

文章编号: 2095—0411 (2013) 03 - 0080 - 04

# 聚二甲基硅氧烷熔体的黏度曲线研究<sup>\*</sup>

廖华勇, 陶国良

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 用旋转流变仪测试了一种聚二甲基硅氧烷熔体的黏度曲线, 稳态剪切和小振幅剪切实验数据符合 Cox-Merz 规则。应用几种黏度模型: 幂律模型、Carreau 模型、Cross 模型、Vinogradov-Malkin 以及 Brieldis-Faitelson 模型对 PDMS 的黏度数据进行了回归分析, 针对回归过程中出现负或零回归值和拟合曲线偏离实验曲线的问题提出了一种参数大小调节方法, 即对模型中参数大小进行调节, 达到各个参数数值大小相近, 使得黏度模型能够较好地拟合实验数据。

**关键词:** 黏度; 模型; 流变学; 聚二甲基硅氧烷; 松弛时间

**中图分类号:** O 373

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 2095—0411. 2013. 03. 020

## Study of Viscosity Curves of a Polydimethylsiloxane Melts

LIAO Hua-yong, TAO Guo-liang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** By using rotary rheometer, the viscosity curve of polydimethylsiloxane (PDMS) melt is measured. The steady shear and the small-amplitude shear accord with Cox-Merz. The viscosity of PDMS is analyzed by power law model, Carreau model, Cross model, Vinogradov-Malkin model, and Brieldis-Faitelson model. Aimed at negative or zero regression value during regression process and the fitted curve deviated from experimental curve, a parameter adjustment method is suggested, which adjusts parameters in model to reach similar parameter values and enables the viscosity model fit the experimental data better.

**Key words:** viscosity; model; rheology; polydimethylsiloxane; relaxation time

在聚合物材料科学与工程中, 黏度是聚合物材料的重要参数, 影响因素有温度、压力、浓度、转速等, 必须严格控制<sup>[1]</sup>。黏度曲线可以黏度函数描述, 为了正确地描述黏度曲线, 人们提出了各种黏度模型, 可分为唯象性物理模型和分子模型。黏度模型已经成功用于一些商业软件, 如 Moldflow 和 FLUENT 等。刘琼<sup>[2]</sup>等研究表明, 在注塑成型不同阶段可选用适宜的黏性模型。麻向军<sup>[3]</sup>研究表明, 对于注塑成型中熔体黏度模型需要考虑压力的

影响。欧阳春发<sup>[4]</sup>等采用 Carreau 两段黏度模型对 SBS/高岭土改性沥青动态流变行为进行了模拟, 在低频区模拟曲线与实验曲线基本重合。苟刚<sup>[5]</sup>等利用 Cross-WLF 黏度模型对基于注塑机的聚合物流变特性进行了在线测试。在本文中, 对一种中等分散性的商用聚合物聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 采用了各种常用的黏度模型进行了回归分析, 针对回归过程中出现的负值或零等问题, 采取了措施, 修正了回归方法, 得出了有意义的结果。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2012 - 09 - 09

基金项目: 常州大学青年教师科研基金项目 (ZMF07020038)

作者简介: 廖华勇 (1975—), 男, 湖北宜城人, 博士, 讲师。

## 1 实验条件

实验用的聚合物熔体为聚二甲基硅氧烷 (PDMS 101), 由吉林吉慧工贸有限公司生产。PDMS 是硅橡胶生胶, 无色透明。用 GPC 方法测得的相对分子质量  $\overline{M}_n = 4.9 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_w = 7.3 \times 10^5$ , 因而  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.5$ 。实验仪器为英国马尔文公司制造的旋转流变仪 Gemini 200, 平行板夹具为不锈钢圆平板, 直径为 25mm, 两板间距为 1.0mm。实验温度为 40℃。实验是等温进行的, 样品内温度波动不超过  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。实验开始前, 将样品在预定温度下预热 5~10min, 以消除热和应变历史。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PDMS 的黏度曲线

稳态剪切粘度曲线和小振幅震荡剪切复数粘度曲线如图 1 所示, 测试温度均为 40℃。稳态剪切速率范围为  $0.001 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ , 动态剪切角频率范围为  $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ 。两段曲线在较低剪切速率下叠加在一起, 表明稳态剪切粘度与动态剪切结果在低剪切速率/角频率下符合 Cox-Merz 规则<sup>[6]</sup>:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_a(\dot{\gamma}) \quad |\dot{\gamma} = \omega \quad (1)$$

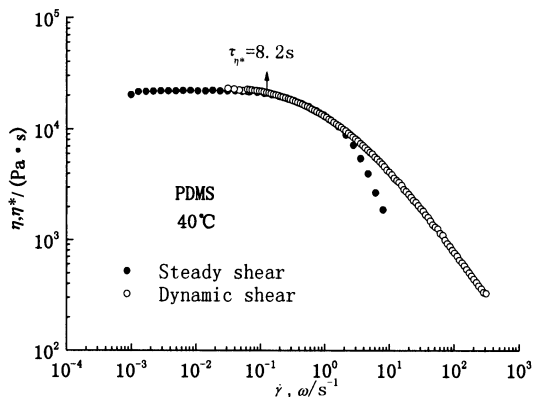


图 1 PDMS 在 40℃ 时稳态剪切粘度—剪切速率曲线和动态复数黏度—角频率曲线

Fig. 1 The steady shear viscosity & shearing rate curve and the dynamic viscosity & angular frequency curve of PDMS under 40℃

稳态黏度在剪切速率  $> 2 \text{ s}^{-1}$  后偏离动态复数黏度, 这是由于旋转流变仪在较高剪切速率下发生了流动不稳定性, 故应该以动态黏度为准。将有效的两段黏度曲线合并, 得到光滑过渡的曲线, 如图 1 所示。由图 1 可见, 剪切速率在低于临界值  $\dot{\gamma}_c = 0.12 \text{ s}^{-1}$  时流动曲线为零剪切粘度平台, 零剪切粘

度  $\eta_0 = 21\,880 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。剪切速率在约为  $0.12 \text{ s}^{-1}$  时开始发生剪切变稀, 此时对应的松弛时间为  $\lambda = 1/\dot{\gamma}_c = 8.2 \text{ s}$ 。根据相关研究, 可将  $\dot{\gamma}_c = 0.12 \text{ s}^{-1}$  看作管道模型中的爬行时间  $\tau_d$ 。

### 2.2 应用黏度模型回归分析 PDMS 黏度曲线

幂律方程是描述聚合物材料流动行为的一种常用的经验方程, 其形式<sup>[6]</sup>为:

$$\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

式中  $K$  和  $n$  为材料常数。对于假塑性流体, 非牛顿指数  $n < 1$ 。用幂律方程 (2) 对 PDMS 的黏度曲线进行非线性回归, 使用数学工具 MATLAB 软件进行编程, 其中主要用到 “lsqcurvefit” 命令。运行程序得到回归值  $K = 24\,202.6$  和  $n = 0.257\,2$ 。如图 2 所示, 在剪切变稀区幂律方程能较好地拟合黏度曲线。剪切速率越向减小的方向移动, 则幂律方程拟合值越偏离黏度曲线。

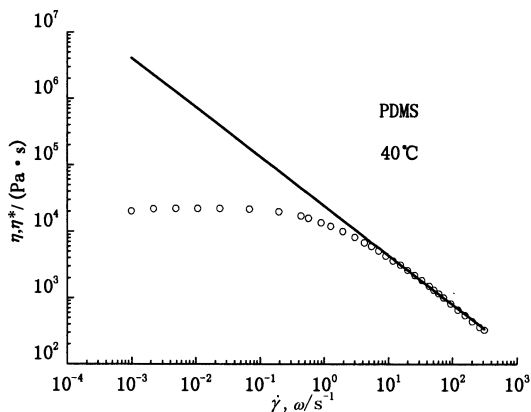


图 2 用幂律模型拟合黏度曲线

Fig. 2 The viscosity curve fitted by power law model

Carreau 模型<sup>[6]</sup>也是一种常用的黏度模型, 带有 3 个参数, 模型为:

$$\eta_a = \frac{a}{(1 + b \cdot \dot{\gamma})^c} \quad (3)$$

式中  $a$ ,  $b$  和  $c$  为参数。当剪切速率  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , 表观黏度  $\eta_a = \eta_0 = a$ , 剪切速率  $\dot{\gamma} \gg 1/b$  时,  $\eta_a = a(b\dot{\gamma})^{-c}$ , 相当于幂律模型。用 Carreau 模型对 PDMS 的黏度数据进行回归分析。若直接用式 (3) 进行回归分析, 赋初值  $a_0 = 20\,000$ ,  $b_0 = 0.3$ ,  $c_0 = 0.4$ , 回归后得到  $a = 21\,846$ ,  $b = 1$ ,  $c = 1$ , 则式 (3) 变为:

$$\eta_a = \frac{21\,846}{1 + \dot{\gamma}} \quad (4)$$

其表示的拟合曲线如图 3 所示。可见拟合曲线在剪切变稀区与实验数据偏差较大。经过分析后认为,

不是 Carreau 模型本身有问题, 而是在回归分析过程中, 由于参数  $a$  较大, 而  $b$  和  $c$  较小, 3 参数间数值差异较大, MATLAB 软件难以同时保证 3 个参数  $a$ ,  $b$  和  $c$  的精度。为了获得准确合理的回归值, 有必要使得 3 个参数的回归值大小相当。比如方程 (3) 中参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的初值分别为  $a_0 = 20\,000$ ,  $b_0 = 0.3$ ,  $c_0 = 0.4$ , 那么可以在式 (3) 中预先用 10 000 乘以  $a$ , 即用下式代替式 (3):

$$\eta_a = \frac{10\,000a}{(1+b\dot{\gamma})^c} \tag{5}$$

在回归分析时赋初值  $a_0 = 2$ ,  $b_0 = 0.3$ ,  $c_0 = 0.4$ , 这样式 (5) 中参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  回归值大小相当, 有利于提高精度。回归后得到的参数值为  $a = 2.184\,8$ ,  $b = 1.018\,3$ ,  $c = 0.701\,7$ 。式 (5) 化简为:

$$\eta_a = \frac{21\,848}{(1+1.018\,3\dot{\gamma})^{0.701\,7}} \tag{6}$$

式 (5) 拟合效果如图 3 所示, 可见拟合效果较好, 而且对 Carreau 模型并没有实质改变。表明本文采用的方法有效。

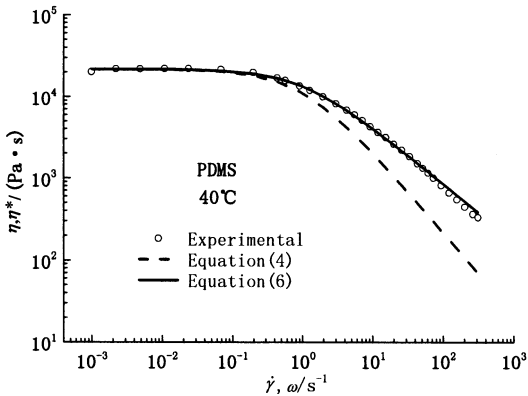


图 3 用 Carreau 模型拟合黏度曲线

Fig. 3 The viscosity curve fitted by Carreau model

Cross 模型<sup>[7]</sup>是 4 参数黏度方程, 其形式为:

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + K\dot{\gamma}^m} \tag{7}$$

其中  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  和  $m$  分别为材料参数。当剪切速率  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ,  $\eta_a = \eta_0$ , 为零剪切粘度, 当剪切速率  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ,  $\eta_a \rightarrow \eta_\infty$ , 为剪切速率无穷大时的牛顿黏度。直接用式 (7) 拟合, 4 个参数  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  和  $m$  的初值分别为 10, 20 000, 0.5, 0.5, 回归得到  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  和  $m$  分别为  $1 \times 10^4 \times (0.003\,9, 2.018\,4, 0.000\,0, 0.000\,1)$ , 这样得到的拟合方程为  $\eta_a = 20\,184$ , 显然该方程无法拟合实验曲线的剪切变稀区。按照式 (5) 的处理方法, 同样可得

到修正的 Cross 模型为:

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{10\,000\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K\dot{\gamma}^m} \tag{8}$$

赋初值  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  和  $m$  分别为 10, 2, 0.5, 0.5, 回归得到  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  和  $m$  分别为 33.700 3, 2.198 1, 0.636 3 和 0.856 4, 式 (8) 简化为:

$$\eta_a = 33.700\,3 + \frac{21\,947.299\,7}{1 + 0.636\,3\dot{\gamma}^{0.856\,4}} \tag{9}$$

拟合效果如图 4 所示, 可见式 (9) 能较好地拟合实验数据。

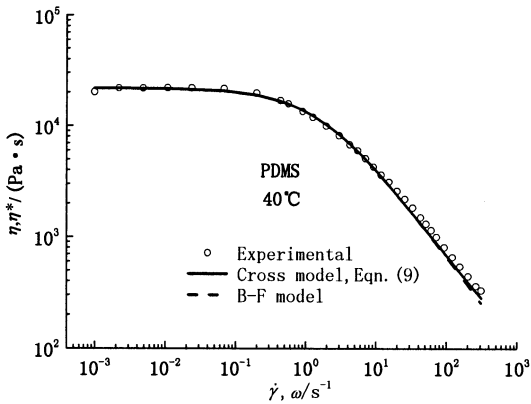


图 4 分别用 Cross 模型和 B-F 模型拟合黏度曲线

Fig. 4 The viscosity curve fitted by Carreau model and Brieldis-Faitelson model, respectively

聚合物熔体如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等的黏度曲线可以用 Vinogradov-Malkin (简化为 V-M) 方程描述<sup>[6]</sup>:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + A_1 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^\alpha + A_2 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{2\alpha}} \tag{10}$$

式中  $\eta_0$  为零剪切粘度,  $A_1$ 、 $A_2$  为普适常数,  $\alpha$  为普适幂律指数。文献 [6] 指出,  $A_1$  和  $A_2$  分别为  $1.386 \times 10^{-2}$  和  $1.462 \times 10^{-3}$ 。如果黏度和剪切速率的量纲分别为  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  和  $\text{s}^{-1}$ , 幂律指数为  $\alpha = 0.355$ 。将  $\eta_0 = 21\,880 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  代入式 (10), 则得:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{21\,880}{1 + 0.013\,86 \times (21\,880\dot{\gamma})^{0.355} + 0.001\,462 \times (21\,880\dot{\gamma})^{0.71}} \tag{11}$$

用式 (11) 表示的曲线与实验数据偏差较大, 如图 5 所示。为了获得准确的拟合结果, 将式 (10) 中的各参数  $\eta_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$  和  $\alpha$  作为自由变量, 赋初值分别为 20 000, 0.1, 0.01, 0.6, 得到回归值  $1 \times 10^4 \times (2.000\,0, 0.000\,0, -0.000\,0, 0.000\,1)$ , 显然负值没有物理意义, 表明回归分析有问题。

采用与前面相同的方法, 将式 (10) 改为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{20\,000\eta_0}{1 + A_1 \cdot (\eta_0\dot{\gamma})^\alpha + A_2 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{2\alpha}} \quad (12)$$

注意式 (12) 中分子  $\eta_0$  相对于式 (10) 减小了 20 000 倍, 但在分母中未将  $\eta_0$  之前乘以 20 000, 这样做实际上是起到了放大  $A_1$ 、 $A_2$  的作用。赋  $\eta_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $\alpha$  的初值分别为 1.0, 0.1, 0.01, 0.6, 得到回归值分别为 1.097 6, 0.583 6, -0.001 9, 0.870 4, 发现  $A_2$  值为负值, 这仍然没有意义。分析原因, 可能是  $\eta_0$  相对于  $A_2$  仍然较大, 需要继续减小  $\eta_0$ , 将式 (12) 修改为下式:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{200\,000\eta_0}{(1 + A_1 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^\alpha + A_2 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{2\alpha}} \quad (13)$$

赋初值  $\eta_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $\alpha$  的初值分别为 0.1, 0.1, 0.01, 0.6, 得到回归值分别为 0.111 9, 0.971 8, 3.208 0, 0.515 5, 没有出现负值或零, 式 (13) 简化为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{200\,000 \times 0.111\,9}{1 + 0.971\,8 \times (0.111\,9\dot{\gamma})^{0.515\,5} + 3.208 \times (0.111\,9\dot{\gamma})^{2 \times 0.515\,5}} \quad (14)$$

回归曲线 (14) 如图 5 所示, 拟合效果相对式 (11) 提高较多。当在剪切速率大于  $20\text{s}^{-1}$  以后, 拟合曲线与实验数据的偏差逐渐增大。比较图 3、图 4 和图 5, 发现 V-M 方程拟合效果不及 Carreau 模型和 Cross 模型。

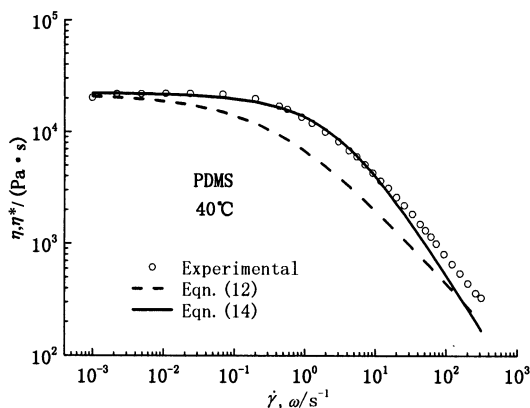


图 5 用 Vinogradov-Malkin 模型拟合黏度曲线

Fig. 5 The viscosity curve fitted by Vinogradov-Malkin model

当然, 其他黏度模型也能较好地拟合实验数据, 如 Brieldis-Faitelson (简称 B-F) 模型<sup>[8]</sup>:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^n} \quad (15)$$

其中  $\eta_0$  是零剪切粘度,  $\lambda$  是松弛时间,  $n$  是幂律

指数。为了提高回归精度, 可先将式 (15) 改写为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{20\,000\eta_0}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (16)$$

赋初值  $\eta_0$ 、 $\lambda$ 、 $n$  分别为 1, 0.3, 0.4, 回归得到  $\eta_0$ 、 $\lambda$ 、 $n$  分别为 1.099 2, 0.586 7, 0.853 5。式 (16) 简化为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{21\,984}{1 + (0.586\,7 \cdot \dot{\gamma})^{0.853\,5}} \quad (17)$$

拟合结果如图 4 所示, 可见拟合效果较好。根据文献 [9], 爬行时间  $\tau_d$  与 Rouse 时间  $\tau_R$  之间的关系为:

$$\tau_d / \tau_R = M / M_e \quad (18)$$

式中  $M_e$  和  $M$  分别为缠结相对分子质量和相对分子质量。对于 PDMS,  $M_e$  约为 35 200,  $M$  取  $\overline{M}_w = 7.3 \times 10^5$ , 如前所述取  $\tau_d$  为 8.2 s, 则  $\tau_R$  为 0.4 s, 式 (17) 中的松弛时间回归值  $\lambda = 0.586\,7\text{s}$  与之接近, 表明本文提出的曲线拟合方法是有效的。

### 3 结 论

PDMS 的稳态剪切粘度与动态剪切复数黏度在低剪切速率/角频率下符合 Cox-Merz 规则。幂律方程能拟合 PDMS 剪切变稀区的实验数据。Carreau 模型和 Cross 模型以及 Brieldis-Faitelson 模型均能较好地拟合 PDMS 的黏度曲线, Vinogradov-Malkin 在拟合 PDMS 黏度曲线时需要将 4 个参数作为自由参数。这些模型在回归过程中均需要考虑各个参数相互间的大小关系, 可采用放大或缩小参数的方法调节模型参数大小, 避免出现负值或零, 提高回归精度。

### 参考文献:

- [1] 缪国斌, 田华, 谢林生. 双转子连续混炼机混炼段的剪切应力 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2011, 23 (4): 32 - 36.
- [2] 刘琼, 王火生, 陈鼎宁. 注塑成型充填阶段模拟中的黏度模型比较 [J]. 机电技术, 2010 (增刊 D): 38 - 42.
- [3] 麻向军. 考虑压力对黏度影响的注塑填充过程数值模拟 [J]. 模具技术, 2010 (1): 11 - 13, 39.
- [4] 欧阳春发, 贾润萍, 王霞. Carreau 两段黏度模型应用于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物/高岭土改性沥青的研究 [J]. 合成橡胶工业, 2008, 31 (6): 455 - 459.
- [5] 苟刚, 谢鹏程, 丁玉梅, 等. 基于注塑机的聚合物流变特性在线测试 [J]. 塑料, 2010, 39 (4): 1 - 3, 114.
- [6] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 38 - 42, 70.

- [7] Cross M M. Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic system [J]. Journal of Colloid Science, 1965, 20 (5): 417 - 437.
- [8] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers [M]. New York: Wiley & Sons, 1970.
- [9] Larson R G. The structure and rheology of complex fluids [M]. New York: Oxford University Press, 1999.