

## 外场作用下聚合物滞后生热效应\*

曾广胜<sup>1)2)3)†</sup> 瞿金平<sup>2)3)</sup> 刘跃军<sup>1)</sup> 许超<sup>1)</sup> 徐成<sup>1)</sup>

1) (湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 株洲 412007)

2) (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)

3) (华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

(2009年12月22日收到; 2010年2月22日收到修改稿)

为了研究振动参数对聚合物黏弹性能及塑化成型过程的影响, 深入分析了振动场的作用机理, 揭示了相位角与滞后生热率之间的关系, 得出了振动场作用下聚合物塑化成型速率表达式, 最后通过聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 动态毛细管挤出以及多维振动塑化成型设备进行实例计算和实验研究, 实验结果和理论计算值符合得很好, 并得出结论: PET 塑化速率随振动频率的增加呈先增加后减小的趋势, 当激振频率趋向于材料固有频率时 (振动频率约为 15 Hz 时), PET 塑化速率达到最大值, 当振幅为 6 MPa 时, 其值约为 22 g/min, 为相同振幅下, 频率为 10 Hz 时的 1.75 倍; 在材料的固有频率附近, 适当增加激振振幅, 能够极大地提高聚合物成型速率. 本研究将会为聚合物低温成型新方法和新设备研究提供可靠的理论基础.

**关键词:** 振动场, 滞后生热, 相位角, 低温成型

**PACS:** 64. 10. + h, 64. 70. dm

## 1. 引言

聚合物是一种典型的黏弹性材料, 将振动场引入聚合物成型加工过程是一种行之有效的创新, 研究与实践<sup>[1-11]</sup>表明: 振动场的引入能够促进大分子解缠结、降低熔体表面黏度、降低加工温度、节约能耗. 引入振动场后, 聚合物熔体在振动激励的作用下, 作周期性的强迫振动. 振动场对聚合物材料的作用主要表现在两方面: 一是外场激励下的强迫振动改变了聚合物材料的相位角, 进而改变了滞后生热现象; 二是振动场的引入能够促进高分子解缠结, 降低黏度, 提高熔体流动性, 从而降低加工温度. 马连湘, 谢富霞, 何燕等<sup>[12-14]</sup>对轮胎在路面行驶过程中, 由于相位角存在而产生的滞后生热进行了实验研究, 并取得了较好的结果. 许中明, 黄平<sup>[15]</sup>对物体摩擦过程能量耗散进行研究, 分析了 IO 模型的局限性, 提出摩擦微观能量耗散机理的复合振子模型, 指出摩擦过程同时存在整体做低频弹性振动的宏观振子和界面原子受激励产生热振动的微观振

子 (耗散热). 但是, 关于振动场作用下, 聚合物材料黏弹性及其滞后生热机理, 以及振动参数对聚合物塑化过程的影响机理, 目前还未见有公开报道.

本论文目的就是研究振动场作用下聚合物滞后生热机理、以及振动场对聚合物熔融塑化温度的等效转换, 找出振动能转换为聚合物熔融塑化能的方式, 为外场作用下聚合物低温成型方法和设备的研制提供理论依据.

## 2. 数学解析

## 2.1. 滞后生热

众所周知, 聚合物材料是一种典型的黏弹性材料, 在振动场作用下, 其应力与应变均随时间作周期性波动, 且相互之间存在一个相位差, 因此就会造成应力加载曲线与卸载曲线的路径不能重合 (应力-应变曲线). 而加载曲线和卸载曲线所包围的面积即为振动场在一个周期内对聚合物材料所做的功 (滞后生热). 假设振动场是均匀地施加于聚合物

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10472034, 1090351, 10672197), 湖南省自然科学基金 (批准号: 07JJ1001, 09JJ6083), 国家“十一五”科技支撑计划 (批准号: 2007BAE45B03), 湖南省教育厅科技项目 (批准号: 08C278) 和湖南省普通高校产业化培训项目 (批准号: 09CY016) 资助的课题.

† E-mail: guangsheng\_zeng@126.com

材料,且振动波在聚合物材料里面做有阻尼的传递,即聚合物材料在激振源作用下做强迫振动. 设所施加强迫振动源的振动方程为

$$F = F_m \sin pt, \quad (1)$$

其中  $F_m$  为最大激振力,  $p$  为振动频率. 则由力的平衡可得运动微分方程

$$m\ddot{x} + k\dot{x} + c\dot{x} = F_m \sin pt. \quad (2)$$

令  $\omega^2 = \frac{k}{m}, 2n = \frac{c}{m}, h = \frac{F_m}{m}$ , 则求解可得

$$x = Ae^{-nt} \sin(\omega t + \alpha) + x_m \sin(pt - \varphi), \quad (3)$$

$$x_m = \frac{h}{[(\omega^2 - p^2)^2 + 4n^2 p^2]^{1/2}}, \quad (4)$$

$$\tan \varphi = \frac{2np}{\omega^2 - p^2}, \quad (5)$$

其中,  $\omega$  为聚合物熔体的固有频率,  $n$  为阻尼系数,  $\varphi$  为相位角. (3) 式中等式右边第一项为瞬态项, 也叫初始干扰项, 即随着时间的增加, 该项会慢慢趋向于零, 第二项为稳态振动项, 即振动场稳定工作时, 熔体所作出的反应. 所以, 稳定工作时, (3) 式右边第一项可以忽略不计, 即

$$x = x_m \sin(pt - \varphi). \quad (6)$$

则由前面计算可得出振动场作用下聚合物单位时间内单位质量物料所产生滞后生热能量(单位物料的滞后生热功率)

$$\begin{aligned} U &= \frac{p}{2\pi} \int_0^{2\pi} F dx \\ &= \frac{p}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_m x_m p \sin(pt) \cos(pt - \varphi) dt \\ &= \frac{p}{2\pi} \pi F_m x_m \sin \varphi \\ &= \frac{phF_m}{2[(\omega^2 - p^2)^2 + 4n^2 p^2]^{1/2}} \sin \varphi. \end{aligned} \quad (7)$$

研究(7)式可以发现, 滞后生热率是与振动频率、振幅、相位角密切相关的, 而从(5)式可以看出, 相位角是与振动频率和阻尼比相关的, 当振动频率与系统固有频率相同时, 相位角为  $90^\circ$ , 而滞后生热率达到最大值, 即聚合物材料表现为理想的黏性体(无弹性).

## 2.2. 振动参数与聚合物成型温度的等效转换

由前面的研究<sup>[1-11]</sup>可知, 振动场的引入能够促进高分子解缠结、降低表观黏度、改善聚合物熔体的流动性. 而聚合物材料达到塑化成型温度的判断

标准, 就是其流动性能满足成型要求, 即当聚合物材料的表观黏度较低时, 流动阻力较小. 因此, 振动场对聚合物材料塑化成型过程中的影响可以等效于加热升温. 也即聚合物熔体的表观黏度达到一定值后(该值与传统成型温度下的表观黏度相同), 低于该值则可以顺利成型, 否则就达不到成型要求, 所以参考前面研究成果<sup>[8]</sup>有

$$\Delta T = \frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{\eta}{K \dot{\gamma}^{(n-1)}} \right], \quad (8)$$

$$\begin{aligned} K &= K' \beta_0 \left\{ \frac{4n}{[3n + 1 + nM_B \eta_0 \cdot \frac{p}{a} \cos \varphi_1]} \right\}^n \\ &\times \left[ b_1 + b_2 \exp \left( -b_3 \frac{R_0^3}{R_0^3} \bar{\dot{\gamma}}_a \right) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

式中,  $\eta$  聚合物顺利成型时的表观黏度;  $n$  为幂率指数;  $\beta$  为幂律模型的参数;  $\beta_0$  为修正系数;  $K'$  为熔体在毛细管中相当于牛顿流体时的稠度系数;  $M_B$  为毛细管动态流变仪的结构几何参数;  $a$  为毛细管压力降幅值与激振源振动位移幅值比例系数;  $\eta_0$  为毛细管壁面剪切应力与表观壁面剪切速率比值在测量范围内的平均值;  $b_1, b_2, b_3$  为待定系数, 可由实验测量得到;  $R_0$  为毛细管入口处的半径;  $\bar{\dot{\gamma}}_a = \frac{A\omega}{\delta}$  为名义剪切速率的幅值;  $\varphi_1$  为毛细管的瞬时流率与压力降的相位角, 同时由实验可得经验公式可得

$$\cos \varphi_1 = 1 - a_1 \exp(-a_2 \omega), \quad (10)$$

式中  $a_1, a_2$  为待定系数, 由实验确定.

## 2.3. 振动场作用下聚合物塑化速率

由能量守恒定律可知, 振动引起的滞后生热能量应该等于物料塑化成型消耗的能量, 因此由(7)和(8)式可以得出单位时间内聚合物塑化成型质量(成型速率)为

$$\begin{aligned} m &= \frac{\beta p F_m^2}{2\rho c [(\omega^2 - p^2)^2 + 4n^2 p^2]^{1/2} \ln \left[ \frac{\eta}{K \dot{\gamma}^{(n-1)}} \right]} \\ &\times \left[ \frac{2np}{(\omega^2 - p^2 + 2np)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

由(11)式可以看出, 聚合物材料的塑化成型速率与振幅的平方成正比, 而与振动频率成非线性关系. 将(11)式左右两边同时对  $p$  求导数, 同时由极值定理可得出: 当振动频率趋向于聚合物固有频率时, 即  $\omega = p$  时, 塑化速率达到最大值. 所以有

$$m_{\max} = \frac{\beta F_m^2}{4\rho c n \ln\left[\frac{\eta}{K\dot{\gamma}^{(n-1)}}\right]} \quad (12)$$

### 3. 实验研究

#### 3.1. 实验设备

1) 采用自行研制的动态毛细管流变仪, 测量聚合物的动态流变特性(见图1), 公式计算所需要的流变参数均由该设备测量. 该设备在聚合物熔体经毛细管挤出的流动方向上平行叠加一个振动场, 振动频率、振幅、已经振动波形可以任意调节, 从而将周期性的振动力场引入到聚合物熔体挤出的整个过程, 达到测量及研究聚合物熔体在振动力场作用下的动态流变性能的目的, 该装置在振幅和频率为零的情况下也可测量聚合物熔体的稳态流变性能.



图1 聚合物动态毛细管流变仪

2) 采用自行研制的多维振动实验台, 测量纯振动场(无外加热)作用聚合物塑化成型温度和速度(见图2). 如图2所示. 该设备由两个激振油缸和一个行程油缸组成, 行程油缸可以驱使活塞杆上下移动, 并给物料施加一定的压力; 激振油缸由激振源驱动, 激振源给激振油缸提供脉动油压. 这样, 物料就会受到竖直方向和水平方向的振动, 同时, 我们通过压力和温度传感器可以实时采集数据. 另外, 该实验装置中的加热板为中空板, 里面可以通冷却水, 所以样品可以得到急速冷却. 该实验装置中的料筒做绝热处理. 通过该成型装置, 可以研究振动参数与聚合物材料塑化成型速度的关系.

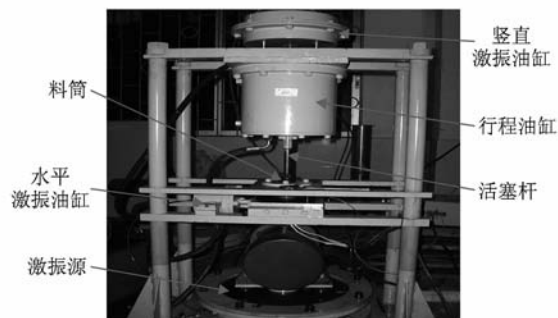


图2 多维振动实验台照片

#### 3.2. 实验材料

实验材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 宜宾五粮液集团, 吹瓶级, 牌号 WP-56152, 特性黏度为  $0.86 \pm 0.02$ . PET 原料用真空烘箱  $110\text{ }^\circ\text{C}$  烘 4 h, 置于干燥器中, 为动态流变试验备用. 材料各流变参数由实验测量所得(见表1).

表1 PET 流变性能参数

$\rho/$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$n$	$K'$	$M_B$	$C/$ ( $\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$ )	$a$	$R_0$	$\beta_0$
1350	0.335	$5.6 \times 10^4$	5.2	1.3	2.3	15	1.52

#### 3.3. 实验方法

首先将加热板加热温度至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 然后在料筒中加入 50 g PET 粒料, 然后行程油缸驱动活塞向下压, 给物料以 10 MPa 的预压, 最后启动振动油缸, 分别使柱塞杆沿竖直方向振动, 控制时间为 10 min, 采集压力和温度信号, 然后急速冷却, 最后取出样品, 贴上标签. 改变振动频率和振幅, 进行下一轮实验. 待实验完成后, 用小刀将样品中的熔融部分切除, 最后称量熔融质量.

### 4. 结果与讨论

由于聚合物熔体的粘弹特性, 表现在剪切应力与剪切应变之间的关系上就是剪切应力与剪切应变之间在相位上的不同步, 即剪切应力与剪切应变之间存在相位差. 对于理想弹性体, 应变与应力同相位; 对于理想黏性体, 应变较应力滞后  $90^\circ$ ; 对于稳定状态下的聚合物熔体来说, 其相位角应该位于  $0-90^\circ$  之间, 一般不超过  $30^\circ$ , 通过研究(5)式可以发现, 引入振动场后, 聚合物熔体的相位角将会发

生很大的变化,当振动频率趋向于材料的固有频率时,即  $\omega = p$  时,相位角趋向于  $90^\circ$ ,材料表现为理想的黏性体,无弹性行为,这样滞后生热效率就会大大增加,有利于材料的塑化成型.同时,振动场的引入可以降低聚物流体流动阻力,使其能够在较低的温度下塑化成型,因此导致聚合物成型能耗显著降低、成型速率将会明显提高.

图3为振动频率为6 Hz,最大激振力为3 MPa(振幅)时,PET动态挤出过程中剪切应力与应变的关系曲线图,从图中可以看出,在毛细管动态挤出时,剪切应变滞后剪切应力一定的相位角,其值在  $\pi/6$  左右,说明低频情况下,PET熔体的动态流变性能既有黏性成分,也具有一定的弹性成分.

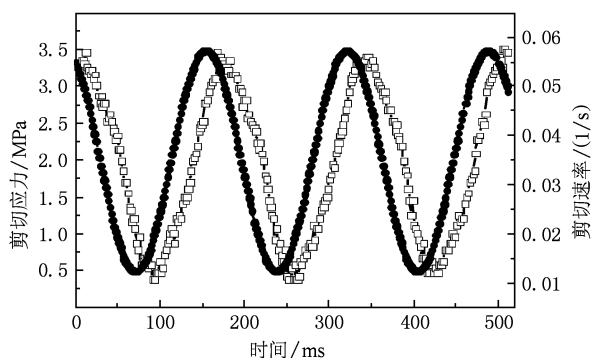
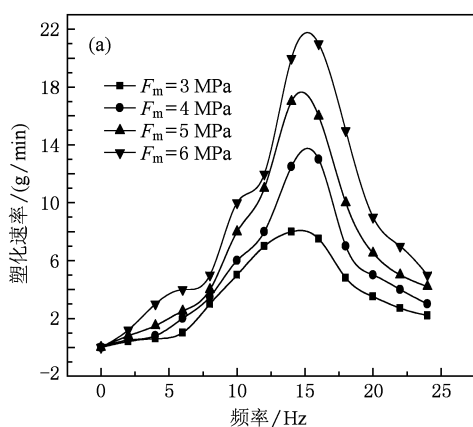


图3 PET动态挤出过程中剪切应力与剪切应变的相位差(剪切速率为  $600 \text{ s}^{-1}$ ,振动频率为6 Hz,振幅为3 MPa)



将 PET 材料的基本参数(由实验得出)代入(11)式进行计算,结合实验结果可得到图4(a),(b)所示曲线图.图4(a),(b)分别为实验和理论得出的PET塑化成型速率与振动参数的关系曲线图,从图中可以看出,PET塑化成型速率随着振幅(最大激振力)的增加而增加,而随着振动频率的增加,呈先增加后减小的趋势,当激振频率接近材料固有频率时,塑化速率达到最大值.如图4(a)所示,振幅为3 MPa时,当振动频率为10 Hz时,塑化速率大约为4 g/min,而振动频率约为15 Hz时,塑化速度大约为7 g/min,提高了约75%;当频率为10 Hz保持不变,振幅为3 MPa时的塑化速率约为4 g/min,而振幅为6 MPa时的塑化速率约为10 g/min,提高了1.25倍.对比图4(a),(b),可以看出,实验和理论计算结果虽然符合得非常好,但是在各振动频率和振幅下所对应的塑化速率值存在一些差别,如实验得出的熔融速率最大值为22 g/min,而理论计算所得出的最大值为27 g/min.其中的原因可能是理论模型在进行推导的过程中进行了一些简化,特别是(8)式和(9)式还需要进一步的完善,同时由于操作的原因,实验过程中会存在一定的人为误差,特别是熔融质量的计量目前还是靠手工进行取样称取,所以下一步也需要从实验方法和实验手段上进行完善,但是其总体变化趋势是一致的,这证明了前面理论推导的正确性和可靠性.

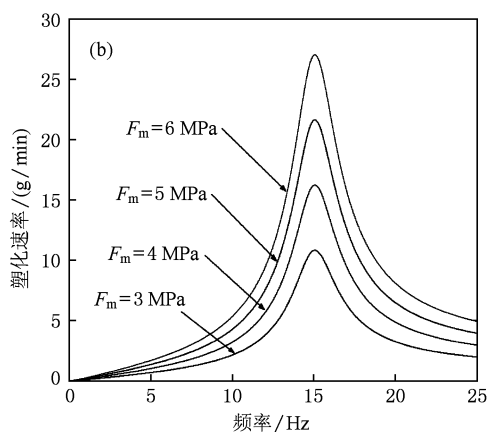


图4 实验和理论计算得出PET塑化成型速率与振动参数的关系曲线图 (a)实验结果;(b)理论计算值

## 5. 结 论

通过深入研究振动参数与聚合物滞后生热、塑化速率之间关系的研究,得出了振动场作用下聚合

物塑化成型速率的关系表达式,最后以PET为实验对象,以多维振动实验台为实验手段,研究了振动参数对PET塑化速率的影响,实验结果与理论计算值符合得很好,并得出结论:

1. 塑化速率随振动频率的增加呈先增加后减

小的趋势,当激振频率等于材料固有频率时,塑化速率达到最大值.实验和理论研究一致得出 PET 材料在振动频率为 15 Hz 时,其塑化速率达到最大值,当振幅为 6 MPa 时,约为 22 g/min,为相同振幅下,频率为 10 Hz 时的 1.75 倍.

2. 塑化速率随着振幅的增加而急速增加,但是

振幅增加越大,则对设备要求就非常高,因此由于实际条件的限制,振幅不可能无限增加.

3. 在材料的固有频率附近,适当增加激振振幅,能够极大地提高聚合物成型速率,降低加工能耗.

本研究成果将会为聚合物低能耗、快速成型方法和设备的研制提供可靠的理论基础.

- [1] Qu J P, Zeng G S 2006 *Journal of Chemical Industry and Engineering* **57** 414 (in Chinese) [ 瞿金平、曾广胜 2006 化工学报 **57** 414 ]
- [2] Zeng G S, Qu J P 2006 *Journal of Chemical Industry and Engineering* **57** 424 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平 2006 化工学报 **57** 424 ]
- [3] Zeng G S, Qu J P 2006 *Chinese Journal of Materials Research* **20** 59 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平 2006 材料研究学报 **20** 59 ]
- [4] Zeng G S, Qu J P 2005 *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)* **33** 14 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平 2005 华南理工大学学报 **33** 14 ]
- [5] Qu J P 2005 *Theory and Technic of Polymer Dynamic Plastication Process* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 瞿金平 2005 聚合物动态塑化成型加工理论与技术(北京:科学出版社) ]
- [6] Qu J P, Zeng G S 2006 *Journal of Applied Polymer Science* **100** 3860
- [7] Zeng G S, Qu J P 2007 *Journal of Applied Polymer Science* **104** 2504
- [8] Zeng G S, Qu J P 2007 *Journal of Applied Polymer Science* **106** 1152
- [9] Zeng G S, Qu J P 2008 *Materials Science and Technology* **16** 235 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平 2008 材料科学与工艺 **16** 235 ]
- [10] Zeng G S, Qu J P, He H Z, Jin G 2007 *Journal of Chemical Industry and Engineering* **58** 3158 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平、何和智、晋刚 2007 化工学报 **58** 3158 ]
- [11] Zeng G S, Qu J P, He H Z, Jin G 2007 *Journal of Chemical Industry and Engineering* **58** 3164 (in Chinese) [ 曾广胜、瞿金平、何和智、晋刚 2007 化工学报 **58** 3164 ]
- [12] Ma LX, Zhang F L, Cui Q, He Y, Zhang P 2005 *China Elastomerics* **15** 44 (in Chinese) [ 马连湘、张方良、崔琪、何燕、张萍 2005 弹性体 **15** 44 ]
- [13] Xie F X, Xin Q Y, Gu R M 2007 *China Synthetic Rubber Industry* **30** 306 (in Chinese) [ 谢富霞、辛泉友、顾润民 2007 合成橡胶工业 **30** 306 ]
- [14] He Y, Ma L X, Huang S Y 2007 *Tyre Industry* **27** 451 (in Chinese) [ 何燕、马连湘、黄素逸 2007 轮胎工业 **27** 451 ]
- [15] Xu Z M, Huang P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2427 [ 许中明、黄平 2006 物理学报 **55** 2427 ]

## Hysteresis thermogenous process of polymer material under vibrational force field\*

Zeng Guang-Sheng<sup>1)2)3)†</sup> Qu Jin-Ping<sup>2)3)</sup> Liu Yue-Jun<sup>1)</sup> Xu Chao<sup>1)</sup> Xu Cheng<sup>1)</sup>

1) (*Key Laboratory of New Materials and Technology for Package, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China*)

2) (*National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, Guangzhou 510640, China*)

3) (*The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 22 December 2009; revised manuscript received 22 February 2010)

### Abstract

A thorough analysis of the mechanism of vibrational force field on polymer processing was carried out to investigate the effect of vibration parameters on polymer viscoelasticity and plastic forming processing. The relationship between phase angle and lagging heat generation rate as well as the expression of polymer plasticizing rate under vibrational force field was obtained. To verify the theory, PET was adopted for example calculation and in experiments with dynamic capillary rheometer and multi-dimensional vibration induced plastic forming equipment. The result from calculation agrees well with that from experiment. Besides, it can be concluded that the plasticizing rate of PET increases at first and decreases afterwards with increasing vibration frequency. It reaches the peak at vibration frequency equivalent to the natural frequency of PET of about 15 Hz. The value remains at 22 g/min with the natural vibration frequency when the vibration amplitude is 6 MPa, being 1.75 fold that with vibration frequency of 10 Hz. Therefore, the plasticizing rate of polymer can be significantly improved by increasing the vibration amplitude. The exploration in this paper supplies reliable theoretical reference for novel polymer low temperature moulding technique and equipments.

**Keywords:** vibration force field, hysteresis thermogenous, phase angle, low temperature processing

**PACS:** 64.10.+h, 64.70.dm

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10472034, 10590351, 10672197), the Natural Science Foundation of Hunan Province (Grant Nos. 07JJ1001, 09JJ6083), the Nation Technology Support Program of China during the 11th Five-Year Plan Period (Grant No. 2007BAE45B03), the Grant from the Department of Education of Hunan Province (Grant No. 08C278) and the Foundation of Hunan Higher Education Institutions of China (Grant No. 09CY016).

† E-mail: guangsheng\_zeng@126.com