

毛细管中聚合物熔体不稳定流动的研究进展^{*}

陈晓媛

王 港 黄 锐

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900) (四川大学高分子材料加工工程系, 成都 610065)

摘要 概述了聚合物熔体在毛细管挤出中典型的不稳定流动现象和不稳定流动的分类, 分别叙述了支化聚乙烯型熔体破裂和线型聚乙烯型鲨鱼皮破裂、粘-滑破裂、波动破裂, 以及其它异常流动行为的理论研究进展, 并讨论了口模尺寸、温度、添加剂、分子量及分子量分布等因素对不稳定流动的影响。

关键词 不稳定流动 毛细管挤出 聚合物熔体

挤出高聚物熔体时, 如果剪切速率超过一个极限值, 则挤出物不再平滑而会出现表面粗糙、起伏不平、呈螺纹状波动、挤出物扭曲甚至完全无规破裂, 这种挤出物不规则的现象称为熔体破裂或不稳定流动^[1]。高聚物的不稳定流动会影响其加工行为, 并导致制品外观缺陷及性能下降。因此探讨高聚物熔体各种不稳定流动的机理、解释分子结构、分析影响因素及其动力学行为一直是聚合物流变学研究的重点。

1 不稳定流动的分类

J. P. Tordella^[1]根据流动双折射研究结果提出熔体破裂分为两类: 一类是支化聚乙烯(PE)型在口模入口处发生的破裂; 另一类是线性PE型在口模壁发生的破裂。从流变曲线看, 一般线性PE型的流变曲线是不连续的, 而支化PE型是连续的。支化PE型的共同特点是: 支化度大, 分子量分布宽, 链缠结疏松。在毛细管挤出中, 随着管壁剪切应力 τ (或相应剪切速率 $\dot{\gamma}$) 的增加, 挤出物由光滑平直转变到破裂为一突然的过程^[2], 而一旦破裂开始, 一直是无规的, 且其严重程度逐渐增加。线性PE型聚合物熔体在毛细管中的不稳定流动现象更为复杂, 根据挤出物的形态, 其熔体破裂可以分为鲨鱼皮破裂(或表面熔体破裂)、粘-滑破裂(或喷射流动、压力振荡)、波动破裂(或整体破裂)。其典型的流变曲线见图1^[3]。

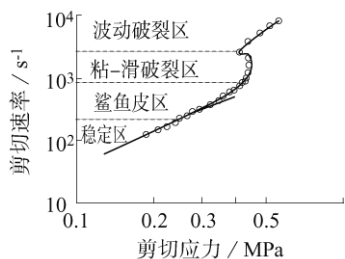


图1 线性低密度聚乙烯的毛细管流变曲线(215℃, $L/D=33.2$)

1.1 鲨鱼皮破裂(表面熔体破裂)

剪切应力(速率)增加到一临界值 τ_l ($\dot{\gamma}_l$)时, 流变曲线的斜率出现变化^[3-5]。挤出物表面失去光泽镜面, 出现有规律的、高频的表面波动, 直到表面呈现许多垂直于流动方向的有规则和相当间距的细微棱脊, 具有自相似性和准周期性。表面波动的程度为挤出物直径的1%左右。这一过程中流动呈稳定状态, 符合幂律定律。

1.2 粘-滑破裂(喷射效应)

剪切应力(速率)继续上升到一更高的临界值 τ_2 ($\dot{\gamma}_2$), 开始产生不稳定流动, 流变曲线的斜率突然增大, 曲线变得垂直或接近垂直, 出现不连续性, 可观察到压力及流速的周期性波动, 挤出物呈规则的畸变(光滑段与粗糙段交变, 螺旋状)。挤出物的粗糙段类似于鲨鱼皮, 光滑段类似于波动破裂时的扭曲, 且在压力波动中, 表面粗糙程度随压力的上升而增加, 达到最高压力时则发生光滑转变, 并随压力下降, 光滑程度增加^[3,6]。但A. V. Ramamurthy^[4]发现挤出物的表面光滑段对应着压力循环的上升阶段。

1.3 波动破裂(整体破裂)

随剪切应力(速率)的进一步增加, 压力振荡中止, 挤出物出现更不规则畸变及支离或断裂。其扭曲深度可超过挤出物直径的10%甚至更多。

1.4 其它异常流动行为

由于高聚物结构的复杂性及实验原料、设备和条件的差异, 使得人们在研究聚合物流变性能时也发现了超出以上典型的毛细管不稳定流动的异常流动行为。

(1) 第二光滑区 在对高密度线性PE^[3,7,8]、线性低密度PE(LLDPE)^[9-11]、(全氟丙烯/四氟乙烯)共聚物^[12]甚至某些聚丙烯(PP)^[13-15]的毛细管流动研究中, 发现一个有趣的现象, 如图2^[8]所示, 在振荡区b以后, 高速流变线的起始部分存在一个滑动区c, 这时流动稳定, 挤出物是光滑的, 再继续增大速率才变成无规破裂区即d区。滑动区c称为第二光滑区, 与原来的第一稳定区a相比, 它的剪切速率有时可以大1~2个数量级。

(2) 低温反常现象 一般来说, 无论是支化PE型还是线性PE型, 提高挤出温度都能提高临界挤出速度及应力^[16]。但也发现线性PE于某些条件下在接近其熔点温度范围内会比熔点以上更易出现光滑的挤出物^[11,17-19]。

2 不稳定流动的理论解释及研究进展

2.1 支化PE型熔体破裂机理

J. P. Tordella^[1]提出了支化PE的破裂产生于入口处, 这

^{*} 国家自然科学基金重点项目(29434010), 国家教育部重点资助项目

收稿日期: 2002-11-15

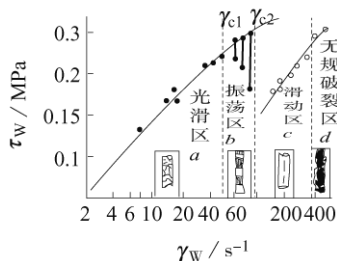


图2 HDPE型聚合物的毛细管流变曲线

 ($D = 8.2 \text{ mm}$, $L/D = 15$, $T = 180^\circ\text{C}$)

一概念得到了普遍的认同。他认为熔体由料筒进入口模前,在收敛的流动场中流动速度迅速增加,由于它的粘弹特性,在流动中产生可回复的弹性形变,形变的程度随剪切速率的增加而增大,这表现为出口模后的膨胀也随剪切的增加而增大。但达到一弹性形变的极限后,熔体一旦经受更大的形变就产生破裂,这时经收敛区直接进入口模的流线断开,而二次流动区的物料乘机进入口模,环流区物料的压力降低后又有收敛区的物料进入。这样两股不同区域的物料轮流进入,使得不同剪切历史的物料混杂在一起,造成挤出物的畸变。何天白等^[20]指出,这类疏松缠结的高聚物熔体之所以不出现喷射流动及鲨鱼皮的畸变,是由于描述界面滑动大小的外推长度 b 强烈地依赖于链缠结密度: $b = \eta/\beta$ 其中, η 为剪切粘度; β 是与熔体-口模壁间互相作用的滑移系数。支化PE型的聚合物显然并非高度缠结,粘度相当低,相应地 b 值非常小,尽管在高应力下壁吸附链可能已从自由链中解缠结,但其有效缠结不足以产生可观的壁滑,因此不会出现宏观的鲨鱼皮破裂和粘-滑破裂,但仍存在产生壁滑的可能性。

2.2 鲨鱼皮破裂机理

鲨鱼皮的出现意味着熔体破裂的开始^[21],对它的机理解释主要有以下几种:

(1) 壁滑的观点 1979年P. G. De Gennes^[22]重新发现了外推长度 b 的概念,使人们对界面滑动的可能性及物理机理有了新的认识,并提出了壁滑的分子机理,即壁滑是由束缚链与相邻的自由链解缠结而造成的^[23]。目前人们通过新的光学技术可直接观察到熔体/壁界面内一厚度为 $70 \mu\text{m}$ 的壁滑现象^[24]。应用激光多普勒测速仪发现鲨鱼皮区内的壁滑速度 v_s 随壁剪切应力 τ 的增加而增大,其近似表达式为: $v_s = \alpha \tau^m$ (α 和 m 为系数),最后壁滑速度达到一恒定值^[7]。几乎所有研究者都发现,鲨鱼皮破裂的形成仅仅在口模出口区^[25,26]。A. V. Rammamuthy^[4]认为临界剪切应力 τ_c 与温度无关,其范围为 $0.1 \sim 0.147 \text{ MPa}$ 。当剪切应力超过临界值时,剪切速率与毛细管直径有关,说明存在滑动,并认为毛细管口模界面粘附的失效是引起滑移和熔体破裂的最主要原因。S. G. Hatzikiriakos^[27]为研究HDPE建立了壁滑模型,并发现当剪切应力大于临界值时,表观流变曲线是毛细管直径的函数,并推导出壁剪切应力、温度、压力与壁滑速度的关系式。他认为 τ_c 是分子量和多分散系数的函数,不依赖于温

度,但温度对滑移速度有很大影响,壁滑速度随压力的下降而降低,超过一定压力值后,压力对壁滑速度的影响消失^[28]。D. S. Kalika^[31]认为鲨鱼皮破裂的发生和流变曲线上的明显曲折是由毛细管表面的滑移引起的,但滑移是轻微且可能是连续的。他观察到在一定条件下LLDPE的 $\tau_c = 0.26 \text{ MPa}$,与他人的研究结果差异较大。D. A. Hill^[29]根据热力学和动力学的稳定条件,研究了室温下LLDPE从不同金属板材表面剥离的现象,建立起描述熔体破裂现象的模型,推导出滑移临界条件及其速度公式,证明了熔体破裂的发生是熔体与金属表面粘附失效所致。S. Q. Wang^[11]观察到与鲨鱼皮破裂形成相对应的斜率变化并不依赖于毛细管直径,鲨鱼皮破裂具有自相似性,推断它不但与口模出口附近的局部壁滑程度有关,还应与口模壁内的本体解缠结和内在破坏有关,从而提出了分子不稳定机理。由口模出口区边界的不连续性引起的强大延伸应力场诱导吸附链缠结而产生局部的滑动,滑动速度几乎与自由挤出物表面速度一样大,因此界面滑动将抵消通过出口的界面边界条件的不连续性,从而消除了在出口处产生界面应力场的根源。此后滑动导致出口附近的压力下降,吸附链不再保持它们的解缠结状态,可能重新与流动链缠结,使得高聚物熔体/壁界面回复到非滑动边界条件。这种局部的流体动力学界面条件的不稳定性及缠结与解缠结这一永恒的振荡引起挤出物不规则化,从而导致鲨鱼皮状的粗糙表面。含氟弹性体涂层可以导致鲨鱼皮破裂完全消失,这是由于出口区应力诱导链解缠结,并确定界面边界条件是稳定滑动,明显减弱了强应力场,消除了高聚物内部的解缠结,从而消除了内部粘附缺陷及局部边界条件的不稳定性。但此时流变曲线上的斜率变化依然存在,因此不能证明斜率变化是壁滑还是本构不稳定引起的。

(2) 拉伸应力破坏 F. N. Cogswell^[19]认为口模出口处挤出物表面的聚合物破裂是鲨鱼皮破裂所致。S. J. Kurtz^[5]认为鲨鱼皮是一种出口现象,与流体出口模时的加速有关,聚合物沿口模挤出时所受到的预拉伸影响了鲨鱼皮的严重程度,其依据是LLDPE的鲨鱼皮在定剪切速率下随 L/D 的增加而减少。N. E. I. Kissi^[30]在研究LLDPE的鲨鱼皮现象中发现,在鲨鱼皮区,当 τ 一定时, γ_w 对 $1/R$ 作图得到的是零斜率变化的直线,这说明鲨鱼皮区的滑动为零或者很低。他认为其他人所观察到的流变曲线上的斜率变化是由于切力变稀或者实验原料、研究方法的不同所造成的。鲨鱼皮现象是出口处的高拉伸应力引起熔体破裂而造成的。

(3) 空穴理论 20世纪60年代,J. F. Hutton^[31]提出当受剪切样品中贮藏形变能超过产生一个新界面所需要的能量时就会产生空穴。B. Tremblay^[32]应用流体有限元技术进行大量的分析发现,在口模唇部几微米范围内存在很大的负压(静压拉伸),离唇部 $0.5 \mu\text{m}$ 处的最大负压绝对值是推动线性聚合物熔体挤出压力的2.4倍。由此可以推断,当负压达到一定临界值,即超过聚合物熔体的内在粘附力或与口模

界面的粘附力强度时, 由负压产生的空隙生长、合并并在出口区形成裂纹, 从而造成挤出物的鲨鱼皮现象。这种空隙出现在聚合物熔体内部还是在与口模的界面, 取决于熔体内在粘附力或与口模表面粘附力的大小。

(4) 其它理论解释 N. Sombatsomp^[33]应用新型温度传感器和单元冷却无应力试管技术分析了不同注射速率下 HDPE 熔体破裂发生前后熔体进入口模处的速度分布, 发现熔体破裂发生前, 熔体横向流动速度随注射速率成比例增加; 破裂发生后, 比例关系不复存在。这时出现两个明显的流动区: 壁附近区与中心区。壁附近区流动的变化比中心区更明显, 说明壁附近熔体的体积流率增加更大, 这时用颜色追踪剂技术可观察到一个螺旋形的流动扰乱。可以假设这种流动扰乱是由于聚合物熔体进口模时的减速使聚合物承受口模壁的拖曳力引起的, 流体外层被减速, 减速引起拖曳力沿流体径向传递, 但由于流体的轴对称流动特性, 使流动扰乱呈螺旋线结构并集中在口模中心区, 导致了挤出物的熔体破裂。K. Chen^[34]提出, 毛细管壁附近的高压引起聚合物从溶剂中分离, 或高分子量组分与低分子量组分分离, 溶剂或低分子量部分集中在一个薄层, 这种聚合物分离的弹性层结构在某些条件下会导致流体动力学不稳定, 这种不稳定性传递到口模出口处就会引起鲨鱼皮现象。M. M. Denn^[35]提出聚合物熔体本构的不稳定存在, 使其在一定剪切应力下有多个剪切速率, 从而形成多值流变曲线。流动的不稳定性仅仅取决于聚合物的流变特性, 而不依赖于约束表面的性质。

2.3 粘-滑破裂机理

D. S. Kalika^[3]认为在这一区域出现相当大的界面粘附失效, 滑移时间几乎与熔体在毛细管停留时间属于同一数量级。虽然存在应力松弛的可能性, 但重新粘附并没有出现, 直至管壁处受压熔体被挤出毛细管, 新的熔体粘附又逐渐建立, 引起大规模粘附失效的压力, 这种多重周期性与熔体的可压缩性相关。S. G. Hatzikiriakos^[36]指出流动的不连续性 & 振荡行为仅在高分子量和窄分子量分布的聚合物熔体中可观察到。振荡周期随重均分子量 M_w 的增加而延长, 是由于临界应力差随分子量而增加; 振荡周期随毛细管直径 D 的增加而急剧下降, 是由于相同的表观流动速率对应于不同的活塞速度, D 大时, 熔体在更短时间内受压缩, 并更快地流出毛细管; 振荡周期随表观剪切速率的增加而减小, 是因为随活塞推动速率的增加, 熔体在更短的时间周期内被压缩和解压缩。 τ_c 随毛细管长径比和温度的增加而增大, 源于对压力的依赖性, 因此在更长的毛细管中压力更高、 τ_c 也更高。他运用平衡滑移定律、熔体可压缩性原理以及幂律粘性模型, 建立了振荡流动区的毛细管流动模型, 描述压力和流速特征及其与时间的对应关系, 所得到的数字模拟结果与实验结果一致, 说明引起振荡流动的根源是熔体的可压缩性, 而熔体的弹性并不是必要因素。S. Q. Wang^[18]从改变流体动力学界面条件着手, 忽略振荡流动周期性的熔体可压缩

性, 揭示粘-滑现象的界面本质。他研究了不同直径毛细管 and 不同温度下 HDPE 的振荡流动现象, 发现压力对粘-滑的起始点几乎没有影响, 粘-滑破裂在界面发生。将含氟弹性体涂在口模内壁可消除粘-滑破裂, 也就是说沉积在口模壁上的含氟弹性体可使大量壁滑发生在低得多的应力下, 也证实了粘-滑破裂明显是界面性的, 而非本构性。界面分子相互作用(即链缠结)的突然降低, 是粘-滑破裂的分子根源。总之, 超过某一临界应力 τ_c 发生的大幅度界面滑动, 可在恒流速下引起熔体-口模壁界面处的流体动力学界面条件的不稳定性(如图3), 即当口模壁处的实际剪切速率在

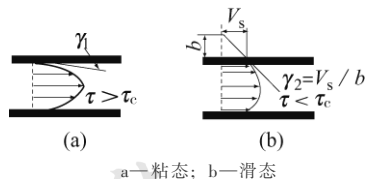


图3 某一恒定活塞速度下毛细管口模中的速度场分布

$\dot{\gamma}$ 和 $\dot{\gamma}_c$ 间变动时, 流体动力学界面条件在非滑动状态(图3 a)和滑动状态(图3 b)间的振荡可产生压力波动。周期性的挤出物畸变是由于粘态(图3 a)和滑态(图3 b)间的剪切振荡引起出口膨胀在时间上的波动。这正是振荡流动的发生原因。A. L. Yarin^[37]建立的熔体-口模壁界面粘-滑模型将分子链解缠结、分离现象与吸附链的伸展结合起来。H. Munstedt^[7]用激光多普勒测速器观察到振荡区的熔体流动速度振荡和压力振荡具有相同的频率, 但振幅形状完全不同。速度振荡的特点是速度始终不为零; $V_{\max} \approx 8V_{\min}$; 速度从最小值增大很缓慢, 到一定程度后发生非常尖锐的跳动达到最大值, 然后速度迅速下降到最小值。这个过程的假设性解释是在临界应力之上, 壁吸附链的缠结和解缠结过程引起部分壁滑移和大量滑移的周期性变化。T. C. B. Mcleish^[38]根据反映本构不稳定的应力-应变多值函数关系, 结合蠕动物模型模拟出毛细管内的流动情况, 经理论推导认为, 超过临界壁剪切应力时, 流动分为两相: 管壁附近保留高形变速率历史的相和管中心区的低形变速率相。两相间存在着可能的稳定状态, 从而建立起反映界面扰乱的线性流动公式, 以解释流动速率的忽然跃升和挤出物畸变。G. V. Vinogradov^[39]提出粘-滑破裂时剪切速率与动态模量 G 和 G 频谱相互关联, 线性聚合物的粘-滑破裂现象是从流体状到橡胶状的本体转变所产生的。A. Weill^[40]建立了振荡的 R/C 系统(R 是毛细管流动阻力, C 是压缩容量)。这个模型可解释压力振荡频率随聚合物在毛细管内的容量下降而上升的现象。L. A. Utracki^[41,42]发现在不同直径的毛细管中熔体振荡前后的 η - $\dot{\gamma}$ 双对数曲线是重叠的, 因此认为没有壁滑, 压力振荡与弹性和壁滑无关。

2.4 波动破裂机理

超过临界壁剪切应力, 即发生波动破裂。其临界条件似乎只取决于聚合物熔体本身而不受口模直径、长度、制作材料、润滑剂及增粘剂所影响^[4,6,21,36], 并且几乎所有高度缠结

的聚合物熔体的临界可恢复形变 $S_R \approx 2$, 此时严重的切力变稀引起本构不稳定或内部粘性缺陷; 而对于疏松缠结的聚合物, 其临界可恢复形变值却大得多, 切力变稀不明显。此外, 也可观察到分子量分布宽的聚合物熔体在毛细管挤出中的波动破裂。因此对波动破裂的本构不稳定机理已基本取得共识。波动破裂不仅影响挤出物的外观, 而且也影响口模内及口模入口区的流动, 但发生波动破裂的初始位置并不确切。N. E. I. Kissi^[6] 认为整体破裂由收敛区的不稳定引起, 覆盖口模区的所有流径。S. Q. Wang^[11] 指出波动破裂的临界应力随温度的降低而下降, 与直径无关, 因此不是一种界面现象。这一过程包括非吸附自由链的解缠结, 它可能从口模入口径向里发展。

2.5 第二光滑区机理

S. Pudjijanto^[10] 和 G. Attalla^[9] 发现在一定温度范围和毛细管尺寸条件下, 某些牌号的 LLDPE 经过粘-滑破裂后, 在更高的剪切速率下会出现很窄的中间稳定区。此时压力振荡消失, 压力降明显下降, 流率显著增加, 挤出物光滑平直。J. J. Baik^[14] 用过氧化氢处理 PP 得到具有较低分子量和窄分子量分布(控制流变性能)的 PP。他发现这种 PP 在毛细管挤出中也出现第二光滑区, 认为这是由于高剪切应力使口模壁附近的高分子链变成扩展链结构, 排列有序而形成一种中间晶相。S. Q. Wang^[11] 认为在粘-滑破裂上, 口模壁处获得明显的滑移速度与挤出光滑表面的实际线速度相当, 从而去掉了口模处引起鲨鱼皮破裂的强大应力场, 并且相当大的应力确保了吸附链的解缠结处于稳定状态, 中止了重新缠结及吸附链在缠结与伸展状态之间的永久循环, 这就是第二光滑区的形成原因。H. Munstedt^[7] 通过测定这一区域熔体流动速率(MFR)分布发现存在明显的壁滑, 而中心区的 MFR 并不比壁附近的 MFR 高, 即出现近似“活塞”流动, 可以认为壁附近分子链完全取向且流动连续。在此高速率下熔体流经口模的量相当大, 可避免熔体表层分子解缠结后急剧滑移而造成的断裂。吴其晔^[43] 指出, 在第二光滑区, 当毛细管中熔体流动从粘流体力学边界条件转变为滑动动力学边界条件时, 熔体在管壁附近所承受的真实剪切速度不是增大而是降低; 其所承受的剪切应力也下降。高速流动中物料实际承受的粘弹形变减小, 其吸收的弹性形变性能也较低, 由弹性积累而引发的熔体破裂特征也得到抑制, 这是第二光滑区获得稳定滑动流动的重要原因。

2.6 低温反常现象理论假设

S. Q. Wang^[18] 发现在 160℃ 下, LLDPE 熔体达到粘-滑破裂后, 撤消压力并在一易引起鲨鱼皮破裂的较低压力下重新挤出时可观察到完全光滑的挤出物。他的解释是在熔点附近温度下由于界面链在粘-滑破裂中处于高度延伸取向状态而产生有序排列的中间相, 中间相中吸附链保持解缠结的稳定状态, 所以未出现由分子不稳定而引起的鲨鱼皮现象。另一种解释^[19] 是低温下流动诱导分子链有序化, 从而增加了熔体内吸附, 降低了鲨鱼皮倾向。

3 各种因素对熔体破裂的影响

3.1 口模尺寸的影响

发生熔体破裂的临界剪切应力(速率)不依赖于直径 D 和 L/D ^[4, 36]。对于支化 PE 型聚合物, 在同样的剪切速率下, 用短管挤出的熔体破裂比长管挤出严重得多。而对线性 PE 型聚合物, 其鲨鱼皮波纹的深度和间距及发生粘-滑破裂的临界剪切应力(速率)都随管径 D 的增加而增大^[36, 41], 其破裂程度随管长的增加而严重。减少口模的入口角, 可提高支化 PE 型聚合物的临界剪切速度, 但入口角对线性 PE 型聚合物熔体的临界剪切速率的影响并不明确。

3.2 温度的影响

一般来说, 对支化 PE 型聚合物, 提高挤出温度能使临界剪切速率迅速提高, 临界剪切应力也略有提高^[16]。而线性 PE 类的 τ_1 (γ_1) 并不依赖于温度^[4, 14, 36], 但其 τ_2 (γ_2) 随温度的升高而增加^[5, 17, 37, 42]。

3.3 添加剂的影响

在聚合物中加入低分子溶剂时, 由于降低了混合物的本体或熔体粘度, 临界剪切速率迅速上升, 但临界剪切应力有所下降^[16]。一般认为, 增加填料能降低物料的弹性, 因而减轻了挤出破裂^[16, 43], 但在线性 PE 中加入木粉使体系的粘度上升, 临界剪切速率下降很多, 挤出更困难。这可能是由于填料的性质与体系的复合方式不同而异。

3.4 分子量及分子量分布的影响

总之, τ 随 M_w 的增加而降低, 因而 γ 随 M_w 的增加而急剧下降。对于同一粘度而分子量分布不同的聚合物, 增加分布宽度能大幅度改善挤出性能^[16]。I. B. Kazatchkov^[44] 发现 LLDPE 的分子量分布对临界剪切速率的影响如图 4。他认为熔体破裂行为受聚合物粘度和可恢复剪切弹性所影响, γ 随表观松弛时间 λ 的增加而减小, 即 $\lambda = \eta/G$ (η 为粘度, G 是剪切弹性模量)。因此多分散性增加可降低树脂表观粘度, 同时降低了剪切弹性模量 G (表现为出模膨胀增加), 只有当 η 和 G 达到适当平衡才能获得最小表观松弛时间, 获得最佳的挤出条件。

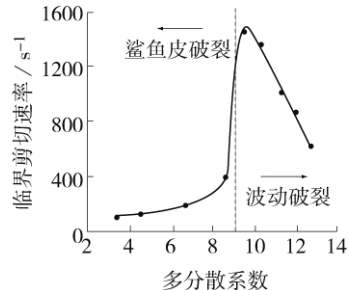


图4 多分散系数对熔体破裂出现的临界剪切速率的影响

4 结语

40 年来, 聚合物熔体不稳定流动现象的理论研究一直是极具争议的课题, 究竟鲨鱼皮破裂、振荡行为等最突出的毛细管熔体流动现象是本构不稳定性引起的还是界面滑动引起的, 而从分子水平认识这些现象, 使得这一领域的研究

有了新的开端。显然,关于聚合物熔体吸附和脱附与表面能、形态、温度、界面应力及聚合物的分子参数(如分子量及其分布、分子构型)等的关系将成为进一步研究的“热点”。

参 考 文 献

1 Tordella J P. Rheology-Theory and Applications. New York: Academic Press, 1969.

2 Kim Y C, et al. Journal of Applied Polymers Sci, 1998, 70: 2187

3 Kalika D S, et al. Journal of Rheology, 1987, 31(8): 815

4 Ramamurthy A V. J Rheol, 1986, 30: 337

5 Kurtz S J. In Advances in Rheology, 1984(3): 399

6 Kissi N E I, et al. J Non-Newt Fluid Mech, 1990, 37: 55

7 Munstedt H, et al. J Rheol, 2000, 44(2): 413

8 Uhland E. Rheol Acta, 1979, 18: 1

9 Attalla G, et al. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 3 503

10 Pudjijanto S, et al. J Rheol, 1994, 38(6): 1 735

11 Wang S Q, et al. J Rheol, 1996, 40(5): 875

12 Tordella J P. J Appl Polym Sci, 1963, 7: 215

13 Kazatchkov I B, et al. SPE ANTEC Tech Papers, 1994, 40: 1180

14 Baik J J, et al. Polym Eng Sci, 1998, 38(2): 274

15 Ballenger T F, et al. Trans Soc Rheology, 1971, 15: 195

16 金日光. 聚合物加工流变基础. 北京: 化学工业出版社, 1986. 503

17 Oyanagi Y. Appl Polym Symp, 1973, 20: 123

18 Wang S Q, et al. Macromolecules, 1996, 29: 4115

19 Cogswell F N. J Non-Newt Fluid Mech, 1977, 2: 37

20 何天白, 等. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, 1997. 217

21 Larson R G. Rheol Acta, 1992, 31: 213

22 De Gennes P G. C R Acad Sc Paris, 1979, 288 B: 219

23 Brochard F, et al. Langmuir, 1992, 8: 3033

24 Migler K B, et al. Phys Rev, 1993, 70: 287

25 Benbow J J, et al. SPE Tran, 1963, 3: 7

26 Moynihan R H, et al. J Non-Newt Fluid Mech, 1990, 36: 255

27 Hatzikiriakos S G, et al. J Rheol, 1992, 36(4): 703

28 White J L, et al. J Rheol, 1991, 35: 167

29 Hill D A, et al. J Rheol, 1996, 34(6): 891

30 Kissi N E I, et al. J Rheol, 1994, 38(5): 1447

31 Hutton J F. Nature, 1963, 200: 646

32 Tremblay B. J Rheol, 1991, 35(6): 985

33 Sombatsompop N, et al. Polym-Plast Technol Eng, 1998, 37(3): 317

34 Chen K, et al. J Non-Newt Fluid Mech, 1991, 37: 40

35 Denn M M. Ann Rev Fluid Mech, 1990, 22: 13

36 Hatzikiriakos S G, et al. J Rheol, 1992, 36(5): 845

37 Yarin A L, et al. J Rheol, 1998, 42: 1491

38 Mcleish T C B. Journal of Polymer Science, 1987, 25: 2253

39 Vinogradov G V, et al. J Polym Science, 1972, part A-2 10: 1061

40 Weill A. J Non-Newt Fluid Mech, 1980, 7: 303

41 Utracki L A, et al. Polym-Plast Technol Eng, 1984, 23(2): 193

42 Utracki L A. J Rheol, 1984, 28(5): 601

43 吴其晔, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(2): 70

44 Kazatchkov I B, et al. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(4): 804

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYMER MELT UNSTABLE FLOWS IN CAPILLARY

Chen Xiaoyuan

(Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900, China)

Wang Gang, Huang Rui

(Department of Polymer Materials Processing Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Summarization is put forward about the phenomenon of typical unstable flows of polymer melt in capillary. The development of theories about the types of branched-polyethylene melt fracture, sharkskin, slip-stick, wave and another abnormal flow behavior are narrated respectively. The influenc of a variety of factors on the melt unstable flow is briefly introduced.

KEYWORDS unstable flow, capillary extrusion, polymer melt

我国塑料工业现状及展望

2001 年塑料制品规模以上企业产量达到 1 200 万 t, 已居世界第二位, 其中农膜、编织袋等产量居世界首位。近年来, 塑料建材、双向拉伸薄膜包装基材、给排水管、农用节水器材等发展很快, 已成为塑料工业新的增长点。塑料节水型农用水利灌溉器材已能全套生产, 节水灌溉进入了快速发展的新阶段。建筑用塑料制品的产量在塑料制品的总产量中已占到 10%。目前, 存在的问题主要是, 低档产品生产能力过剩, 高技术含量、高附加值产品生产能力不足。在质量上与国外水平相比还存在一定差距。随着家电、汽车、邮电通信等的迅速发展, 对塑料制品数量、质量和品种都提出了更高的要求, 从人均消费量来看, 我国塑料制品人均消费量仅为 12 kg, 而世界平均消费量则是 18 kg, 可以说塑料工业发

展前景广阔。但塑料原料供需矛盾尖锐, 特别是在质量、品种、牌号上不能完全满足塑料工业的需要, 50% 的塑料原料还得依靠进口, 甚至某些品种全靠进口, 有的质量还不够稳定。进口较多的品种有 ABS、聚甲醛、聚碳酸酯等。到 2005 年我国塑料制品产量将达到 2 500 万 t, 其中农用塑料制品 470 万 t, 包装用塑料制品 550 万 t, 建筑用塑料制品 400 万 t, 工业配套用塑料制品 450 万 t。塑料工业今后技术水平的提高要体现在轻量化、复合化和功能化 3 个方面。化学建材和新型包装材料将是塑料工业快速增长的主要领域; 高科技、高附加值的工程塑料及复合材料的生产和应用领域将不断扩展。为了减少环境污染, 废弃塑料的回收利用、降解塑料的研制开发和无氟技术替代都是塑料工业发展的重点。

(钟华)