

聚合物熔体窄缝脉动挤出行为的光散射研究^{*}

瞿金平 韦宇昕 冼广铭

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 利用聚合物熔体的双折射性质, 对振动力场作用下窄缝挤出模头中的聚合物熔体脉动挤出行为进行光散射研究, 用光弹性图像和光强度矩阵来表征聚合物熔体受到的剪切应力。振动力场的引入使光弹性图像和光强度矩阵发生了规律性变化。结果表明, 振动力场使聚合物熔体剪切应力减小、表观粘度降低, 最终使得挤出压力降低、产量提高。

关键词 聚合物 振动力场 光散射 流变行为

一束光通过介质时, 其中一部分光偏离主要的传播方向, 这种现象称为光散射。由于散射光的光强度和光强度分布与聚合物内部分子热运动直接有关, 所以通过对散射光的研究就可以了解聚合物内部的微观信息, 如用光散射法通过外推 (Zimm) 法可以测定聚合物的重均分子量, 对聚合物大分子质点散射因子的测量可以反映聚合物分子卷曲程度和形态^[1]等。随着计算机技术及数字图像处理技术的飞速发展, 光散射研究已广泛应用于聚合物加工领域, 在聚合物熔体流变行为和聚合物形态学方面取得了一定的成果。F. Legrand 等^[2]对聚合物在毛细管模头的二维流变性进行了研究; C. Batur 等^[3]成功地利用小角度激光散射法在线无干扰测量了聚合物的结晶度。

已有部分文献报道了应用光学技术和可视化技术研究聚合物熔体的流变行为。黄汉雄^[4]对聚合物流场的研究是建立在实验基础上的, 其实验数据对研究聚合物流场具有一定的参考价值。笔者^[5,6]首次提出了聚合物电磁动态成型理论, 在整个成型过程中振动力场的引入对聚合物塑化挤出过程和熔体流变行为产生了重大影响。刘琰崑^[7]用光散射法获得了聚合物圆形口模动态流场的条纹图像并做出了定性分析, 为进一步研究聚合物电磁动态成型机理打下了基础。

对大多数聚合物来说, 应力张量与折射率张量存在简单的线性关系, 即所谓“应力-光学”定律^[8], 可以运用这一定律用窄缝模头流道中的聚合物折射率来表征其应力场分布。对振动力场作用下聚合物熔体流变行为进行光散射测量及表征, 不但可以加深了解振动力场下聚合物的熔体行为, 而且能为控制振动力场下聚合物的熔体行为提供实验和理论数据, 为最终实现对振动力场下聚合物熔体行

为的在线表征、控制及过程控制的可视化提供一种可行的理论方法和实验手段^[7]。

1 理论分析

1.1 光弹性图像

研究表明, 当一束光线进入某些晶体物质时, 会分成两束互相垂直振动的线偏振光, 这种现象称为双折射。聚合物在承受外力后会暂时出现双折射现象, 当应力去除后, 双折射现象随之消失。聚合物在挤出过程中承受载荷, 当偏振光通过时会产生双折射效应, 出现干涉条纹。

小角度激光散射法出现于 20 世纪 60 年代初, 适用于研究从几百纳米到几十微米大小的结构, 与聚合物球晶的尺寸大小相当, 现已成为研究高分子二、三级结构及分子动态行为的重要手段^[9]。小角度激光散射仪主要包括激光器、偏振片、照相机等^[10]。图 1 示出小角度激光散射法平面偏振场。

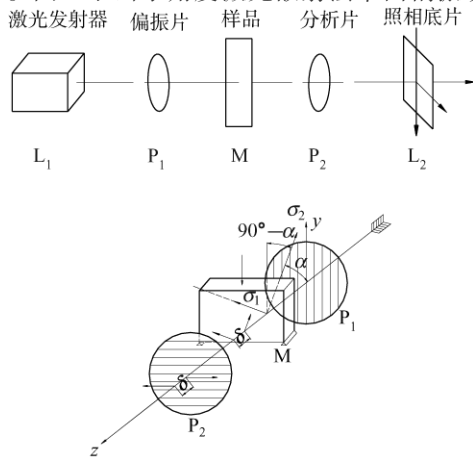


图 1 小角度激光散射法平面偏振场

将图 1 中入射光通过偏振片 P_1 、晶体模型 M 和

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (20027002)

收稿日期: 2005-03-13

分析片 P_2 的光强度 I 表示为:

$$I = A_y^2 \sin^2 \frac{\phi}{2} \sin^2 \alpha \quad (1)$$

式中: A_y ——振幅, mm;

ϕ ——模型双折射片产生的滞后量;

α —— P_1 、 P_2 的偏振轴与主应力 σ_1 、 σ_2 方向的夹角, ($^\circ$)。

当 $\phi = 2N\pi$ ($N = 0, 1, 2, \dots$) 时, $I = 0$, 屏幕上呈现黑色。当光程差 δ 等于入射光波长 λ 的整数倍时, 同一整数倍的各点将连成一条黑色条纹, 这就是等差线。当两光波的光程差 δ 为入射光半波长的奇数倍时, 光强度 I 较强, 幕上呈现出一系列亮条纹。由这些明暗相间的黑白条纹组成的图称为等差线图。将模型中呈现的一系列条纹依次称为 0 级、1 级、2 级……等差线, 等差级数 N 也就是条纹序数。同一级数 N 说明主应力差值相等, 又因为主应力差值的一半等于最大切应力, 所以等差级数 N 也称为最大等切应力线级数。同一级数 N 也表示最大剪切应力相等的线。

根据“应力—光学”定律有:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = N \frac{f_0}{2d} \quad (2)$$

$$\text{即 } N = \frac{2d\tau_{\max}}{f_0} \quad (3)$$

式中: f_0 ——材料条纹值, N/m^2 ;

d ——模型厚度, m。

N 与最大剪切应力 $\tau_{\max}$ 成正比, 即剪切应力 $\tau_{\max}$ 越小 N 越小。条纹级数 N 越小, 图像上的剪切条纹 (暗纹) 的数目也会越少, 图像的明亮程度变强, 表现在光弹性图像照片上为图像越明亮。所以本实验通过光弹性图像照片的明亮度来表征聚合物在流动中受到的剪切应力。

1.2 光强度矩阵

光强度矩阵包含一个聚焦平面——光强度的三维信息。影响光强度矩阵的因素很多, 如聚合物的熔体厚度、熔体中的杂质微粒、聚合物的种类、入射光强度、入射角等。F. A. Jenkins 等^[11]认为, 结构参数中最能影响光强度矩阵的是结晶度和取向度。本实验的研究对象是聚合物熔体, 所以结晶度的影响可以不予考虑。笔者认为在振动力场中最直接影响光强度矩阵变化的是聚合物熔体取向度, 而取向度的变化往往是由聚合物熔体流变行为变化引起的。聚合物熔体产生散射的原因主要是由于有与光波波

长相当的“小界面”存在^[12], 可以认为聚合物熔体中分子间和分子链段间的接触面是这种“小界面”的来源。当聚合物取向度增加时, 这种“小界面”数量减少, 因而散射更集中, 光强度变得更强, 在光强度矩阵中表现为光强度最强区域的宽度变宽、最大光强度投影面积变大。反之, 聚合物取向度减小时, “小界面”数量增加, 散射更分散, 光强度变弱, 光强度最强区域的宽度变窄、最大光强度投影面积变小。因此, 从光强度矩阵的变化规律可得到聚合物熔体的取向度随振动的变化规律, 从而得到聚合物熔体流变行为随振动的变化规律。

2 实验部分

2.1 原料

高密度聚乙烯: F600, 韩国湖南石油化学公司。

2.2 硬件设备

实验所采用的硬件设备主要包括 SDJJ-260 型电磁动态塑化挤出机、可视化窄缝流动模头、CCD 摄像机、测试用计算机及光学仪器等。整个系统结构示意图如图 2 所示。

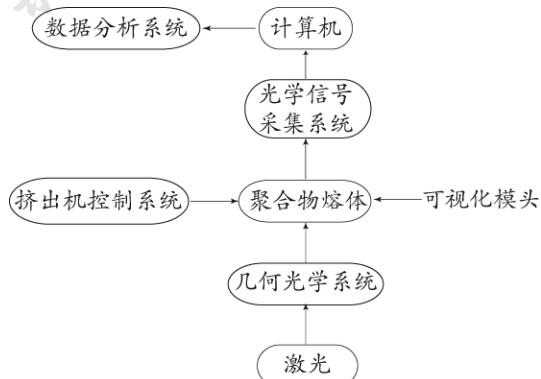
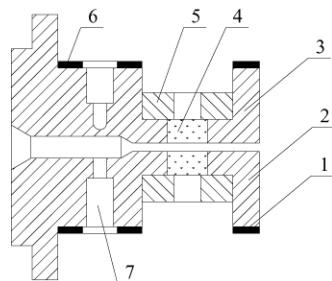


图2 系统结构示意图

(1) SDJJ-260 型电磁动态塑化挤出机 其设备转子除了可以作脉动旋转外, 还借助螺杆的轴向电磁装置产生螺杆的轴向转动, 自制。

(2) 可视化窄缝流动模头 结构如图 3 所示,



1—加热器; 2—下模体; 3—上模体; 4—石英玻璃;
5—压块; 6—加热器; 7—压力传感器孔

图3 可视化窄缝流动模头

自制。其模头流道材料采用石英玻璃制成, 能在 800 ℃ 下保持良好的透明性。口模宽高比为 25, 模头上装有加热器。

2.3 光弹性力学测试软件

软件的开发工具为 Delphi 6.0, 它兼有 Visual C++ 的强大功能和 Visual Basic 的易用性, 其使用的语言是面向对象的结构化语言 Object Pascal。

2.4 实验内容

在固定某一螺杆平均转速 (18、24、32 r/min)、挤出模头和特定工艺温度参数的情况下, 分别改变振动频率 (5、8、10、12、15 Hz) 和振幅 (0.04、0.08、0.12、0.16、0.20 mm), 随机在同一工作状态下各摄取 1 张静态图像和一段连续长度为 30 s 的动画记录, 同时测量和采集机头压力、每分钟产量等过程量。

3 结果与讨论

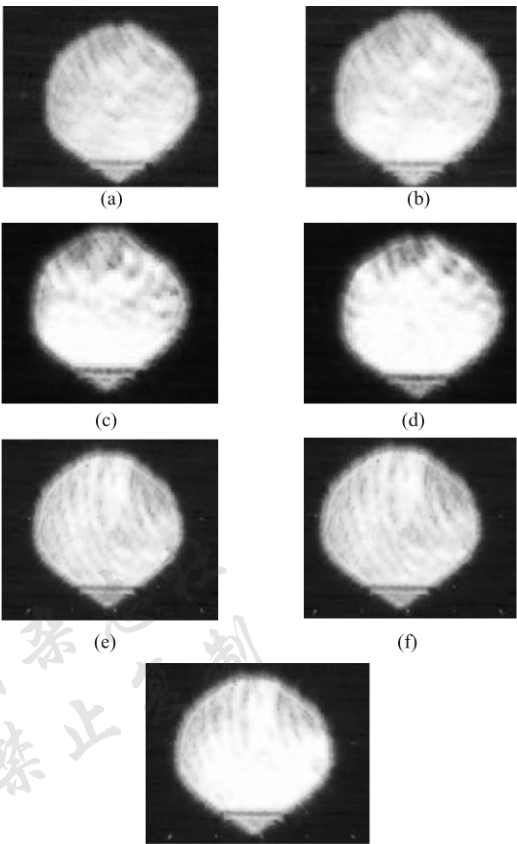
3.1 振动对光照弹性图像的影响

图 4 为螺杆转速为 24 r/min 时的光弹性图像照片。由图 4 可见, 施加振动后的光弹性图像明显比未加振动的光弹性图像明亮许多。在保持频率不变条件下, 随着振幅的增加, 光弹性图像逐渐变得比较明亮; 在保持振幅不变条件下, 随着频率的增加, 光弹性图像也变亮。这表明剪切条纹数目减少, 即流道中的剪切应力减小。由此可知, 振动的引入改变了聚合物熔体在矩形窄缝模头流道中的应力分布, 不论频率不变、振幅增加还是振幅不变、频率增加都使得聚合物熔体在矩形窄缝模头流道中的剪切应力减小。

3.2 振动对光强度矩阵的影响

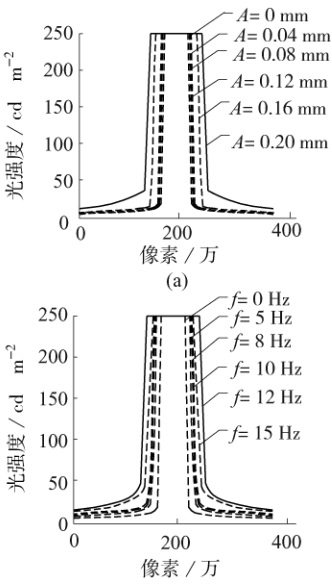
图 5 为不同振动条件下光强度矩阵投影图。由图 5a 可见, 随着振动振幅的增加, 光强度矩阵投影图发生了明显变化, 当振幅较小 (0.04 ~ 0.12 mm) 时, 光强度矩阵投影图变化不明显; 当振幅增加到一定程度 (0.16 mm) 时, 光强度矩阵投影图变化明显, 光强度最强区域的宽度随振幅的增加而拓宽。由图 5b 可见, 随着振动频率的增加, 光强度最强区域的宽度也变宽, 当振动频率为 12 Hz 时, 光强度最强区域的宽度为最大。

图 6 为最大光强度投影面积与振动振幅、频率关系图。由图 6a 可见, 当振幅较小时, 最大光强度投影面积增加较平缓, 但当振幅增加到一定程度时, 最大光强投影面积随着振幅的增加而剧增。由图 6b 可见, 当振动频率在一定范围内时, 最



a— $f=0$ Hz, $A=0$ mm; b— $f=10$ Hz, $A=0.04$ mm;
c— $f=10$ Hz, $A=0.12$ mm; d— $f=10$ Hz, $A=0.20$ mm;
e— $f=5$ Hz, $A=0.16$ mm; f— $f=10$ Hz, $A=0.16$ mm;
g— $f=15$ Hz, $A=0.16$ mm

图 4 螺杆转速为 24 r/min 时的光弹性图像照片



a—螺杆转速 24 r/min, $f=10$ Hz;
b—螺杆转速 18 r/min, $A=0.16$ mm

图 5 不同振动条件下光强度矩阵投影图

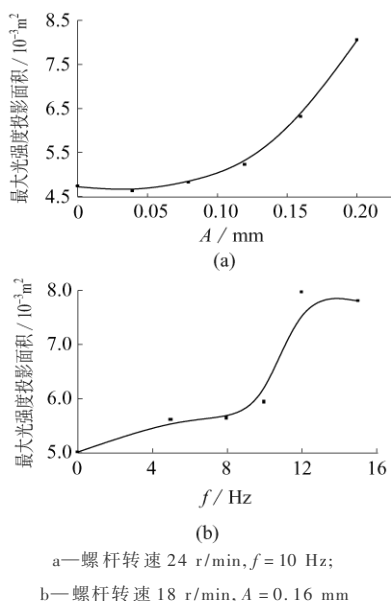


图6 最大光强度投影面积与振动振幅、频率关系图

大光强度投影面积随着振动频率的增加而增大;当振动频率较小(5 Hz)时,最大光强度投影面积比未施加振动时有所增加;当振动频率继续增加(8~10 Hz)时,最大光强度投影面积增加较平缓;当频率达到12 Hz时,最大光强度投影面积增至最大。

4 结论

由理论分析得知,光弹性图像越明亮,条纹级数越少,流道中受到的剪切应力越小。实验结果表明,光弹性图像的亮度随着振动振幅、频率的增加而增加,光强度矩阵投影图中光强度最强区域的宽度和最大光强度投影面积随着振动振幅、频率的增加而变宽、变大。光强度最强区域的宽度变宽和最大光

强度投影面积变大表明聚合物取向度增加、分子和链段缠结程度降低、聚合物流动更容易、熔体表观粘度降低、弹性模量降低,宏观上表现为挤出压力降低、产量提高。

参考文献

- 1 R. J. 扬著. 聚合物导论. 魏月贞, 陈庆琰译. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- 2 Legrand F, Piau J M. Spatially resolved stress birefringence and flow visualization in the flow instabilities of a polydimethylsiloxane extruded through a slit die. *Non Newtonian Fluid Mech*, 1998, 77: 123
- 3 Batur C, Vhora M H, Cakmak M, et al. On-line crystallinity measurement using laser raman spectrometer and neural network. *ISA Transactions*, 1999, 38: 139
- 4 黄汉雄. 高性能自增强聚烯烃材料挤出及流场的研究: [博士论文]. 广州: 华南理工大学, 1995.
- 5 瞿金平. 聚合物塑化挤出新概念. 华南理工大学学报(自然科学版), 1992, 20(4): 1
- 6 瞿金平. 振动力场下聚合物塑化挤出技术研究. *工程塑料应用*, 2000, 28(11): 11
- 7 刘琰崑. 振动力场作用下聚合物熔体流动行为光散射测量及表征: [硕士论文]. 广州: 华南理工大学, 2002.
- 8 Yang Hongjian, Zhang Paula, Mewis M J. Rheo-optical investigation of immiscible polymer blends. *Polymer*, 1998, 39(23): 5731
- 9 左渠. 激光散射原理及在分子科学中的应用. 郑州: 河南科学技术出版社, 1994.
- 10 Psarski M, Piorkowska E, Galeski A. Crystallization of polyethylene from melt with lowered chain entanglements. *Macromolecules*, 2000, 33: 916
- 11 Jenkins F A, White H E 著. 光学基础. 杨光雄, 等译. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- 12 Castleman K R. *Digital Image Processing*. New York: Prentice Hall International, Inc, 1996

RESEARCH ON VIBRATION EXTRUSION BEHAVIOR OF POLYMER MELTS FLOWING IN SLIT DIE BY LIGHT SCATTERING

Qu Jinping, Wei Yuxin, Xian Guangming

(The National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Polymer melts have the quality of double refraction. So the method of light scattering was used to research the behavior of polymer melts flowing in the slit die in vibration force field, and the shearing stress of polymer melts is characterized by photoelastic pattern and light intensity matrix. Vibration field can make the photoelastic pattern and light intensity matrix change regularly. The result shows that vibration field can decrease the shearing stress and apparent viscosity of polymer melts, so the extrusion pressure is cut down and the yield is increased finally.

KEYWORDS polymer, vibration field, light scattering, rheological behavior

台塑集团加快大陆投资兴建步伐

由台湾台塑集团与山冠兴业有限公司合资兴建的南亚塑胶工业(郑州)有限公司最近在郑州经济技术开发区破土动工。厂区占地面积8.02万 m^2 ,一期投资2000万美元,计

划年内建成投产,可年产硬质聚氯乙烯(PVC-U)管材6万t,是目前中原地区最大的管材生产基地之一。此外,台塑集团计划未来10年内在河南省投资200亿美元,项目涉及医院、电力等行业。(杨悦)