- [27] Callaghan P T, Gil A M. Rheo-NMR of semi-dilute polyacrylamide in water [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 4116-4124.
- [28] Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics* [M]. Oxford: Oxford Univ Press, 1988.
- [29] Wang S Q, Ravindranath S, Wang Y Y, et al. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *J Chem Phys*, 2007, 127: 064903.
- [30] Wang Y Y, Wang S Q. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids [J]. *J Rheol*, 2009, 53: 1389-1401.
- [31] Zhou L, Vasquez P A, Cook L P, et al. Modeling the inhomogeneous response and formation of shear bands in steady and transient flows of entangled liquids [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 591-623.
- [32] Adams J M, Olmsted P D. Nonmonotonic models are not necessary to obtain shear banding phenomena in entangled polymer solutions [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 067801.
- [33] Wang S Q. Comment on “Nonmonotonic models are not necessary to obtain shear banding phenomena in entangled polymer solutions” [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 219801.
- [34] Adams J M., Olmsted P D. Comment on “Nonmonotonic models are not necessary to obtain shear banding phenomena in entangled polymer solutions” Reply [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 219802.
- [35] Inn Y W, Wissbrun K F, Denn M M. Effect of edge fracture on constant torque rheometry of entangled polymer solutions [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9385-9388.
- [36] Sui C, McKenna G B. Instability of entangled polymers in cone and plate rheometry [J]. *Rheol Acta*, 2007, 46: 877-888.
- [37] de Gennes P G. Melt fracture of entangled polymers [J]. *Eur Phys J E*, 2007, 23: 3-5.
- [38] Hayes K A, Buckley M R, Qi H B, et al. Constitutive curve and velocity profile in entangled polymers during start-up of steady shear flow [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4412-4417.
- [39] National Science Foundation Award Abstract #0934305:
Collaborative Research: EAGER Proposal on Non-Homogeneous Flow Fields in Nonlinear Rheology: A Challenge to Current Paradigms?
http://www.nsf.gov/awardsearch/showAward.do?AwardNumber=0934305&WT.z_pims_id=535
- [40] 王十庆. 挑战与机遇: 聚合物流变学在中国的前途 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 16-21.

[41] Bertola V, Meulenbroek B, Wagner C, et al. Experimental evidence for an intrinsic route to polymer melt fracture phenomena: a nonlinear instability of viscoelastic Poiseuille flow [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90: 114502.

[42] Hassell D G, Mackley M R, Sahin M, et al. Molecular physics of a polymer engineering instability: Experiments and computation [J]. Phys Rev E, 2008, 77: 050801.

第2章 剪切流变装置

2.1 仪器背景

我国流变学起步较晚，流变测量学更是落后，仪器全部依赖进口，只会用现有商品仪器做简单测量，缺乏流变测量学技术的创新。由于对国外商业化仪器技术路线与内部结构不了解，国内购买的部分仪器如出现故障，无法自己解决而只能完全依赖外国厂商。要摆脱这种完全依赖，就必须自主研发这些设备。研制过程可以先基于集成的国外元器件，等国内技术成熟，再整机国产化。

目前商业化的流变仪有下面几个问题。一是价格较贵，像TA等公司的流变仪裸机就在50万元以上，如果配上高温炉等附件，价格常常超过100万元，而一旦过了一年保修期后损坏，维修费用也很高。二是扭矩量程小，商业流变仪以前曾经推出过大扭矩的仪器（比如ARES产品被美国TA公司收购前，曾经有过1 Nm应变传感器与0.2 Nm马达传感器共用的流变仪，但两个量程之间转换比较麻烦，后来由于客户少而不再生产），现在所有商用流变仪的扭矩量程最大只有0.2 Nm，不能够满足我们实验的要求。三是商业流变仪目前都没有配备PTV技术，如果要在商业流变仪上进行粒子示踪，需要自己搭建；但是对需要加热的实验来说，商业流变仪配置加热炉（如图2.1）的存在阻碍了PTV实验，如果强行在商业装置上开窗口进行PTV实验，肯定要把仪器附件损坏，造成保修上的障碍。由于上述问题的存在，我们需要自己研发搭建仪器进行实验。

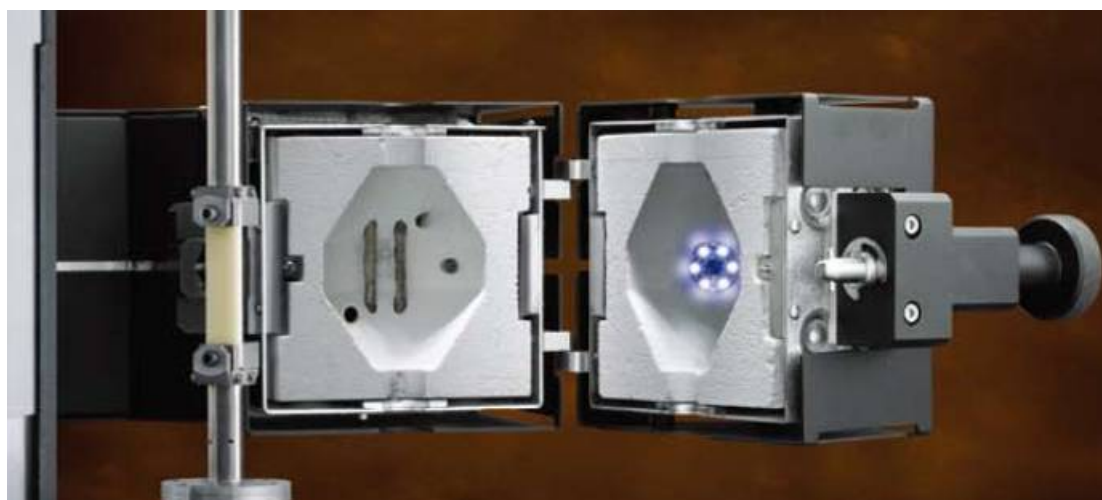


图 2.1 ARES-G2 流变仪配加热炉的照片。

关于剪切流变仪的机械设计与搭建,我们课题组已经毕业的王广林硕士做了最为主要的工作。与之前的流变仪相比,现在的仪器又进行许多方面的调整与改进,主要内容将在下文中论述。

2.2 锥-板流变仪原理

本研究采用自制高温旋转剪切流变仪。先介绍一下锥-板型流变仪(cone-plate rheometer)的原理与优点^[1]。锥-板型流变仪属于转子型流变仪,是测量粘性聚合物熔体粘度的常用仪器。其核心结构是由一个线性同心锥体(锥度很小)和一块圆形平板组成,要测试的高分子熔体填充在里面,见图2.2。圆锥体是由半径 R ,外锥角 θ_c ($\theta_c = \pi/2 - \theta_0$)和角速度 ω 等参数构成。角速度 ω 可以连续变化。

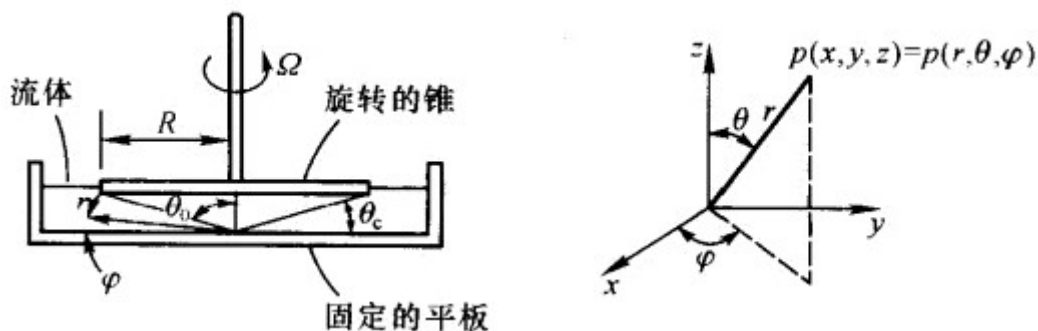


图 2.2 锥-板流变仪的几何外形与球面坐标系^[1]。

下面将简单推导出扭矩计算的公式,更详细的推导过程可参见《高分子材料流变学》^[1],注意这里所用部分符号与教科书中^[1]不同。

平板以角速度 ω 匀速的旋转,可以检测到锥板受到的转矩 M 。在距离圆心 r 处的流体的线速度是 $r\omega$,而锥板和平板的距离(样品厚度) $h = r \cdot \tan \alpha$,当锥板的夹角 α 很小时(通常小于 5° ,二次流动等影响可以忽略),所以近似得到 $h \cong r\alpha$,则剪切速率为:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{r\omega}{r\alpha} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (2.1)$$

所得 $\dot{\gamma}$ 近似与 r 无关,也就是说流变仪中的样品的剪切速率近似处处相等。剪切应力可以通过扭矩得到:

$$\sigma = 3M/2\pi R^3 \quad (2.2)$$

则得到被测物体的粘度为:

$$\eta = \sigma/\dot{\gamma} = 3\alpha M/2\pi\omega R^3 = M/b\omega \quad (2.3)$$

这里的 $b = \frac{2\pi R^3}{3\alpha}$ 可看为一仪器常数。需要强调的是，只要流动是均匀的，这个公式对牛顿流体和非牛顿流体都适用。

假如我们所选用的样品，粘度 $\eta = 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，剪切速率 $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ，锥板半径 $R = 0.0125 \text{ m}$ （直径25 mm是常用型号）。则计算得到的扭矩为：

$$M = \frac{2\pi R^3 \eta \dot{\gamma}}{3} = 4 \text{ Nm} \quad (2.4)$$

这个扭矩超出了目前所用商业化的流变仪。之前论文^[2]中公式正确，但计算有误。对于5°锥角，可以计算得到剪切速率与转速的关系是1.2倍，即1 rpm对应的剪切速率是1.2 s⁻¹。

另外，对于高粘度的单分散熔体，其在外场剪切下其实主要是发生高弹形变，而不是流动。在这种情况下，我们可以把样品看作是固体，如图2.3，在剪切作用下发生形变，达到某一临界应变后（ $\gamma = V/H$ ），形变无法继续下去，发生边界破坏或者是内部结构的破坏。也可以把样品看作是一根弹簧，在外力作用下发生形变，由于弹簧有一个极限形变量，达到一定长度后，弹簧就会受到破坏（两端脱落或者中间断裂），力也就无法加载上去了。

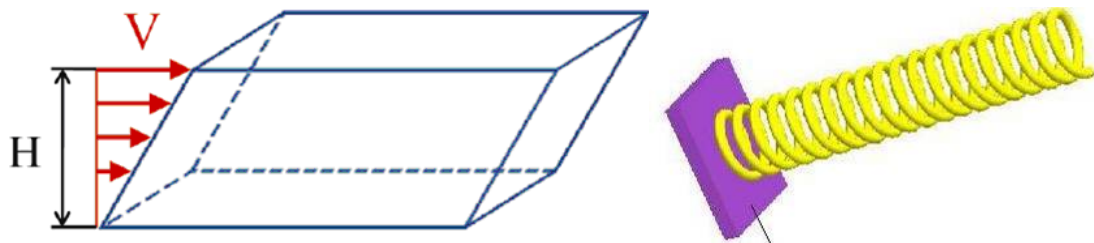


图 2.3 样品在外力作用下发生有限形变。

所以这里的估算方式应该采用剪切模量 G 和应变 γ 。单分散熔体的模量一般为MPa数量级，而临界应变在一个单位以上^[3]。取 $G = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ， $\gamma = 2$ ，则计算得到的扭矩为：

$$M = \frac{2\pi R^3 G \gamma}{3} = 8 \text{ Nm} \quad (2.5)$$

上述扭矩计算是把高分子看作是粘性流体与弹性固体两种极限情况，对于高分子溶液或者是宽分布的高分子熔体，一般介于两者之间。需要指出的是，大部分文献都会采用粘度与应变速率去计算应力，但对高分子量的熔体来说，在非线性区，采用剪切模量和应变去计算更符合实际情况。

2.3 电机运动与控制

在运动控制系统中,比较常用的是伺服电机(Servo Motor)与步进电机(Step Motor),两种电机都有各自的优缺点^[4]。一般有编码器反馈的伺服电机精度较高,而无编码器反馈的步进电机会有丢步的问题。伺服电机适合在高速下连续运动,低速下的运动需要加减速器,步进电机可以直接在低速下运动。步进电机的价格一般更为便宜。

在流变测量仪器中,两种电机都有所使用。商业旋转流变仪一般采用伺服电机,例如美国TA公司的ARES流变仪,使用的是空气轴承的无刷空心杯电机,最小角位移据称可达到1 μrad 。研究流动场诱导结构最为常用的仪器Linkam CSS450剪切热台采用的是步进电机,没有编码器反馈。

我们使用的电机是北京和利时电机技术有限公司的海豚(Dolphin)系列低压无刷伺服电机与驱动系统,并要配合NI公司数据采集卡进行速度模式控制。伺服电机额定输出功率是250 W,额定转矩是0.796 Nm,额定转速是3000 rpm。电机配有绝对位置传感器(编码器),16384脉冲/转(16位)。具体资料可以参考和利时公司的《低压伺服使用手册》。电机的主要部件见表2.1。

表2.1 电机主要部件.

部件	公司	型号
低压无刷伺服电机	北京和利时电机技术有限公司	57DOL-2530-L8
低压伺服驱动	北京和利时电机技术有限公司	HUM130508-A
1:10行星齿轮减速器	北京和利时电机技术有限公司	PS60-10
1:100行星齿轮减速器	北京和利时电机技术有限公司	PS60-100
数据采集卡	美国国家仪器(NI)公司	6008
直流开关电源(24V)	明纬电子有限公司	S-350-24

伺服电机配备减速器的原因主要有两个:减速与增扭^[5]。目前商用伺服电机的额定转速一般在千转以上,最低运行转速为1 rpm。如果要进行更低转速的旋转,必须使用减速器。相同额定转速下,电机转矩与功率成正比,而功率越大意味着电机体积越大,不利于安装。另外,更大功率电机也会导致更高的价格。采用减速器,在一定量程内,可以按照减速比直接增加电机可承受的扭矩。我们使用的伺服电机额定转矩是0.796 Nm,如果采用1:10行星齿轮减速器,其可承受扭矩就增加到7.96 Nm,基本满足实验要求。对1:100行星齿轮减速器,由于技术性能及寿命要求,理论转矩虽为79.6 Nm,但实际额定转矩为37 Nm。

伺服电机主要有三种控制模式^[5]。

一是位置控制模式。即根据编码器对位置的直接反馈，控制电机旋转。为了让物体从一个角度转到另一个角度，必须首先使电机处于加速状态，然后处于匀速状态，最后减速，最终保持在指定位置，并且电机轴处于锁紧状态。一般的电机控制都采用这种模式。和利时的伺服电机在这种模式下，其速度范围是1-3000 rpm，位置控制精度可达0.088°。

二是速度控制模式。速度模式下，控制器试图使测量的旋转速度与期望速度相符合。为了以一个指定的速度使物体旋转，首先要将这个物体加速到相应的速度，然后补偿影响速度的其它力。需要说明的是，旋转速度的测量也是通过编码器的定位来实现的。伺服电机的转速是由电压决定的，与电流无关，转速与电压在一定范围内呈现线性关系。和利时电机的速度控制精度为0.1%。

三是转矩控制模式。伺服电机的转矩是由电流决定的，与电压无关，转矩与电流在一定范围内呈现线性关系。和利时电机的转矩控制精度为5%，本身并不高。我们在实际控制中发现，转矩模式下电机运行的稳定性较差，在同样的控制参数下，会出现或者停止或者高速旋转的状况，这也和电机启动时阻力太大有关。如果加上减速器，由于齿轮的阻力，转矩模式的可靠性就更差了。根据国产电机目前的性能，还不能很好的进行恒力运动，因此也就不能够开展流变学中的蠕变实验。

我们实验室以前采用位置控制模式^[2]。但后来发现位置控制模式下，电机停止后依然会有运动。我们利用PTV技术观测到电机停止后运动，如图2.4所示，亮点为电机轴连接的上锥板被激光反光后由CCD拍摄到的图像。图中原先的运动是从右往左，但在停止后，亮点又向右运动了一段距离，运动的角度最多可达2°，运动时间持续在0.3秒以上。这种电机停止后的回走现象，对一般的运动控制系统没有太大影响，所以为人们所忽略。但对我们的实验来说，由于要观测运动停止后材料的松弛过程，电机停止后的相反方向运动会带来严重干扰。伺服电机这个问题是由位置控制模式本身造成的。电机停止后，编码器发现电机轴的角度不在设定的位置上（往往发生过冲，即运动超过了设定的位置），就会反馈给控制器，于是电机轴就会在停止后又回到“正确”的位置上。需要指出的是，在电机轴不带负载不连接任何装备的情况下也有“电机回走”现象，说明这是伺服电机本身的问题。

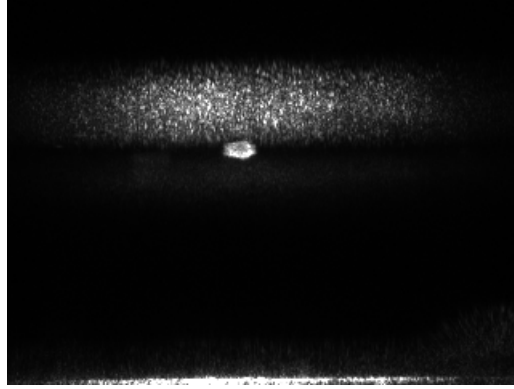


图 2.4 CCD 拍摄到的电机轴连接的上锥板。

我们后来采用了速度控制模式，发现电机停止后就不再有任何运动了。分析速度控制模式的原理，只要速度达到某一动态零值，电机轴就不再运动，而不管位置是否“正确”。也即是说，速度控制模式下，位置的精度并不是太高，即使停止后发生旋转的过冲，电机轴也不会强行回到预定位置，而是保持静止。使用速度控制模式，我们就可以很好的观测高分子在剪切停止后的松弛现象了。速度控制模式的接线方式，如图2.5所示。除了按照和利时电机说明书的连接方式外，还要将NI公司的数据采集卡6008的电压输出端与伺服驱动器的1, 2, 3接口连接。数据采集卡与电脑相连，通过电脑程序输出电压信号（0-5 V），可以调控电机的转速。电压与旋转速度的关系，说明书中并没有给出，是我们激光计数装置测试得到的，如表2.2。在低于0.1 V时，电机运转非常的不稳定，速度时快时慢；在低于0.06 V时，电机根本就不旋转。在速度控制模式下，电机的最低转速也在72 rpm以上，更低的转速无法稳定运行，这是速度控制模式的重大缺陷。为了在地速下运行，需要装配减速器，例如装上1:100行星齿轮减速器，则最低运行转速为0.72 rpm，对应的剪切速率为 0.87 s^{-1} ，基本满足实验对低速的要求。

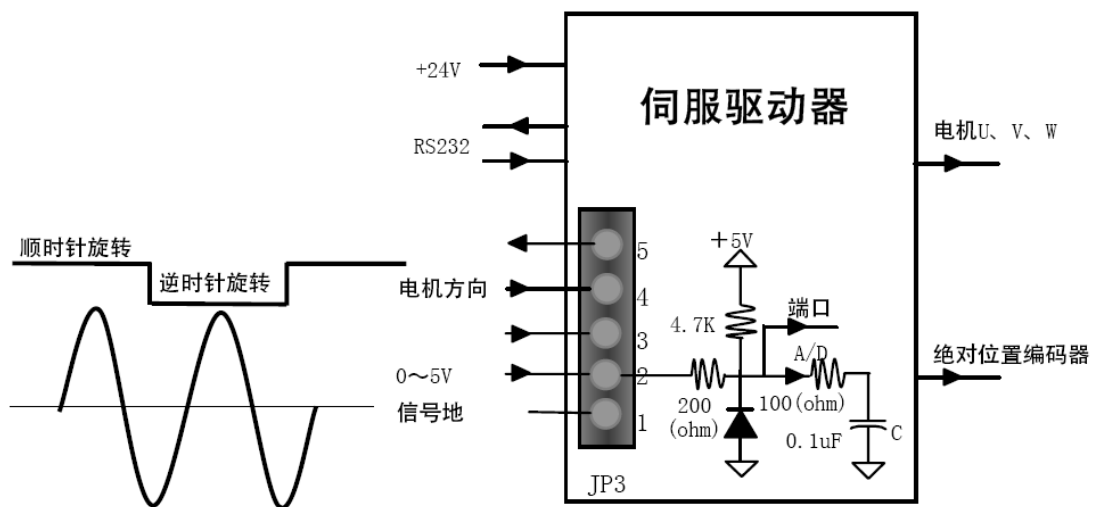


图 2.5 速度控制模式接线方式。

表2.2 电机主要部件.

电压 V	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
转速 rpm	72	198	319	440	560	681	801	921	1042	1162

电机运动控制与后面的扭矩信号采集，都是在计算力里通过Labview程序进行控制，输入参量是电压和运动时间。Labview程序能够同时实现电机运动和扭矩采集，如图2.6。

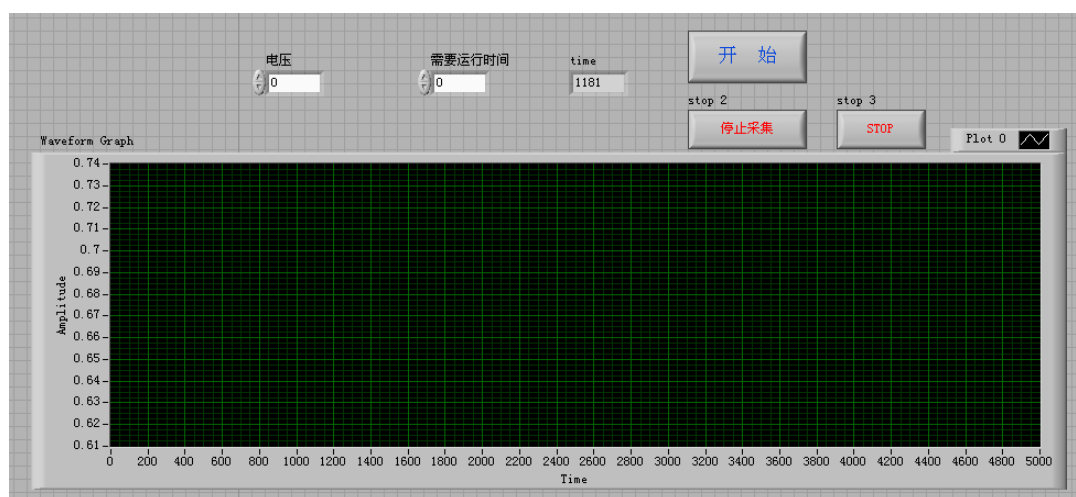


图 2.6 电机控制与扭矩采集的 Labview 程序。

2.4 扭矩传感器与信号采集

我们使用的扭矩传感器是中国航天空气动力研究院的静态扭矩传感器，相关配置部件如表2.3。这里使用了两款不同量程的静态扭矩传感器，并配有高精度放大器（输出信号： $0 - \pm 5\text{ V}$ ）。光电隔离放大器可以有效屏蔽电磁干扰。数据采集卡6008采集频率是1000 Hz，满足力学数据时间分辨的要求。针对满量程5 V模拟信号，数据采集卡6008的分辨率是 $5\text{ V} / 1000 = 5\text{ mV}$ 。数据采集卡6008与直流开关电源可以与伺服电机共用。

表2.3 扭矩传感器主要部件.

部件	公司	型号
扭矩传感器	中国航天空气动力研究院	AKC-11 (1 Nm)

扭矩传感器	中国航天空气动力研究院	AKC-11 (10 Nm)
光电隔离放大器	深圳市顺源科技有限公司	ISO1001
数据采集卡	美国国家仪器 (NI) 公司	6008
直流开关电源 (24V)	明纬电子有限公司	S-350-24

扭矩传感器分为静态扭矩传感器和动态扭矩传感器,前者不能转动,后者可以旋转,价格也更高。我们设计的扭矩传感器与静止的下平板连接,所以不需要旋转,使用静态扭矩传感器就可满足要求。这里的扭矩传感器是一种应变片式传感器,其原理是弹性元件(电阻片)在外力作用下发生形状的微小变化,导致阻值发生变化,使电桥电路在外加电压作用下产生微弱电流。这个电流被放大器放大到常规信号,例如 $0 - \pm 5 \text{ V}$,使计算机可以正常采集。扭矩信号采集通过NI公司的数据采集卡6008进行。需要指出的是,我们实验室以前购买的传感器输出信号是频率信号^[2],信号噪音波动大,且需要较高的采样频率,不利于采集与处理。现在的输出信号是电压信号,相对容易处理。

传感器实际运行环境下常存在电磁干扰^[6],因而放大器的抗电磁干扰特性非常重要。本仪器的和利时伺服电机在运行过程中,会对扭矩传感器产生严重的电磁干扰。干扰的三要素是干扰源,敏感源和耦合路径。这里的干扰源(伺服电机)和敏感源(扭矩传感器)都无法改变,只有从耦合路径着手,共有三种方法。第一种方法是所有相关器件都共地。但我们尝试后发现,没有合适的共地点可以解决电磁干扰。第二种方法是所有相关器件都不接地。我们将伺服电机用尼龙整体绝缘隔离,确实可以大大减轻电磁干扰。但尼龙相比金属太软,电机与其它机械部件(如上锥板)的连接用尼龙后,仪器的机械精度得不到保证,只能放弃这种方案。第三种方法是使用信号隔离器,断开过程环路,但又不会影响信号的正常传输,故为我们所采用。

我们所购买的扭矩传感器都配备了高精度抗干扰的放大器。此外,我们还额外配备了光电隔离放大器,连接在扭矩传感器的放大器和数据采集卡之间。图2.7是实验中(电机运转时),隔离放大器使用前后采集到的扭矩(电压)信号。在无隔离放大器时,由于电机电磁干扰,信号周期性噪音可达到 0.15 V ;使用隔离放大器后,信号噪音减小到 0.015 V ,效果显著。说明书中扭矩传感器的精度是 0.1% (满量程),针对 1 Nm 量程也就是 0.001 Nm ,在 5 V 量程电压信号上对应 0.005 V 。这个分辨率与数据采集卡6008的分辨率恰好相等。在没有电磁干扰的情况下,这个精度可以达到。但由于电磁干扰,实际扭矩传感器额的精度无法达到 0.1% ,大概只有 0.3% 。也就是说,提高扭矩采集整体精度的关键,并不在于传感器本身的精度,而在于电磁抗干扰能力,这里放大器起到了至关重要的作用。我们实

实验室也使用过国外的扭矩传感器（例如德国的HBM），发现其与国产传感器相比，最大的优势在于抗干扰特性好，在电机电磁干扰下精度依然能保持0.1%。当然，国外传感器的价格是国产的数倍。所以国产传感器，应该在放大器的抗电磁干扰能力上作进一步的改进。

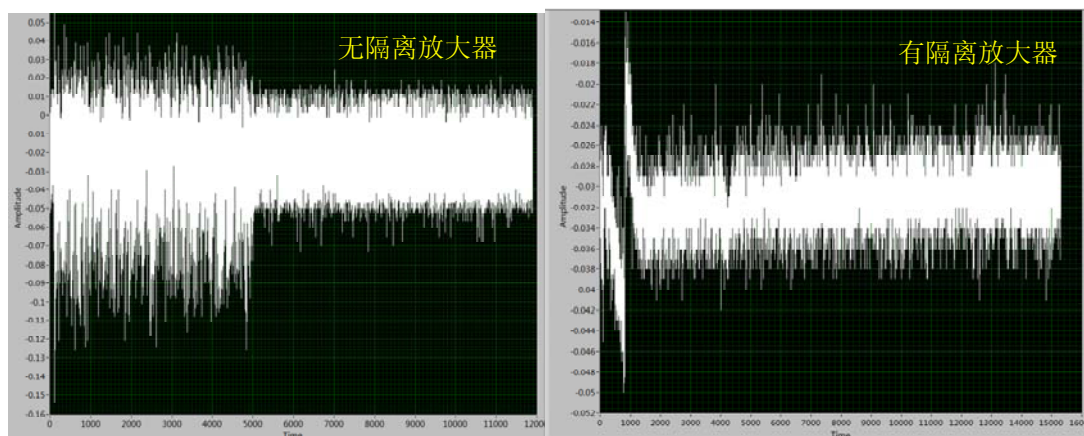


图 2.7 隔离放大器使用前后对比图。

注：横坐标代表时间（ms），纵坐标代表电压信号（mV）。

缠结高分子的粘度与分子量的三次方成正比。如果分子量相差十倍，则粘度会相差1000倍，对应的扭矩也相差1000倍，而单个扭矩传感器的精度还达不到千分之一。所以要测试不同分子量的高分子，就需要不同量程的扭矩传感器。我们这里使用了1 Nm和10 Nm两种不同量程的传感器，可满足不同实验的需要，并且以后还可以购买装配其它量程的扭矩传感器。与商业仪器相比，自制仪器的绝对精度虽然不高，但通过选择不同量程的扭矩传感器，可相对满足不同实验的需求，具有更高的灵活性。

2.5 热电阻

温度控制对流变实验至关重要。我们使用的是铂热电阻（型号PT100，从兴化四方温度传感器厂购买），其测温原理是铂丝的电阻值随温度的变化而变化。目前市场上的铂热电阻的芯片（几毫米尺寸）都是从国外进口，国内厂商再将芯片包装加工成各种形状的热电阻探头。如我们实验用的热电阻探头，直径是2 mm，长度是10 mm，但测温芯片在头部，所以测量时只有头部起作用。铂热电阻与被测样品之间，采用专门的导热硅脂（溧阳市宏大有机硅胶厂）粘接。

由于温度智能控制器是根据电阻变化测量温度，引线电阻必然会影响到测量结果。热电阻的外引线有两线制，三线制，四线制三种接法，如图2.8。这三种接

法的具体原理在热电阻的一般资料中都可以找到，这里不做详细解释。两线制接法会直接引入引线电阻，我们在实验中发现，对于3米长的引线（来回有6米），其电阻可以达到约1欧姆，使测量温度比实际温度高2度，这个偏差对我们实验影响是比较大的。三线制和四线制接法采用了电桥配合方式，三线制可以大幅降低引线电阻的影响，而四线制可以几乎消除引线电阻的影响。由于目前国内的智能控制器不能进行四线制接法，只能进行两线制或三线制接法（国外有四线制接法的温控仪表），而三线制下基本可以消除引线电阻偏差，所以我们的实验也采用三线制接法。我们使用的热电阻的引线，内芯是三根双包铁氟龙金属屏蔽线，外皮是高温镀银四氟线（耐300℃），具有较好的抗干扰与耐高温特性。

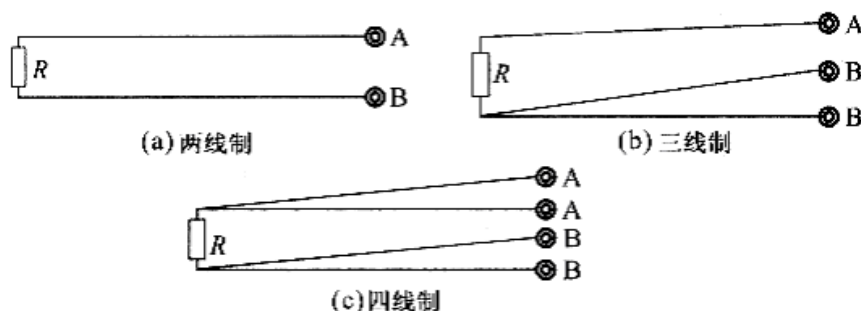


图 2.8 热电阻的引线接法。

2.6 流变仪整体说明

将自制锥板-平板流变仪与PTV技术相结合，可以同时获得流变数据与熔体运动剖面，如图2.9，图2.10。流变仪装配有直径25 mm的不锈钢锥板-平板，锥角是5°，锥板表面采用镀锌发黑（消除光学反射）。旋转的上锥板由伺服电机控制（北京和利时电机技术有限公司，57DOL-2530-L8），固定的下平板连在静态扭矩传感器上（中国航空气动力技术研究院，AKC-11， ± 10 Nm）。一个可拆卸的内径为27 mm的透明玻璃环装配在样品池外面。下平板上开有一个玻璃窗口（0.5 mm × 2 mm），作为光学通道。绿色激光（ $\lambda = 532$ nm）从下板窗口进入样品内部，样品中示踪粒子的运动可以被黑白CCD（charge coupled device）摄像机（AVT PIKE F-032B，配物镜MTD20-90）捕捉到。CCD的分辨率是6 μm ，最高图像采集速率是370帧/秒。加热炉变温范围是30-200 °C，并通氮气保护。

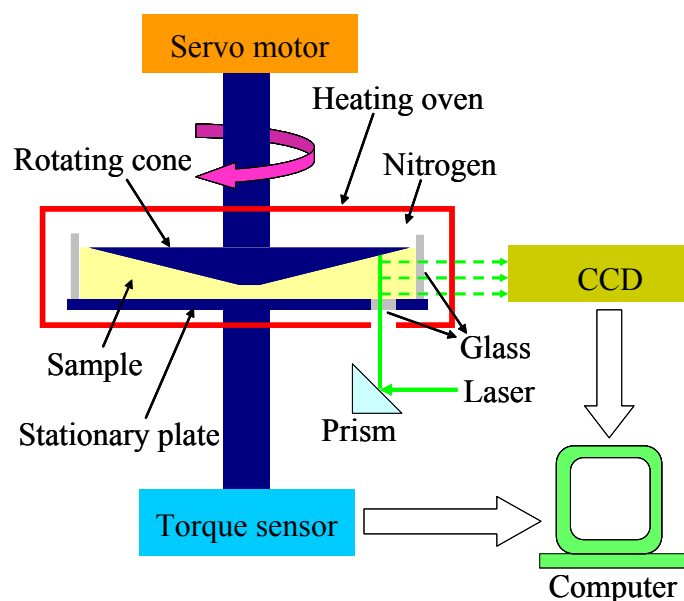


图 2.9 配合 PTV 技术的锥板-平板流变仪的示意图。



图 2.10 配合 PTV 技术的锥板-平板流变仪的实物图。

套在样品池外面的玻璃环的作用是为了让样品边缘成光滑界面，使 CCD 可以清楚的捕捉到示踪粒子。否则，样品边缘太粗糙，会影响 CCD 的观测。另外，加上外环后，上锥板浸润在高分子样品中，减少了自由表面，可有效抑制边缘破裂^[7]。玻璃对高分子的吸附能力较差，高粘度高分子在玻璃表面很容易发生壁滑，而金属对高分子有较强的吸附能力。由于下平板本身是金属，只有一个小光学窗口是玻璃（ $0.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ），整体对高分子依然是强吸附特性。样品池的间隙对流变测试有较大影响^[8]。流变实验加载样品，采用间隙尺来校准，保证每次上

锥板相对于下平板的高度都一样。

为了比较自制仪器的精度，我们选择聚乙二醇来进行测试。聚乙二醇，poly (ethylene glycol)，国药公司生产，优级纯 GR。产品说明书给出的数据是，分子量 20000，运动粘度 (CST) 13600，凝固点 58-63℃。GPC 测试得到的分子量分布是 1.05。我们自制流变仪在 80 °C 进行连续剪切，速率范围是 1-100 s⁻¹，得到粘度是 23 Pa·s。利用 TA 公司的 AR-G2 流变仪在相同条件下进行测试，得到的粘度是 22 Pa·s，与自制仪器的测试结果近似。

参考文献

- [1] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [2] 王广林. 高分子原位检测装置的设计与建造 [D]. 合肥: 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 2009.
- [3] Boukany P E, Wang S Q, and Wang X R. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts [J]. J Rheol, 2009, 53, 617-629.
- [4] 丛爽, 李泽湘. 实用运动控制技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [5] Kafader U. 高精度微型驱动系统选型 [M]. 褚立新, 薛耀明, 译. 苏州: Maxon出版, 2007.
- [6] Ashby D. 电子电气工程师必知必会 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2009.
- [7] Schweizer T. Shear banding during nonlinear creep with a solution of monodisperse polystyrene [J]. Rheol Acta, 2007, 46, 629-637.
- [8] Schramm G. 实用流变测量学 [M]. 朱怀江, 译. 北京: 石油工业出版社, 2009.

第3章 聚氧化乙烯的壁滑特性

3.1 聚氧化乙烯论述

本研究的实验样品为聚氧化乙烯，有时也混称为聚乙二醇（PEG）或聚环氧乙烷（PEO）。PEG是poly(ethylene glycol)的缩写，中文叫聚乙二醇，通常用环氧乙烷经非均相催化剂(主要是碱土金属碳酸盐)在溶剂中开环聚合而得，分子量为500-20000。PEO为poly(ethylene oxide)的缩写，中文叫聚环氧乙烷，通常用乙二醇或二乙二醇为起始剂,烧碱水溶液为催化剂在热压釜中合成，分子量为100000-5000000。PEG和PEO的结构式均为 $\text{HO}-[\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]_n\text{-H}$ ，只是合成的方法和产物的分子量不同^[1]。我们采用聚氧化乙烯熔体进行流变实验，不是由于其实际应用价值，而是因为它是一个比较理想的研究流变性能模型体系。事实上PEO作为水溶性高分子，一般都以溶液形式进行实际应用。

PEO是不带侧基的线型聚合物，可以完全当作珠簧模型或者棍棒模型来看待。这样实验结果，可以较为容易的获得理论的验证或者是计算机的模拟。虽然我不能确定侧基对流变性能的影响有多大，但是任何复杂因素都可能导致理论或者模拟的偏差。最佳方案应该排除这种干扰。事实上在流变教科书中，聚合物熔体因为流变性能不同被分为两类，HDPE型和LDPE型，前者主要是线型聚合物，后者主要是带支链聚合物，而带有大侧基（如苯环）的线型聚合物更接近后者^[2]。

PEO是线性柔性聚合物的典型代表，其中的碳氧键能够较为自由的旋转，其缠结分子量约为2 kg/mol^[3]。由于PEO合成方式的特殊性，可以得到从几百到几百万分子量的各种不同样品，且分子量分布可以做的很窄，有利于研究不同分子量和不同分子量共混对流变特性的影响。例如在同样剪切速率下，低分子量的PEG是牛顿流体，而高分子量的PEO表现出明显非线性响应。而一般的聚烯烃等高分子分子量分布太宽，分子量种类单一，不适合作为模型体系研究。PEO的端基是羟基，可能会形成类似氢键的相互作用，这在低分子量（几百以下）的PEG中比较明显。但对于高分子量PEO来说，由于其端基所占比例很小，羟基作用对于整个链的动力学可以忽略^[4]。所以高分子量PEO的流变性能完全是其长链特性导致的。图3.1是PEO粘度随分子量的变化关系。

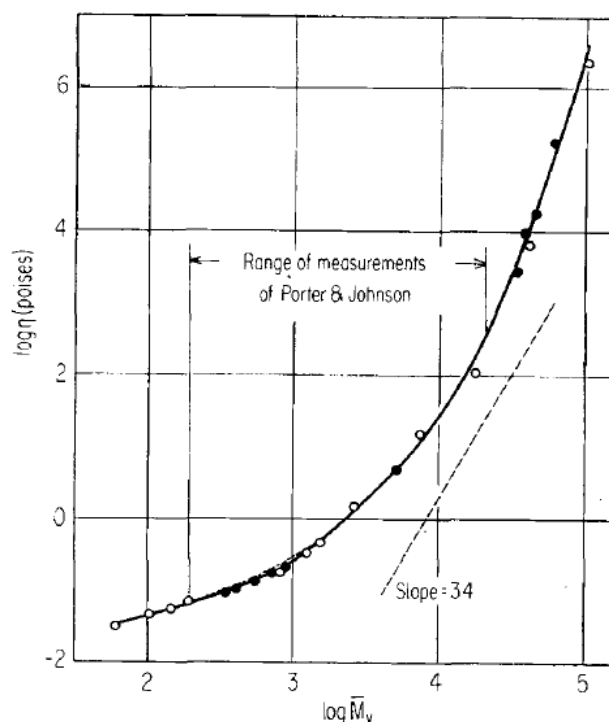


图 3.1 80°C PEO 粘度与粘均分子量的双对数曲线^[5]。

PEO的熔点不高，和分子量有关^[1]，文献中报道的分子量为900 kg/mol 的 PEO的平衡熔点为69 °C^[6]。流变实验可以在100 °C以下进行，既有利于加热和温度的控制，也有利于其它技术条件的实施（例如粘胶，见第4章）。而一般的聚烯烃等高分子熔点大都在100 °C以上，流变实验技术难度较大。

PEO是水溶性高分子，在很多溶剂中都有很好的溶解性，既有利于样品与示踪粒子共混，也有利于不同分子量的样品共混。而聚烯烃类高分子由于缺少合适溶剂，只能进行熔融共混。熔融共混在密炼装置中进行，相对较脏，而溶液共混的溶剂都是试剂级别，杂质很少。熔融共混在有氧环境下容易发生氧化降解，而溶液共混可以在氮气保护下进行。此外，溶液共混可以达到分子尺度的混合，其均匀性也优于熔融共混。

3.2 样品表征

本研究使用的PEO原料主要购自北京鑫洲科技有限公司（这是一家中间商，实际产品来自台湾）。分子量分布（Molecular Weight Distribution, MWD）测试采用凝胶渗透色谱法（Gel Permeation Chromatography, GPC），仪器为Waters 1515 isocratic HPLC Pump，水相柱，标样PEO来自Polymer Standards Service-USA Inc.。测试结果显示PEO样品分子量分布很宽， $M_n = 55 \text{ kg/mol}$, $M_w = 292 \text{ kg/mol}$, $M_z = 715 \text{ kg/mol}$, $M_{z+1} = 1075 \text{ kg/mol}$ 。PEO的缠结分子量约为2 kg/mol，所以链的缠结

度可以估算为 $Z = M_w / M_e = 146$ 。

DSC (Differential Scanning Calorimeters) 分析采用差示扫描量热仪 (TA Instruments Q2000), 测试得到PEO样品的熔点是340 K。TGA (Thermogravimetric Analysis) 分析采用热重分析测试仪 (TA Instruments Q2000), 测试结果显示, 在通氮气保护的条件下, PEO样品在373 K以下不发生热分解。

PEO熔体的小幅振荡剪切测试 (Small Amplitude Oscillatory Shear, SAOS) 采用旋转剪切流变仪 (TA Instruments AR-G2) 如图3.2。测试采用的平行板直径为25 mm, 间隙为1 mm, 应变 $\gamma = 1\%$, 温度为80 °C。测试结果显示, 样品的分子量分布较宽, 储能模量 G' 与损耗模量 G'' 的交点大约在角频率 $\omega_c = 1$ rad/s。由于背离了理想的Maxwell粘弹模型, 熔体在频率低于1 rad/s也呈现非线性响应。复数粘度 η^* 从0.1-100 rad/s一直随 ω 增高而下降, 也证明这一频率范围都是非线性区。根据Cox-Merz关系^[2], 在启动剪切时, 0.1-100 s^{-1} 范围的剪切速率也处于非线性区。

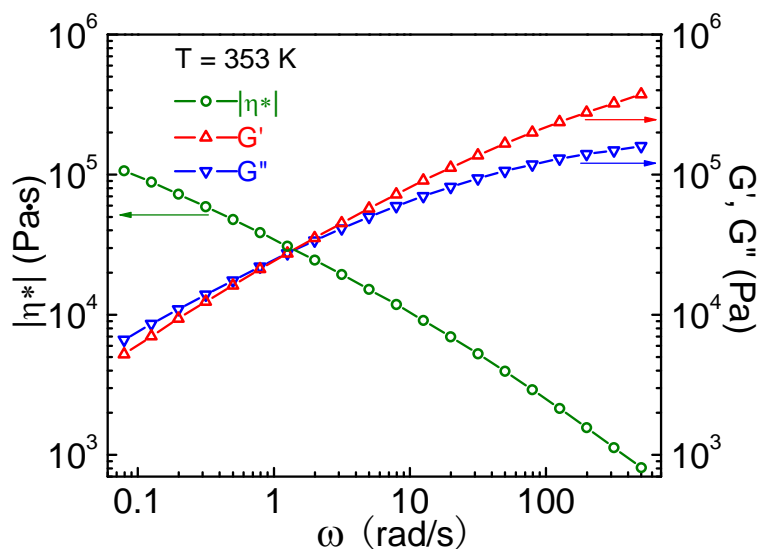


图 3.2 PEO 熔体在 80 °C 的小幅振荡剪切测试 (复数粘度 η^* , 储能模量 G' , 损耗模量 G'')。

3.3 样品制备

为了进行粒子示踪, 将PEO与500 ppm镀银玻璃粒子 (直径10 - 20 μm) 加到无水乙醇中, 于70 °C搅拌共混, 之后冷却到室温, 混有玻璃粒子的PEO从乙醇中析出, 形成白色凝胶。样品用水泵于30 °C的真空下干燥5天 (加入无水氯化钙来吸收乙醇), 去除残留乙醇。需要说明的是, 高分子量的聚氧化乙烯在室温下不溶于乙醇 (溶解度低于 10^{-3} g/mL), 而在高温下易溶于乙醇, θ 温度大约在48 °C^[7]。

干燥后的样品先被模具压成圆片（直径26 mm，厚度1 mm），之后被上锥板压成凹形（符合流变仪样品池的形状），整个过程在100 °C氮气保护下进行。装样后，样品先在100 °C保持30 min，消除流动与结晶热历史，并使样品与上下板表面充分吸附。所有剪切实验都在80 °C下进行，高于PEO平衡熔点，确保样品处于熔体状态。

图3.3是PEO圆片样品的实物图，模具一次可压9个圆片（直径26 mm，厚度1 mm），多余的料从周围溢出。对于高粘度高分子样品，必须压成圆片后装样才能填满整个样品池。如果直接把几小块不规则高分子放到样品池中，即使在熔点以上放置很长时间，块状高分子样品间依然存在界面，高分子也难以完全填满样品池，如图3.4。如果装样不正确，则测试得到的流变数据会有问题，而且PTV观测结果也可能是假象。



图 3.3 PEO 圆片样品的实物图。

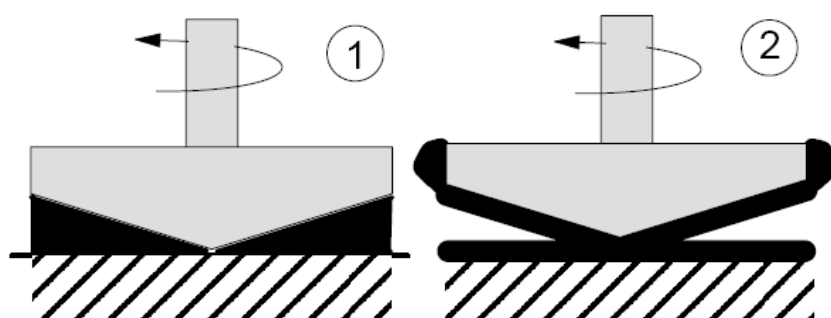


图 3.4 锥-板流变仪加样后示意图。

注：①是正确加样后的情况。②是样品没有填满时的情况。

3.4 壁滑研究手段

缠结高分子体系在剪切作用下会发生壁滑，即熔体与边界有类似于固体的相

对滑动。研究高分子壁滑的传统手段是通过商用流变仪，分析应力，应变与应变速率的参数，间接判断高分子壁滑的状态。一般是测试间隙-依赖表观剪切速率（Gap-Dependent Apparent Shear Rate）来推断壁程度^[8]。滑移的非直接证据，与其大小的测量，能够从流动曲线中（剪切应力对应剪切速率）获得，采用不同间隙流变仪。如果滑移发生，预计滑移速度 $V_s(\sigma)$ 依赖于剪切应力 σ ，但与间隙 h 无关。这样，如果流体在平板Couette装置中剪切，一平板运动，另一固定，固定剪切应力 σ ，改变间隙 h ，会在流体与两平板间界面处产生大小是 $V_s(\sigma)$ 速度阶跃。当然流体本身存在速度梯度 $\dot{\gamma}(\sigma)$ ，这样运动表面的速度是 $V = 2V_s(\sigma) + \dot{\gamma}(\sigma)h$ 。表观剪切速率 V/h 因此是

$$\dot{\gamma}_{app} \equiv V/h = \frac{2V_s}{h} + \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

绘制 $\dot{\gamma}_{app}$ 对 $1/h$ 的图是一条斜率是 $2V_s(\sigma)$ 直线。这种方法曾被用来测量聚乙烯熔体在滑动平板（平板Couette）流变仪中滑移速度。类似方法曾被应用在熔体在毛细管中剪切流和平板-平板流变仪。

然而，研究壁滑更为直观的方法是PTV技术，即在高分子体系中加入示踪粒子，通过拍摄不同层粒子的运动来判断壁滑发生的程度，同时结合传统流变测量中的力学数据进行分析^[9,10]。使靠近固体表面滑移可视化的直接方法是将足够小足够稀粒子加到流体中，粒子不明显扰动流场，但大到足够被光学显微镜观测。由于粒子要求一微米或更大才被看见（除非使用荧光粒子），流体应该非常粘（ $\geq 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ），使粒子沉淀最小化。这样，通过在固体边界附近观察粒子运动，可以推断滑移的存在，在壁上，或者厚度不大于粒子直径的流体层。Galt和Maxwell（1964年）^[11]似乎是第一个使用这种技术去推断聚合物熔体在毛细管上滑移，但他们使用了较大（ $50 \mu\text{m}$ ）的粒子。Archer等人^[12]使用更小（ $1.5 \mu\text{m}$ ）的粒子去推断被两玻璃平板剪切的缠结聚合物溶液的滑移。他们观测到，当增加聚合物浓度或分子量，即溶液弹性增加，滑移也大幅增加。

高分子体系的壁滑包括剪切过程中的壁滑与剪切停止后的壁滑^[13]，后者可称为延迟壁滑（delayed slip）^[12]。之前的研究主要集中在高分子剪切过程中的壁滑，对延迟壁滑的研究极少。Archer等^[12]最早利用PTV技术在平行平板流变仪中观察到高度缠结的聚苯乙烯溶液的延迟壁滑现象。王十庆及合作者^[13]采用PTV技术研究单分散聚异戊二烯常温熔体在剪切作用下的壁滑，并提出延迟壁滑的分子机理是剪切停止后的界面屈服（interfacial yielding）。由于商用旋转流变仪受到仪器条件的限制，例如扭矩量程过小，缺乏配有PTV观测窗口的高温炉，目前国际上还没有PTV技术观测高温熔体延迟壁滑的报道。

3.5 延迟壁滑实验

本工作将自制高温锥板-平板流变仪（最大扭矩10 Nm）与PTV技术相结合，研究高粘度聚氧化乙烯熔体在剪切停止后的延迟壁滑。

图3.5是CCD拍摄到PTV图像与分析原理。白色亮点是CCD焦平面上的镀银玻璃粒子，视野间距 $H = 1 \text{ mm}$ 。通过不同层粒子的运动，可以分析高分子熔体在剪切作用下真实的流动场。对于实验中的简单剪切场，熔体主要是水平运动，在垂直方向的运动很小，可以忽略。

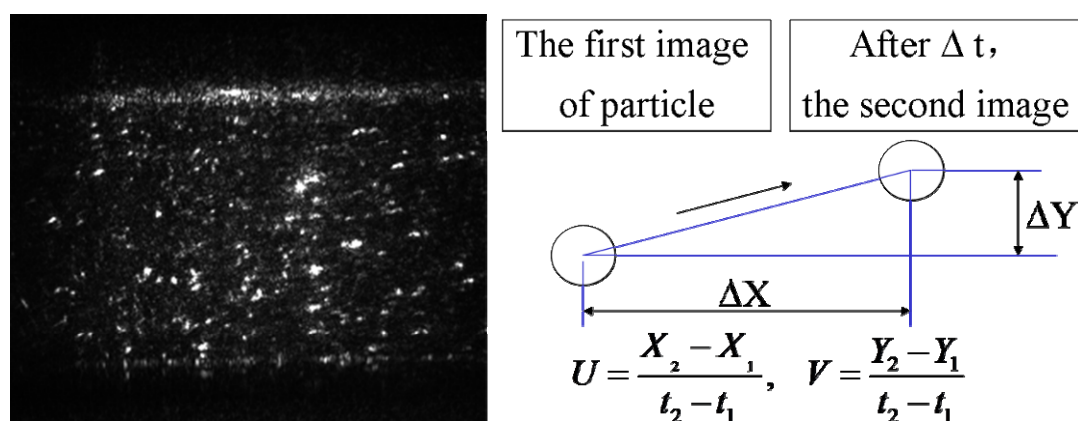


图 3.5 PTV 观测图像与分析原理。

PEO剪切实验选择三组应变速率 (0.7 s^{-1} , 2 s^{-1} , 8 s^{-1}), 如图3.6, 图3.7, 图3.8所示。根据小幅振荡剪切测试结果, 这三个剪切速率下, 高分子熔体都在非线性区。图3.6 (a)是剪切速率为 0.7 s^{-1} , 应力随时间的增长和松弛曲线, 应变分别为0.5, 1, 2, 3。不同应变的应力数据在应力增长时显示较好的重合度。应力曲线的斜率在1个应变左右发生明显改变, 意味着分子链之间开始发生滑动, 发生非仿射形变。图3.6 (b)是剪切停止2s后, PTV观测得到粒子的相对运动位置。在0.5个应变时, 粒子没有运动, 熔体是静态松弛; 在1个应变以上, 剪切停止后, 靠近上板的粒子有向原剪切方向相反方向运动的情况, 即上板附近发生熔体的延迟壁滑。由于上板经过镀锌发黑处理, 表面比下板光滑, 所以壁滑优先在上板界面发生。延迟壁滑的发生基本是一个均匀的运动过程, 靠近上板的熔体运动最远, 靠近下板的熔体保持静止。尽管在剪切停止后有宏观壁滑发生, 但由于样品分子量分布较宽, 应力松弛曲线没有急剧下降的情况, 这与单分散的熔体^[13]或溶液^[12]不同。本实验中无论大应变还是小应变下, 按照Osaki^[14]的分类, 应力松弛曲线都属于B类型 (type B)。图3.7, 图3.8的结果分析类似。发生延迟壁滑的临界应变大约在1, 并且2个或3个应变下的延迟壁滑更为显著。

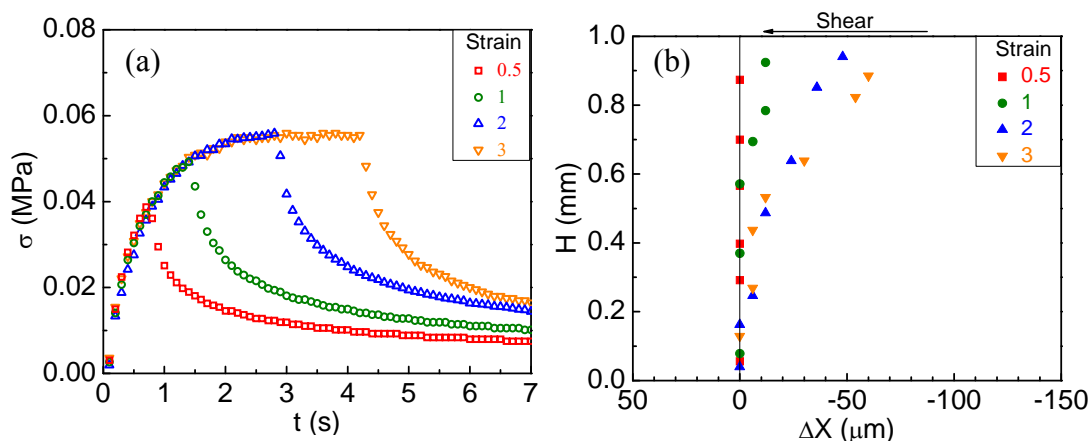


图 3.6 剪切速率为 0.7 s^{-1} 的流变实验。

注：(a) $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，剪切速率为 0.7 s^{-1} ，应力随时间的增长和松弛曲线，应变分别为 0.5, 1, 2, 3。(b) 剪切停止 2s 后，PTV 观测得到粒子的相对运动位置。上板是运动板，上下板间距是 $H = 1 \text{ mm}$ ，剪切方向向左。符号可以表示不同层的粒子的位置。 $\Delta X = 0$ 意味着粒子在剪切停止后没有运动。 $\Delta X > 0$ 意味着粒子向原先剪切方向运动。 $\Delta X < 0$ 意味着粒子向原剪切方向的相反方向运动。

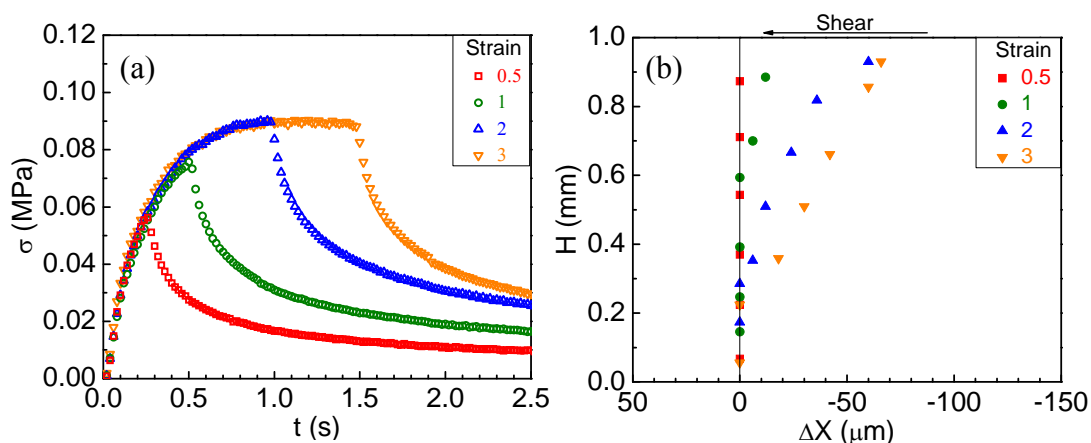


图 3.7 剪切速率为 2 s^{-1} 的流变实验。

注：(a) $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，剪切速率为 2 s^{-1} ，应力随时间的增长和松弛曲线，应变分别为 0.5, 1, 2, 3。(b) 剪切停止 2s 后，PTV 观测得到粒子的相对运动位置。

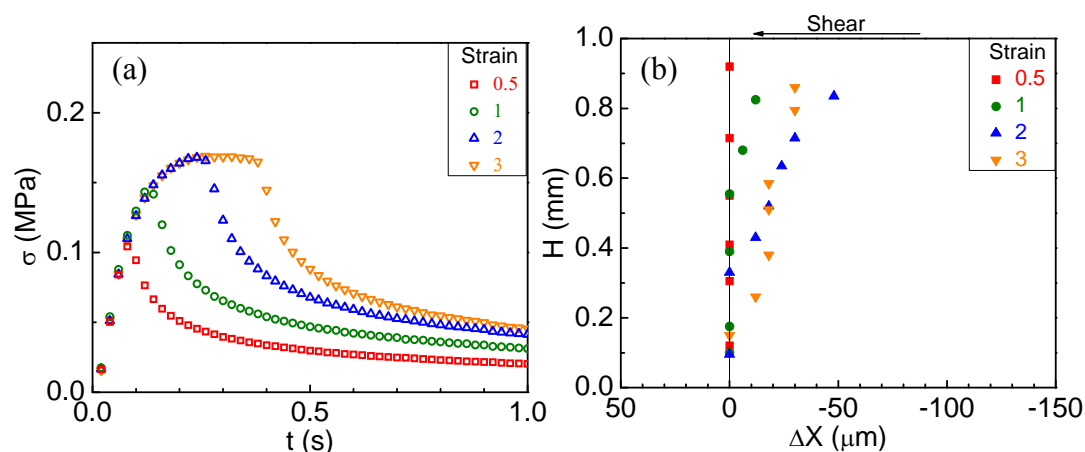


图 3.8 剪切速率为 8 s^{-1} 的流变实验。

注: (a) $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 剪切速率为 8 s^{-1} , 应力随时间的增长和松弛曲线, 应变分别为 0.5, 1, 2, 3。
(b) 剪切停止 2s 后, PTV 观测得到粒子的相对运动位置。

3.6 壁滑机理

关于壁滑的分子机理, 目前 de Gennes 的壁滑理论^[2,15]在教科书中占据主流地位。然而 de Gennes 的壁滑理论至少有两点缺陷。一是, de Gennes 提出的滑移外推长度只与高分子本身的性质有关, 没有提出壁滑程度与壁表面之间的关系。而实际上, 针对同一种高分子, 不同材料的壁发生的壁滑现象会不一样。例如, 在毛细管金属表面上涂覆含氟弹性体涂层, 同样剪切速率下, 原先无壁滑的高分子熔体会发生壁滑^[2,16]。我们的实验观测也显示, 如果流变仪下平板采用玻璃作为表面, 与金属相比, 在较小的应力(应变)下就会发生壁滑。二是, de Gennes 的壁滑理论是描述已经发生壁滑的情况下, 壁滑的状态参数, 它既没有解释壁滑在启动剪切下是怎么从无到有发生的, 也没有预见到剪切停止后的延迟壁滑^[13]。由于 de Gennes 提出壁滑理论的时候, PTV 技术还没有广泛应用于高分子流变学, 其理论是建立在应力应变数据间接测试壁滑方式的基础之上, 缺乏直接的壁滑实验证据, 所以其理论有很多不完善的地方。而美国 Akron 大学的王十庆教授将 PTV 观测结果与传统流变测试相结合, 他对壁滑的解释是目前最有说服力的^[10,13,16]。

任何分子理论都应该首先与实验现象相符合。目前在教科书中^[2,17], 从唯象角度, 关于壁面滑移有三种理论解释: (a) 壁对高分子是弱吸附, 在壁面上发生脱附或粘着失效 (adhesive failure); (b) 壁对高分子是强吸附, 在靠近壁面发生材料内部的粘着失效 (adhesive failure), 即吸附在壁上的一层高分子链与本体中的高分子链发生解缠结 (disentanglement)。 (c) 在壁面上形成润滑层。如果高分子中含有低分子量组分或增滑剂, 他们扩散到壁面, 形成一润滑薄层, 从表观上看就有明显滑移。

这里的三种壁滑理论，第三种解释其实并不是真正的壁滑，即依然满足边界无滑移假设，只是由于边界处有一层比本体粘度低的物流，所以从表观上看像壁滑。如果没有样品在壁处的分层，真正的壁滑现象只有前两种解释。图 3.9 是管道流中不同边界条件下的速度分布图。关于强吸附与弱吸附两种情况，可参见王十庆教授的论述^[16,18]。当高分子在边界解缠结以后，本体粘度（bulk viscosity）与界面粘度（interfacial viscosity）比值很大，呈现明显壁滑。图 3.10 是强吸附壁解缠结和弱吸附壁脱附两种壁滑机理示意图。

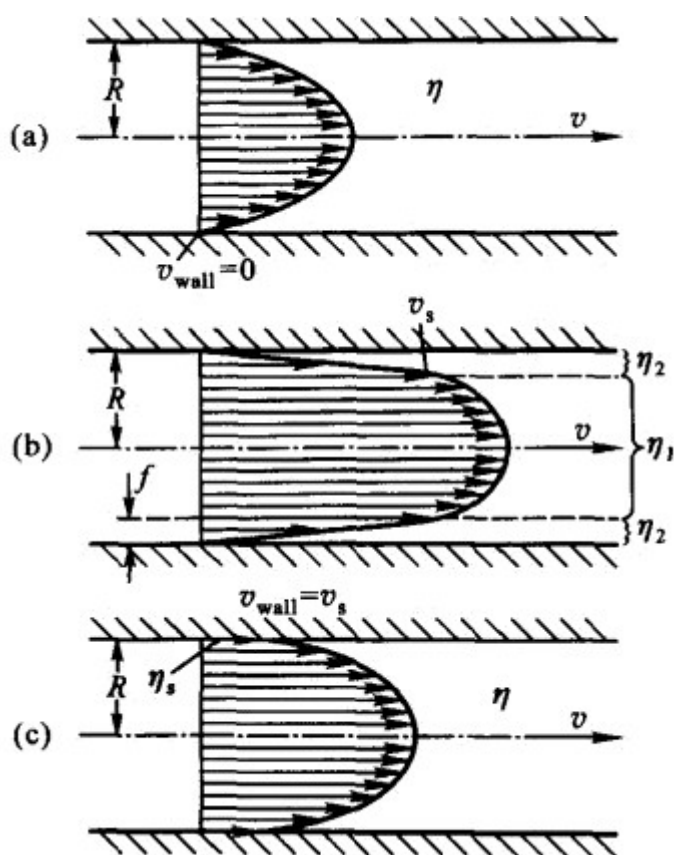
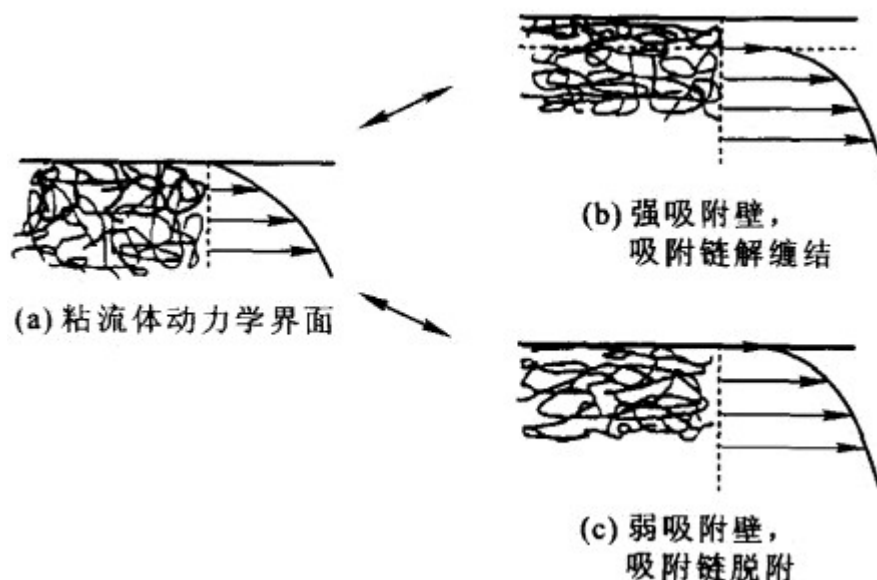


图 3.9 不同边界条件下管道中的速度场^[2]。

注：(a) 管道无壁滑。(b) 管道附近有另一种物料。(c) 管壁有壁滑。

图 3.10 两种吸附壁模型及速度分布^[2,16]。

本实验使用的锥板和平板都是不锈钢金属，对 PEO 熔体有较强的吸附特性，所以发生的壁滑主要属于强吸附解缠结机理。在强吸附情况下，发生延迟壁滑的临界应变可以用王十庆的理论进行估算，大约是 1 个应变^[13,19]。如果采用对高分子吸附弱的玻璃板，高分子熔体很容易发生脱附，在较小的应变下（小于 1）就会发生壁滑。

本实验重在研究剪切停止后的延迟壁滑。事实上，在小于 2 个应变的剪切过程中，PTV 观测显示都没有壁滑发生；而剪切 1 个应变后停止，会发生延迟壁滑。从应力数据上看，在剪切过程中，超过 1 个应变，应力依然可以上升，在 2 个应变以上才达到峰值。这也间接说明，在低于 2 个应变的剪切过程中，壁滑没有发生。根据王十庆的理论^[19,20]，在剪切过程中存在 3 个力之间的平衡：缠结力（entanglement force） f_{ent} ，弹性回复力（elastic retraction force） $f_{retract}$ ，分子间锁紧力（intermolecular locking force） f_{iml} 。而在剪切停止后，只剩下两个力，缠结力 f_{ent} 和弹性回复力 $f_{retract}$ 。对解缠结机制下的壁滑来说，剪切过程中发生壁滑的临界条件不同于剪切停止后发生延迟壁滑的临界条件^[13]。由于剪切过程中，分子间锁紧力 f_{iml} 的存在，壁滑被抑制，所以在王十庆的文献中延迟壁滑也被称为 arrested slip^[13]。剪切停止后，如果弹性回复力 $f_{retract}$ 比缠结力 f_{ent} 大，界面处的高分子会优先发生解缠结，导致延迟壁滑的发生。

$$f_{retract}(\gamma) = (k_B T / l_{ent}) \gamma \quad (3.2)$$

$$f_{ent} = k_B T / l_{ent} \quad (3.3)$$

l_{ent} 是高分子缠结网络中缠结点的距离。当 $f_{retract} = f_{ent}$ ，临界应变 γ 约为 1。

这一估算与 PEO 熔体的剪切实验结果相符, 说明其也可以适用于多分散熔体。在剪切过程中的分子间锁紧力 f_{iml} , 与链的松弛时间, 剪切速率, 应变都相关, 具体的标度关系已经在单分散熔体实验中确定^[20]。但对多分散熔体, 目前还没有定量的估算方法。

需要说明的是, 强吸附与弱吸附也是两种理想的极端情况, 真实的壁滑现象常常是两种机理的混合, 只是由于界面情况不同, 可能更偏向于某一种机理。如果完全是强吸附, 则在剪切作用下, 发生界面解缠结与内部解缠结具有相同的几率。但事实上, 对于我们所研究的高粘度熔体, 即使是在强吸附的金属壁上, 几乎都在界面处发生壁滑, 这意味着金属表面的壁滑虽然以解缠结为主, 但也包含着脱附情况。延迟壁滑现象不能用脱附机制解释, 只能用解缠结机制解释。但即使在对高分子吸附较弱的玻璃表面, 依然也有延迟壁滑现象, 说明壁滑现象是解缠结机制与脱附机制的结合。

参考文献

- [1] 严瑞璋. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [3] Niedzwiedz K, Wischniewski A, Pyckhout-Hintzen W, et al. Chain dynamics and viscoelastic properties of poly(ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 4866-4872.
- [4] Zeroni I, Ozair S, Lodge T P. Terminal component dynamics in poly(ethylene oxide) / poly(methyl methacrylate) blends [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 5033-5041.
- [5] Teramoto A, Fujita H. Temperature and molecular weight dependence of the melt viscosity of polyethylene oxide in bulk [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1964, 85: 262-272.
- [6] Qiu W, Pyda M, Nowak-Pyda E, et al. Reversible melting and crystallization of high-molar-mass poly(oxyethylene) [J]. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2007, 45: 475-489.
- [7] de Gans B J, Kita R, Wiegand S, et al. Unusual thermal diffusion in polymer solutions [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 45: 24551.
- [8] Larson R G. The structure and rheology of complex fluids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [9] Archer L A. Polymer processing instabilities [M]. New York: Marcel Dekker, 2004: 73-120.
- [10] Wang S Q, Ravindranath S, Boukany P E. Homogeneous shear, wall slip and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: a roadmap of nonlinear rheology [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 183-190.
- [11] Galt J C, Maxwell B. Velocity profiles for polyethylene melt in tubes [J]. *J Polym Sci*, 1962,

62: s50-s53.

- [12] Archer L A, Chen Y L, Larson R G. Delayed slip after step strains in highly entangled polystyrene solutions [J]. *J Rheol*, 1995, 39: 519-525.
- [13] Boukany P E, Wang S Q. Exploring origins of interfacial yielding in entangled linear melts during shear or after shear cessation [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2222-2228.
- [14] Osaki K. On the damping function of shear relaxation modulus for entangled polymers [J]. *Rheol Acta*, 1993, 32: 429-437.
- [15] Brochard F, de Gennes P G. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface [J]. *Langmuir*, 1992, 8: 3033-3037.
- [16] 王十庆. 海外高分子科学的新进展, 第十四章 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [17] Tadmor Z, Gogos C G. 聚合物成型加工原理 [M]. 任冬云, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [18] Wang S Q. Molecular transition and dynamics at polymer/wall interfaces: Origins of flow instabilities and wall slip [J]. *Adv Polym Sci*, 1999, 138: 227-275.
- [19] Wang S Q, Ravindranath S, Wang Y Y, et al. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *J Chem Phys*, 2007, 127: 064903.
- [20] Wang Y Y, Wang S Q. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids [J]. *J Rheol*, 2009, 53: 389-1401.

第4章 抑制壁滑后的流变特性

4.1 抑制壁滑方法

当剪切过程中发生壁滑时，高分子样品承受的真实剪切速率与表观剪切速率不相等；当剪切停止后发生延迟壁滑，样品在边界处依然有运动。如果要得到高分子样品在大应变下的真实非线性流变特性，就必须抑制壁滑的发生。

壁滑可以通过两大类方法减轻或者消除，一是增大表面粗糙度，例如表面涂覆微米级玻璃粒子^[1]，表面粘贴砂纸^[2]，表面刻槽^[3]。二是通过胶黏剂，例如强力胶^[4]，硅烷偶联剂^[5]。虽然在实际高分子加工过程中，很少采用这些非常规方法来抑制壁滑，但作为流变测量学与高分子动力学的基础研究，这些手段是必要的和有意义的。增大表面粗糙度这种方法，对高分子溶液比较有效，但对高强度高分子熔体来说，只能推迟或减轻壁滑，不能完全消除壁滑。我们曾采用在板壁表面涂覆玻璃粒子（直径 10 - 20 μm ）和在板表面刻槽的方法，但都无法完全消除壁滑。图 4.1 是自制流变仪的表面刻槽的上锥板实物图。由于刻槽深度本身也在零点几毫米数量级，刻槽后可能会使原先简单流动场变得复杂和不均匀，影响实验结果。



图 4.1 表面刻槽的上锥板实物图。

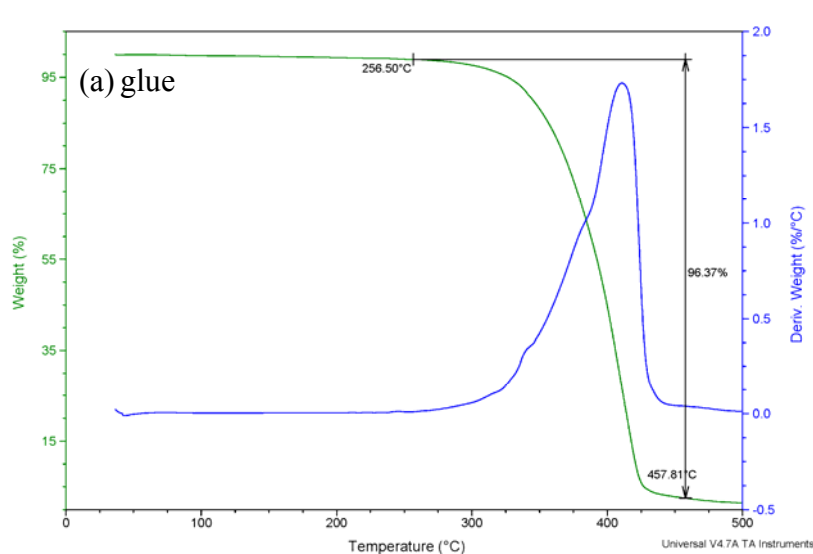
对于高粘度熔体来说，商业化强力胶是一种抑制壁滑的有效手段。例如，王十庆及合作者^[4]结合 PTV 技术与滑动平板流变仪（sliding-plate rheometer），研究一种常温熔体无规共聚物丁苯橡胶（styrene-butadiene rubber, SBR）的流变性能，在用强力胶把熔体粘在上下板的情况下，熔体在大应变下显示出中间的断层。

我们实验所用样品 PEO 与 3.2 节相同。为了抑制壁滑，我们使用了氰基丙

烯酸盐类强力胶，商品名汉高百得透明胶（Pattex Transparent Contact Adhesive）。这种胶有以下几个优点：一是它是透明的，涂在窗口上也不影响 PTV 观测；二是它在空气中的干燥时间有十分钟，这样就有充足时间把胶均匀涂在样品和板壁上，最后得到的胶层也比较薄（几十微米），而一般的强力胶在二十秒内就干了，来不及均匀涂覆；三是这种胶在 100 °C 以下可以使用，且强度足够粘住 PEO 熔体和金属壁。

涂胶过程在室温下进行，此时 PEO 处于结晶态，胶很难扩散到样品内部。当胶完全干后才加热进行流变实验。由于 PEO 是水溶性高分子，在用水冲洗去 PEO 样品后，我们可以用螺旋测微器测量胶层的厚度（大约 10-20 μm ）。由于 PTV 实验观测窗口处的样品厚度大约在 1 mm，而主要的实验现象发生在远离界面的样品中部，则 20 μm 厚度的胶层可以忽略。在靠近上锥板顶端的位置，例如离圆心 10 % 半径处，上下板之间的样品厚度只有 0.1 mm，这样胶层的厚度就占了很大的比例，会影响力学数据。根据扭矩计算公式，靠近圆心 10 % 半径以内部分在剪切中只贡献了整个扭矩的 0.1 %，绝大部分扭力来自于远离圆心的部分（胶层的比重较小）。所以粘胶对所测应力数据的偏差影响不大。

胶和胶/PEO 混合物的 TGA 测试结果如图 4.2。测试结果说明，在我们实验温度范围（100 °C），胶与 PEO 都显示出较好的热稳定性。



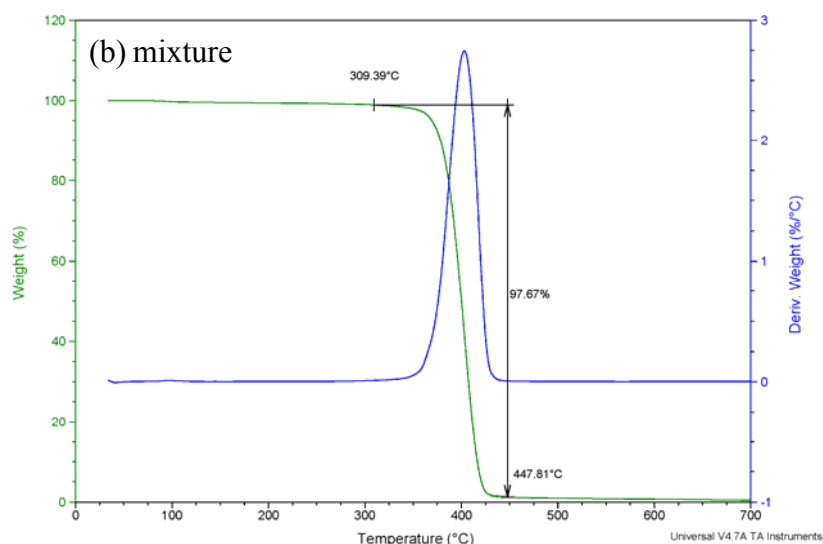


图 4.2 TGA 测试结果：(a)胶，(b)混合物。

需要说明的是，我们也用这种胶粘过窄分布的高分子量 PEO ($M_n = 634 \text{ kg/mol}$, $M_w = 862 \text{ kg/mol}$)，但由于熔体强度太大而难以粘住。另外，由于这种胶不耐高温，也不适合粘熔点在百度以上的聚烯烃类高分子。所以，我们的实验具有一定的特殊性。

4.2 抑制壁滑实验

PEO 样品制备与操作步骤与 3.3 节相同。粘胶抑制壁滑后的实验结果，如图 4.3 所示。对应的 PTV 电影 (2 s^{-1} , 6 units) 可以在我们组的网站上下载^[6]。在剪切过程中，无论是在应力峰值前 (1 s) 还是过了峰值 (2.9 s)，速度分布都近似于一条直线，这意味着从启动剪切到剪切停止，样品都发生均匀形变。事实上，分子量分布影响到非均匀形变的发生程度^[7]。在剪切过程中，过了应力峰值，单分散熔体常常在某一层解缠结，表现出明显的剪切断层 (shear banding)^[4]。而对分子量分布较宽的熔体，不同长度的链拥有不同的松弛时间，样品厚度的不同层都容易遭受解缠结。也就是说，在剪切过程中，多分散 PEO 熔体能够以比较均匀的方式屈服，并显示出线性速度分布，这与文献中多分散聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 熔体的流变结果类似^[8]。剪切停止后，PTV 观测结果显示，在样品内部有一明显断裂层，上层的示踪粒子沿着原先剪切方向运动，而下层的粒子沿着相反方向运动，即速度场在断裂层表现出不连续性。这种伴随着内部非均匀运动的非静态松弛 (non-quiescent relaxation) 现象，类似于固体的断裂，且无法用管道理论解释^[9]。在不同样品的实验中，断裂面是随机的。有时断裂面靠近熔体/壁的界面，但在力学数据上几乎没有差别。除了 SBR 熔体^[4]，

我们的实验是第二次在熔体中观测到非静态松弛，并且是第一次在均聚物熔体中观测到这种现象。

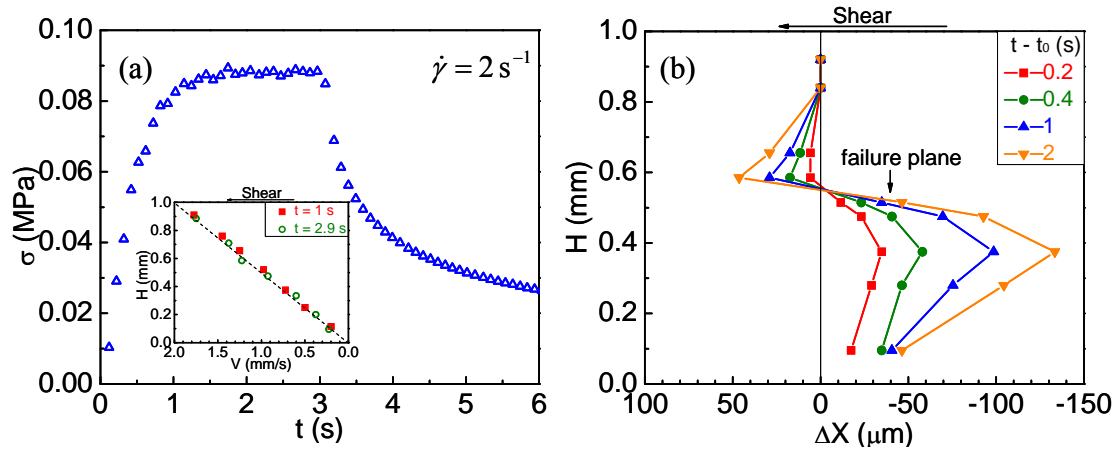


图 4.3 抑制壁滑后的流变实验结果。

注：(a) 80 °C，剪切速率为 2 s^{-1} ，应变为 6，应力随时间的增长和松弛曲线。内部是剪切过程中 1 s 和 2.9 s 时的速度剖面图。虚线是无壁滑下理想的线性速度分布。(b) 剪切停止后 PTV 观测得到的粒子的相对运动位置。时间分别是剪切停止后过了 0.2 s, 0.4 s, 1 s 和 2 s。

我们再和相同剪切参数下没有粘胶时的 PEO 壁滑实验进行对比，如图 4.4。在启动剪切过程中，速度场一开始是均匀的，过了应力最高点，壁滑开始发生。由于样品的多分散性，在剪切停止前一刻（2.9 s），壁滑也不太明显。这里应力随时间的增长曲线与图 4.3 中类似。剪切停止后，宏观的延迟壁滑以均匀与对称的方式发生。在光滑表面上，熔体更容易在界面处呈现出速度场的不连续。由于壁滑的存在，剪切实验常常不能得到非均匀流动现象，这在最近文献中也有所报道^[10,11]。

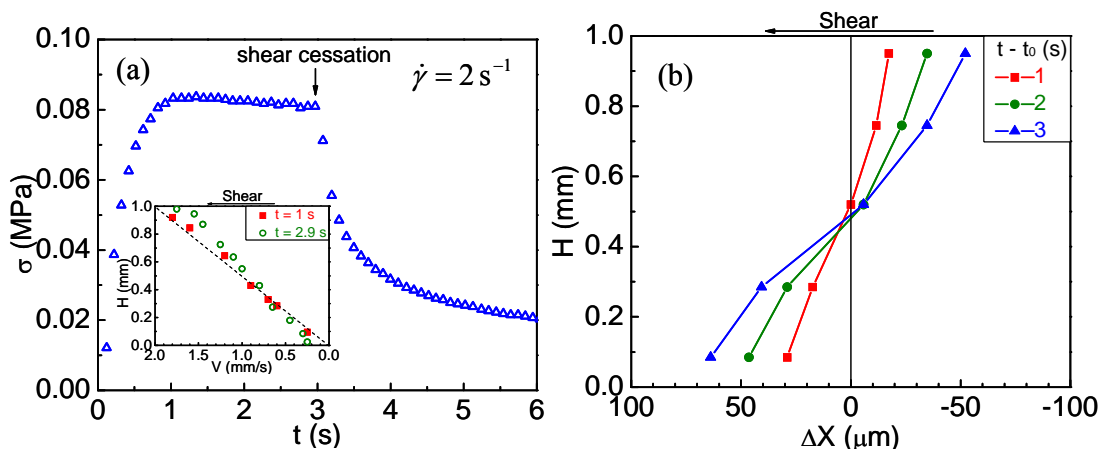


图 4.4 有壁滑的流变实验结果。

注：(a) 80 °C，剪切速率为 2 s^{-1} ，应变为 6，应力随时间的增长和松弛曲线。内部是剪切过程中 1 s 和 2.9 s 时的速度剖面图。(b) 剪切停止后 PTV 观测得到的粒子的相对运动位置。时间分别是剪切停止后过了 1 s, 2 s 和 3 s。

4.3 临界应变机制

为了研究剪切停止后发生这种非静态松弛的临界参数，我们结合 PTV 技术开展了不同应变与不同应变速率下的剪切流变实验，如图 4.5。剪切过程中，在 PTV 观测的分辨率下，熔体形变是均匀的。经过小应变后剪切停止，任何时刻粒子都没有运动。在大应变下（1.5 和 3）剪切停止，示踪粒子呈现宏观运动。临界应变在 1 和 1.5 之间，与实验的剪切速率无关。与 1.5 个单位应变相比，3 个单位应变下的粒子运动更为显著。根据 3.2 节的小幅振荡剪切测试结果，剪切速率从 0.9 到 9.6 s^{-1} 都处于非线性区。如果剪切后在 100 °C 保持十分钟，样品又可以恢复，能够承受同样的应力。

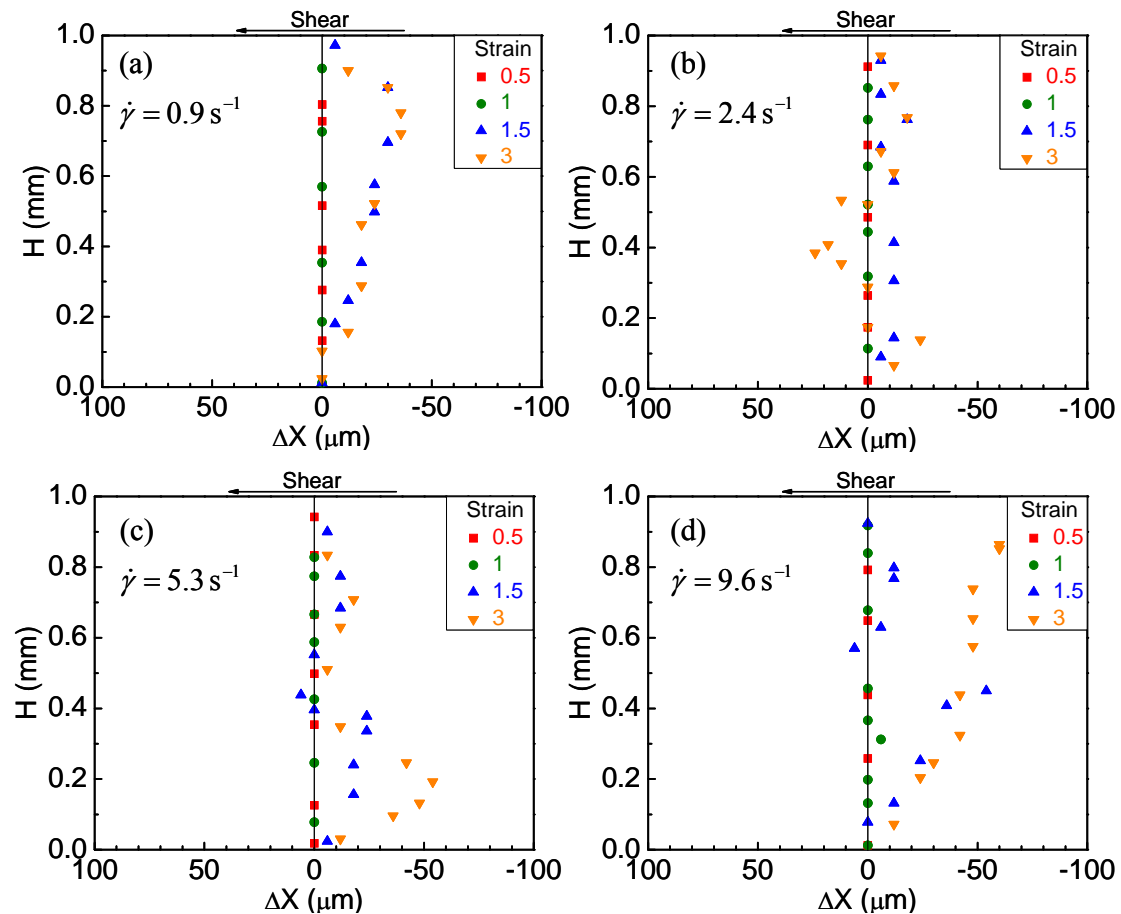


图 4.5 剪切停止 1 s 时，PTV 观测到的粒子运动。

注：80 °C，四种不同符号代表不同应变（0.5, 1, 1.5, 3）。PTV 实验在四个不同剪切速率下进行（ $0.9, 2.4, 5.3, 9.6 \text{ s}^{-1}$ ）。

图 4.6 是四组不同剪切速率下的应力数据。在外场作用下，尽管多分散熔体中的短链可以通过 Brownian 运动（热扩散）绕过周围链，长链由于有较长的松弛时间而来不及热扩散，从而在外力下发生伸展。由于不同长度的链拥有不同的松弛时间，更高的剪切速率下，应力曲线呈现更陡的斜率，这也意味着更多的高分子链参加了整个缠结网络的高弹形变。如果把整个形变看做是可逆高弹形变与不可逆流动的加和，则剪切速率越高，高弹形变所占的份额就越大。这与高分子量单分散熔体的性质不同。单分散熔体中的所有链都有相同的松弛时间，只要剪切速率足够高 ($\dot{\gamma} \cdot \tau \gg 1$)，所有链都被外力所伸展，应力曲线的斜率与熔体的平台模量相等，与剪切速率无关^[12]。

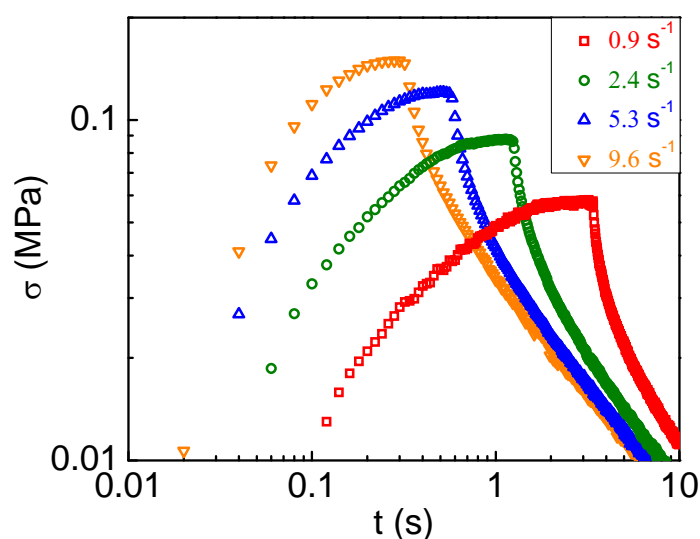


图 4.6 应力随时间的增长和松弛曲线。

注：80 °C，四种不同符号代表不同剪切速率 (0.9, 2.4, 5.3, 9.6 s⁻¹)。剪切应变都是 3 个单位。

图 4.7 是在 2.4 s⁻¹ 剪切速率下的应力数据。在不同应变下的应力曲线显示出较好的重合性。由于熔体的分子量分布较宽，缠结网络没有遭受剧烈破坏，大应变后的残留应力在松弛过程中没有下降到低于小应变后残留应力的情况，如图 4.7 (b)。也就是说，尽管在剪切停止后有宏观运动，应力松弛曲线按照 Osaki 的分类^[13]，依然属于 B 类型 (type B)。

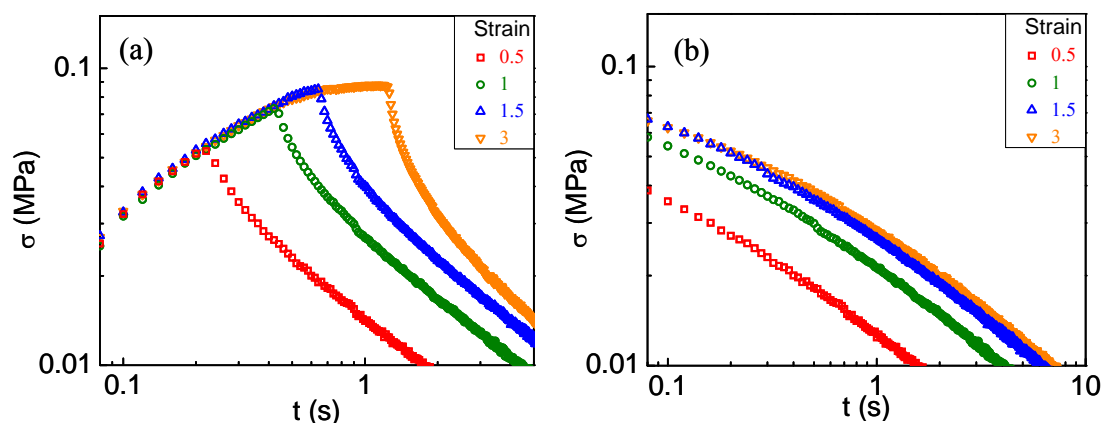


图 4.7 应力松弛曲线。

注：(a) 80 °C，应力增长和松弛曲线。剪切速率为 2.4 s^{-1} 。四种不同符号代表不同应变 (0.5, 1, 1.5, 3)。 (b) 剪切应力松弛曲线， $t=0$ 代表剪切停止时刻。

我们也对低分子量的 PEO 熔体 (20 kg/mol) 在相同温度和剪切速率下进行实验，PTV 观测结果显示均匀流动与静态松弛。因此，在同样的剪切速率下，剪切非均匀现象主要与分子量的缠结程度有关。最近，王十庆及合作者^[14]提出高分子缠结网络在外力下的有限形变理论，超过一定应变，剪切停止后，网络结构会遭受破坏。理论的具体物理量见 3.6 节中的公式 3.2 和公式 3.3。估算得到的临界应变是 1 个单位，这与多分散 PEO 熔体的 PTV 实验结果相符。王十庆及合作者^[15]还在高分子量熔体 SBR 的单轴拉伸实验中，观测到拉伸停止后屈服的临界应变也在 1 个单位附近。

在 3.1 节已经指出，对高分子量 PEO 来说，其端基所占比例很小，羟基导致的弱键相互作用对于整个链的动力学可以忽略^[16]。最近 Sprakel 等人^[17]将 PEO ($M_w = 20 \text{ kg/mol}$) 两端接上 urethane 基团，使 PEO 在溶液中通过端基的螯合作用形成瞬时网络，这种网络结果在剪切下会被破坏，导致非均匀流动。这种现象是螯合聚合物所特有的，不适用于一般的高分子。而我们实验所研究的高分子量 PEO，不涉及端基作用，其结果可以推广到所有长链高分子。

4.4 示踪粒子影响

de Gennes 在去世前所写的最后一篇文章中^[9]，认为玻璃粒子与缠结高分子液体间会发生界面滑移，进而引发网络结构的非均匀失效，所以质疑王十庆 PTV 实验图像是示踪粒子造成的，不是高分子本身的特性。但王十庆后面的一些对比实验否定了这一观点^[18]。事实上，微米尺度粒子作为 PTV 观测的示踪粒子，目

前已经在高分子流变学领域广泛使用^[19,20]。

我们使用 Einstein 公式计算示踪粒子对高分子熔体的影响，由于玻璃粒子的存在所增加的粘度低于 0.1%，可以忽略。我们也对纯的样品与混有玻璃粒子的样品分别进行流变实验，从力学数据上看没有明显差别。我们添加的示踪粒子的质量分数只有 0.05%，当减少到 0.01%，也得到同样的实验结果。我们还使用了更小的示踪粒子（直径 1-5 μm ，北京立方天地科技发展有限责任公司）进行 PTV 实验，也没有看出明显差别。通过以上这些间接手段，可以证明示踪粒子不会影响到我们的实验现象与结论。

需要补充的是，由于受到 PTV 技术分辨率的影响（CCD 的分辨率是 6 μm ，示踪粒子的尺寸是 10 μm ），我们所观测到的在剪切过程中的“均匀”流动，并不能排除在更小尺度上的不均匀结构。而且，“均匀”本身是一个相对的概念，不是一个绝对的标准。由于在统计不同层粒子运动时会有误差，我们把在一定误差范围内的线性速度分布定义为均匀流动，把偏差较大的情况定义为非均匀流动，这本身也带有人为因素。对窄分布高分子，在剪切下容易在某一位置发生断层，其结构破坏前后的均匀与非均匀差别，对比明显；对宽分布高分子，剪切下的结构破坏常在多处发生，均匀与非均匀的界限就相对模糊。因此，如果要研究高分子在更小尺度上（如亚微米级）的结构与流变特性，需要使用更高分辨率的装置与技术，例如采用荧光纳米颗粒（fluorescent nanoparticles）作为示踪粒子的共聚焦显微镜（confocal microscopy）^[11,21]。

4.5 边缘效应

锥-板流变仪的边缘效应（edge effect）可能会导致靠近边缘处的流动场偏离理想的简单流动场。如果观测处的样品高度是 1 mm，则观测窗口离边缘距离最好在 1 mm 以上，以避免边缘效应。我们上面进行的流变实验，PTV 窗口离边缘只有 1-2 mm。我们也把观测窗口放到离边缘更远的位置（3-4 mm），发现实验结果没有区别。由于实验观测到的临界应变只有约 1 个单位，也很难把它归结于边缘效应。

样品池外面的玻璃环对实验也可能会有影响。我们另外的 PTV 实验显示高粘度 PEO 熔体很容易玻璃上发生壁滑。对 PEO，在加玻璃环与不加环的情况下进行剪切测试，数据具有较好的重合性，如图 4.8。这说明，玻璃环对流变测试的影响可以忽略。另外，王十庆的大幅振荡剪切实验结果显示，外环的壁并不影响 PTV 观测结果^[22]。Schweizer^[23]认为将上锥板浸润到外环包裹下的样品中，有利于抑制边缘破裂（edge fracture）。事实上，Schweizer 也利用 PTV 技术在锥-

板流变仪系统观测到聚苯乙烯溶液^[23]和聚苯乙烯熔体^[24]的非均匀流动，但他只观测了样品的表面边缘（meniscus），没有观测样品内部的情况。

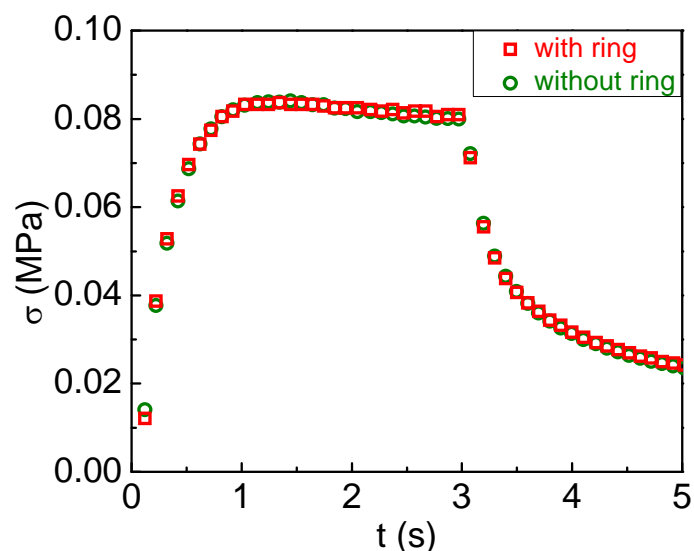


图 4.8 聚氧化乙烯熔体剪切应力增加和松弛曲线。

注：80℃，剪切速率为 2 s^{-1} ，剪切应变为 6 个单位。红色方块与绿色圆圈分别对应带环和无环时的应力数据。

de Gennes^[9]，Denn^[25]和 Mckenna^[26]都曾撰文认为边缘效应是王十庆实验现象的原因。但最近利用一些新的流变装置的报道完全排除了边缘效应的影响，证实剪切过程中的非均匀流动与剪切停止后的非静态松弛是高分子本身的特性。这些装置包括王十庆的分割锥-板（partitioned-plate-cone）流变仪^[18,27]和 Hu 的 Couette 流变仪^[28]，他们在流变实验中通过 CCD 对样品表面的观测，证明在发生剪切非均匀时，没有边缘破裂的发生。

参考文献

- [1] Sanchez-Reyes J, Archer L A. Interfacial slip violations in polymer solutions: Role of microscale surface roughness [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 3304-3312.
- [2] Nickerson C S, Kornfield J A. A “cleat” geometry for suppressing wall slip [J]. *J Rheol*, 2005, 19: 865-874.
- [3] Ravindranath S, Wang S Q, Olechnowicz M, et al. How polymeric solvents control shear inhomogeneity in large deformations of entangled polymer mixtures [J]. *Rheol Acta*, 2011, 50: 97-105.
- [4] Boukany P E, Wang S Q, Wang X R. Step shear of entangled linear polymer melts: New experimental evidence of elastic yielding [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6261-6269.

- [5] Boukany P E, Hemminger O, Wang S Q, et al. Molecular imaging of slip in entangled DNA solution [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 105: 027802.
- [6] <http://softmatter.ustc.edu.cn/PTV.html>
- [7] Wang S Q, Ravindranath S, Boukany P E. Homogeneous shear, wall slip and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: a roadmap of nonlinear rheology [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 183-190.
- [8] Li X., Wang S Q. Nonlinear rheological behavior of diphenylmethylvinyl silicone gum: an example of homogeneous shear [J]. *Rheol Acta*, 2010, 49: 89-94.
- [9] de Gennes P G. Melt fracture of entangled polymers [J]. *Eur Phys J E*, 2007, 23: 3-5.
- [10] Boukany P E, Wang S Q. Exploring origins of interfacial yielding in entangled linear melts during shear or after shear cessation [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2222-2228.
- [11] Hayes K A, Buckley M R, Qi H B, et al. Constitutive curve and velocity profile in entangled polymers during start-up of steady shear flow [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4412-4417.
- [12] Boukany P E, Wang S Q, Wang X R. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts [J]. *J Rheol*, 2009, 53: 617-629.
- [13] Osaki K. On the damping function of shear relaxation modulus for entangled polymers [J]. *Rheol Acta*, 1993, 32: 429-437.
- [14] Wang S Q, Ravindranath S, Wang Y Y, et al. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *J Chem Phys*, 2007, 127: 064903.
- [15] Wang Y Y, Wang S Q. From elastic deformation to terminal flow of a monodisperse entangled melt in uniaxial extension [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 1275-1290.
- [16] Zeroni I, Ozair S, Lodge T P. Terminal component dynamics in poly(ethylene oxide) / poly(methyl methacrylate) blends [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 5033-5041.
- [17] Sprakel J, Spruijt E, Stuart M A C, et al. Intermittent dynamics in transient polymer networks under shear: Signs of self-organized criticality [J]. *Phys Rev E*, 2009, 79: 056306.
- [18] Li X., Wang S Q. Elastic yielding after step shear and during LAOS in the absence of meniscus failure [J]. *Rheol Acta*, 2010, 49: 985-991.
- [19] Skrzyszewska P J, Sprakel J, Wolf F A, et al. Fracture and self-healing in a well-defined self-assembled polymer network [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 3542-3548.
- [20] Rodriguez-Gonzalez F, Perez-Gonzalez J, de Vargas L, et al. Rheo-PIV analysis of the slip flow of a metallocene linear low-density polyethylene melt [J]. *Rheol Acta*, 2010, 49: 145-154.
- [21] Olsen B D, Kornfield J A, Tirrell D A. Yielding behavior in injectable hydrogels from telechelic proteins [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9094-9099.
- [22] Tapadia P, Ravindranath S, Wang S Q. Banding in entangled polymer fluids under oscillatory

shearing [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 196001.

[23] Schweizer T. Shear-banding during nonlinear creep with a solution of monodisperse polystyrene [J]. *Rheol Acta*, 2007, 46: 629-637.

[24] Schweizer T, Stoeckli M. Departure from linear velocity profile at the surface of polystyrene melts during shear in cone-plate geometry [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 713-727.

[25] Inn Y W, Wissbrun K F, Denn M M. Effect of edge fracture on constant torque rheometry of entangled polymer solutions [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9385-9388.

[26] Sui C, McKenna G B. Instability of entangled polymers in cone and plate rheometry [J]. *Rheol Acta*, 2007, 46: 877-888.

[27] Ravindranath S, Wang S Q. Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes [J]. *J Rheol*, 2008, 52: 957-980.

[28] Hu Y T. Steady-state shear banding in entangled polymers [J]. *J Rheol*, 2010, 54: 1307-1323.

结论与展望

本研究采用自制高温锥-板流变仪并配合 PTV 技术进行实验。自制仪器在电机控制, 传感器选择上有更大的灵活性, 可以弥补传统流变测量装置的不足, 也为今后国产流变装置的商业化提供了一些参考。

本研究采用多分散的聚氧化乙烯熔体作为实验对象, 分别进行了有壁滑与无壁滑下的剪切流变实验。在小应变下, 高分子熔体剪切后呈现静态松弛, 与传统流变认识相符; 在大应变下, 熔体剪切停止后呈现壁滑(光滑表面)或内部运动(粘胶)。这种实验现象与王十庆课题组的结果一致, 并无法用高分子物理的主流理论(de Gennes 的管道理论与壁滑理论)解释, 但可用王十庆提出的概念进行阐述。

由于实验条件的限制, 本研究采用的样品分子量分布较宽, 长链与短链具有不同的松弛时间, 使得很多参数无法定量分析(例如 Weissenberg)。我们课题组后面的研究将采用窄分布的样品。

熔体在高温下剪切后, 对结晶也会产生重要影响。我们在 PEO 剪切实验中发现, 剪切后的熔体在 80 °C 保持 5 min 再降温, 依然能得到取向结晶, 而 PEO 的平衡熔点在 70 °C。这说明熔体在剪切后的松弛时间可能要长于目前管道理论的终端松弛时间。我们课题组将对 PEO 熔体剪切后的取向结晶作进一步的研究。

致 谢

本论文研究内容是在中国科学技术大学李良彬研究员的悉心指导下完成的。李老师热爱科研，工作勤奋，思维开阔，豁达待人，对学生的新想法常常给予鼓励与支持，帮助学生成长，令我受益颇多。在李老师课题组中，我通过理论学习与实验训练，使我的独立科研能力与创新意识都得到很大提高。李老师平易近人，善于沟通，对学生也非常关心，其为人处世的理念将使我一生受益。在此我想向他表示衷心的感谢。

感谢国家同步辐射实验室旺啸工程师在电子与软件方面给予的热心支持，使我的实验仪器能够运转起来，并拓展了我的知识结构与视野。

感谢美国Akron大学王十庆教授和他的学生王阳阳博士，李铎博士，朱向阳博士在流变理论与实验方面给予的热心指导。特别感谢王阳阳博士在高分子流变论文修改上给予的重要帮助，使我能够顺利完成英文论文的撰写。

感谢已经毕业的王广林师兄在我实验入门时，给予的细心指导与帮助，使我在后面能够独立的进行实验操作。他的指导是我能够开展本研究工作的基础。

感谢已经毕业的颜廷姿师兄，与他的讨论大大加深了我对科研的理解。

感谢李俊师兄在化学实验方面给予的指导。

感谢高分子系的马光磊与林盼盼两位本科生对我实验的帮助与支持。

感谢高分子系的吴强华老师，杨海洋老师，王志刚老师，在样品压片制备，流变表征方面给予的支持。感谢梁好均老师在高分子物理课程学习方面给予的帮助。

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

- [1] **Fang Y Y**, Wang G L, Tian N, etc. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts. *J Rheol*, 2011, 55 (5): to be published.
- [2] 方郁野, 王广林, 李良彬. 聚氧化乙烯熔体延迟壁滑现象的研究. *中国科学技术大学学报*, 2011, 待出版.
- [3] Yan T Z, Zhao B J, Cong Y H, **Fang Y Y**, etc. Critical strain for shish-kebab formation. *Macromolecules*, 2010, 43 (2): 602–605.