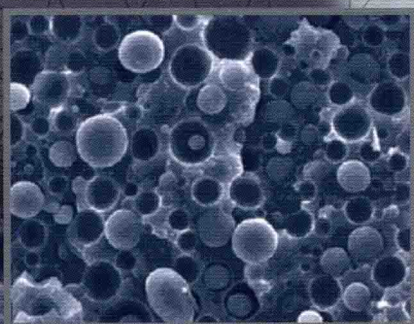
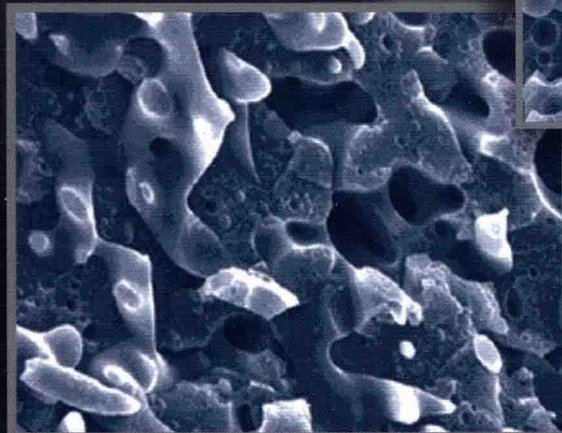


孙正显 编著
焦书科 审

聚烯烃之 填充母料

**The Concentrates of
Fillers for The Polyolefins**



化学工业出版社

孙正显 编著
焦书科 审

聚烯烃之 填充母料

**The Concentrates of
Fillers for The Polyolefins**



化学工业出版社

· 北京 ·

本书内容在将理论与实践相结合的同时,着力突出实践性和可操作性。内容陈述深入浅出,并对容易模糊的概念给出量化计算示例,以期拓宽其可读性。

本书共分7章。第1章概述聚烯烃品种、填料品种及其物性,填充母料体系的共混,流体的黏度与流动类型。第2章讲述填充母料技术所涉及的基本原理和概念。其中包括流变学基础知识、各种物料之间的相容性概念。第3章介绍填充剂粉体的加工技术及其工艺原理、粉体表象参数的表达及其测定方法。第4章介绍填充剂表面改性及改性助剂的选择原则,填料的堆积因子、极限添加量,以及填料分散度的测评。第5章介绍填充母料生产工艺、配方设计、装备参数的确定、工艺过程及其相应实例。第6章讲述填充母料在塑料制品中的应用。第7章扼要介绍填充塑料的力学性能和介电性能的检测方法。

本书适合于填充母料企业的科技人员阅读参考;也适合于塑料加工企业应用填充母料的科技人员阅读参考;还可作为大专院校高分子材料加工专业学生的课外参考读物。

填充母料

图书在版编目(CIP)数据

聚烯烃之填充母料/孙正显编著. —北京:化学工业出版社, 2016.4

ISBN 978-7-122-26401-5

I. ①聚… II. ①孙… III. ①聚烯烃-填充剂 IV. ①TQ325.104

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第040494号

责任编辑:王婧 杨菁
责任校对:吴静

文字编辑:王琪
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张7¼ 字数171千字 2016年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究



聚烯烃填充母料的商品化起步于 20 世纪 80 年代。填充母料技术的发展经历了由初期的简单生产工艺，到后来工艺与装备不断完善的过程。作为一门新兴产业，商品化初期由于经济效益和社会效益显著，受到市场普遍欢迎，当时开发者对其生产技术是严格保密的。80 年代初期，美国桥克（Thiokol）公司下属的西南塑料欧洲公司开发的 CC88 填充母料（即以聚乙烯为载体树脂、碳酸钙为填充剂的聚烯烃填充母料），刚投产时是作为专利产品推向市场的，并对外宣称：一不卖专利，二不卖技术，只卖产品，还可代客户来料加工。这表明当时桥克公司的母料专利尚处于保密期。

国内填充母料的商品化与国外基本是同步的。尽管初期的生产工艺和产品质量都还处于较低水平，但作为一门产业，毕竟建立了自有的生产技术，也开拓了自己的市场，并为后来的发展奠定了基础。开发初期的先导产品无规聚丙烯（APP）母料，是由 APP 和碳酸钙二元组分构成，经双辊塑炼机混炼、压片、冷切粒方法生产的。APP 母料的商品化，对推动我国填充母料产业的发展，起到了引导和示范的重要作用。

随着科学与技术的进步，填充母料的总体技术水准有了较大提高。工艺过程和装备配置日趋合理，配方组成日益优化，生产规模日渐扩大，以聚烯烃树脂为载体的多元组分填充母料相继投产，技术上出现了不断更新换代的活跃局面。

20 世纪 90 年代随着国内同向双螺杆挤出机的研发成功，从装备方面为填充母料的技术进步创造了条件。双螺杆挤出机的应用，不仅提高了生产效率，而且也显著改善了母料质量的稳定性和填充剂的分散度。

20 多年来，由于广大科技人员的辛勤劳动，我国的填充母料产业在技术水准、生产规模、产品质量和母料品种等方面都取得了可喜的进步。母料品种由初期的单一聚烯烃（如 LDPE、LLDPE、HDPE、PP）母料，扩展到 ABS、PS、AS 等母料品种。近年来，又出现了一些功能性填充母料新品种，如吸水母料（也称消泡母料）、透明母料、阻燃母料、防老化母料等。

当下，已商品化的填充母料品种，基本上已能满足相关塑料制品的应用，并能适应多种塑料加工工艺，如挤塑、吹塑、注塑、涂覆等。

综观我国的填充母料产业现状，各生产企业无论是在生产工艺、装备配置、生产规模 and 产品质量，还是在能量消耗、母料品种等方面，依然存在参差不齐的状况。有的企业的技术水平仍然较低，其产品的市场竞争力和经营状况都还不尽如人意。这些企业若能对其生产工艺进行适当调整或创新，将有助于其争得市场份额和提高经营效益。

填充母料的广泛应用不仅会给塑料加工企业增加经营效益，同时还具有显著的社会效益，一是可节省树脂的用量，减少石油、天然气一次性资源的消耗

速度，二是还能降低环境污染。大力发展填充母料产业，是利国利民的战略之举。随着合成树脂工业和塑料加工工业的持续发展和全社会节能、环保意识的增强，填充母料产业在国民经济中的重要地位，将会越发受到人们的关注和重视。填充母料产业必将经久不衰且持续稳定地发展。

笔者在长期的填充母料技术开发和生产实践服务过程中，接触到众多填充母料生产企业的科技人员和技术工人，他们迫切希望能得到一套有关填充母料生产技术方面的参考资料，以便指导生产实践和市场营销。出于一种责任感，笔者编写了这本《聚烯烃之填充母料》。旨在为从事填充母料生产和应用开发的相关人员提供参考，以启迪技术创新思路，引发创造气氛，促进填充母料产业的技术进步。

本书在将理论与实践相结合的同时，着力突出实践性和可操作性。同时，也将笔者长期积累的实践经验和见解一并陈述，以期进一步推进填充母料生产技术。

填充母料技术所涉及的内容是多学科性的，所涵盖的内容量大面广。虽然笔者尽了最大努力，但是由于学术水平和实践经验有限，在内容选取和编排方面可能会存在拾砖丢玉或疏漏偏颇之处，某些论述和概念也可能存在不妥之处，敬请读者批评指正。

本书初稿承蒙焦书科先生通审全稿，并提出了许多宝贵意见和建议，使初稿内容得以充实和提高。周亨近教授、李祥君教授、李焕文教授、隋绍德高级工程师审阅了初稿部分章节，笔者在此一并向他们表示深切谢意。

编著者

2015 年 12 月于北京

第1章 聚烯烃填充母料体系概述	1
1.1 聚烯烃树脂品种及其主要物性	1
1.1.1 聚乙烯	2
1.1.2 聚丙烯	2
1.1.3 聚1-丁烯	2
1.1.4 乙烯-丙烯共聚物	2
1.1.5 聚苯乙烯	3
1.2 填充剂(或称填料)及其主要物性	3
1.3 聚烯烃填充母料体系的共混	4
1.4 流体的黏度及其流动类型、黏度的温度系数	4
1.4.1 流体的黏度及其流动类型	4
1.4.2 黏度的温度系数	4
第2章 填充母料技术所涉及的基本原理和概念	6
2.1 牛顿流体黏度与流变概念	6
2.1.1 牛顿流体在细管模型中的黏性流动	9
2.1.2 牛顿流体在内外圆筒环隙中的旋转流动	13
2.1.3 牛顿流体在内外圆筒环隙中的轴向流动	15
2.2 非牛顿流体的流动类型与经验公式	18
2.2.1 假塑性流体的经验式	20
2.2.2 塑性流体和准塑性流体的经验式	20
2.3 非牛顿流体在细管中的流动	22
2.3.1 宾汉流体在细管中的流动	23
2.3.2 假塑性流体在细管中的流动	24
2.3.3 准塑性流体在细管中的流动	25
2.4 特性黏度(或称特性黏数)与黏均分子量	28
2.4.1 实验数据作图法	30
2.4.2 联立方程组求解法	30
2.5 化合物之间的相容性概念	32
2.5.1 相容(溶)性概念及其演绎	33
2.5.2 Hildebrand 相近法则	33
2.5.3 Hansen 三分量溶度参数相近法则	35
2.5.4 极性相近法则	38
2.5.5 介电常数相近法则	40

2.6 聚合物共混物的相容性判断	41
2.6.1 玻璃化温度法	41
2.6.2 浊度法	41
2.6.3 黏度法	42
2.7 填充母料共混体系的相容性判断	43

第3章 填充剂粉体的加工及相关参数 44

3.1 机械粉碎法生产碳酸钙粉体	44
3.1.1 机械粉碎设备	44
3.1.2 分析机的分级原理	45
3.2 化学合成法(又称沉淀法)生产碳酸钙粉体	48
3.3 填充剂粉体的物性及表象参数	50
3.3.1 填充剂的物性	50
3.3.2 填充剂的表象参数	51
3.3.3 粉体粒径的测定方法	54
3.3.4 填充剂的堆积因子	57
3.3.5 填充剂的表面性质	57
3.3.6 填充剂的化学稳定性	57

第4章 填充剂表面改性处理 58

4.1 填充剂表面改性	58
4.2 填充剂的分散	63
4.3 填充母料体系的润滑	65
4.4 填充剂的理论极限添加量	66
4.4.1 正六面体堆积	66
4.4.2 正四面体堆积	67
4.5 填充母料中填充剂的分散度检测	68
4.5.1 吹塑薄膜法	68
4.5.2 熔体过滤性法	68
4.5.3 赫格曼细度计法	69

第5章 聚烯烃填充母料生产工艺与工程 71

5.1 聚烯烃填充母料生产工艺	71
5.1.1 物料的混合及填充剂的表面处理	71
5.1.2 挤出机共混及热切造粒	72
5.2 聚烯烃填充母料配方设计	73
5.2.1 聚烯烃填充母料配方设计实例	73
5.2.2 ABS填充母料配方设计实例	74
5.3 聚烯烃填充母料工艺工程装备	75

5.4 聚烯烃填充母料工艺过程	75
5.4.1 混料釜混料过程	76
5.4.2 高速混合机混料过程	76
5.4.3 挤出机共混及热切造粒过程	76
5.4.4 气力输送与冷却过程	78
5.4.5 半成品筛分及并批过程	78
5.5 工艺过程实例	79
5.5.1 聚烯烃填充母料工艺过程	79
5.5.2 ABS 填充母料工艺过程	81
5.6 填充母料的质量检测项目	81
5.6.1 外观	81
5.6.2 白度	81
5.6.3 密度	81
5.6.4 表观比质量容积	82
5.6.5 熔体指数	82
5.6.6 挥发分含量	84

第 6 章 填充母料的应用

85

6.1 填充母料在注塑制品中的应用	86
6.2 填充母料在吹塑中空制品中的应用	88
6.3 填充母料在挤出打包带和扁丝中的应用	89
6.4 填充母料在聚烯烃薄膜中的应用	90
6.5 填充母料在聚烯烃管材中的应用	91
6.6 填充母料在聚烯烃流延膜中的应用	91

第 7 章 填充塑料性能检测

93

7.1 力学性能	93
7.1.1 拉伸性能	93
7.1.2 压缩性能	96
7.1.3 弯曲性能	97
7.1.4 冲击性能	99
7.1.5 应力蠕变性能	101
7.2 介电性能	101
7.2.1 电阻率	102
7.2.2 介电常数和介电损耗角正切	105

参考文献

107

第 I 章

聚烯烃填充母料体系概述

顾名思义,所谓“聚烯烃之填充母料”,是专用于制造聚烯烃类塑料制品,并以体质增量为主要目的的填充剂浓缩物。“填充母料”这一称谓,美国人用“concentrates of the fillers”表达,即填充剂浓缩物;英国人用“masterbatches of the fillers”表达,即填充剂母料。

填充母料的商品化,对国民经济的良性发展具有实际意义。聚烯烃中添加填充母料,既可节省树脂用量,降低原料成本;又能改进树脂熔体的热导率,提高生产效率;还可提高聚烯烃产品的某些性能和外观质量;并能降低能量消耗和环境污染。填充母料的这些特点,已被实践所证实,并受到填充母料应用厂家的广泛重视。

填充母料组成中除聚烯烃树脂外,其主要成分是填充剂(或称填料)。以碳酸钙粉体为例,占母料组成的75%~85%(质量分数,下同)。由于碳酸钙的市场价只相当于聚烯烃价格的1/20~1/15,填充母料的市场均价只相当于聚烯烃均价的1/5~1/4,所以聚烯烃添加填充母料后会使生产成本大幅度降低,由此可获得明显的经济效益。

填充母料的广泛应用,不仅为聚烯烃加工企业带来明显的经济效益,同时还获得显著的社会效益。以聚烯烃树脂为载体、碳酸钙为填充剂的填充母料为例,每应用1t填充母料可节省聚烯烃树脂350~400kg。以合成1t聚烯烃树脂消耗3t石油推算,每应用1t填充母料可节省石油1.1~1.2t。目前国内塑料总产量约为2000万吨,填充母料的市场容量在250万吨左右,若能全面推广应用,每年可节省石油(生产聚烯烃的原料)约300万吨。由此可见,母料的应用对减缓石油、天然气等一次性资源的消耗速度,延长其枯竭年限,具有荫及子孙后代的战略意义。与此同时,由于填充母料的生产能耗低,基本上无三废排放,这在一定程度上可间接减少合成树脂厂和火力发电厂对环境的三废污染量。此外,塑料制品中添加填充母料后,还可降低塑料垃圾焚烧时的发热量和烟气排放量,由此又可降低对环境的二次污染量。因此可以说,填充母料是名副其实的环保型、节能型产品。

1.1 聚烯烃树脂品种及其主要物性

聚烯烃是填充母料组成中所用的主要载体树脂,熟悉聚烯烃树脂品种及其主要物性,对母料的配方设计和生产工艺的制定是有益的。

聚烯烃通常是指单烯烃（或 α -烯烃）经催化聚合形成的一类均碳链均聚物或共聚物。其分子链结构为饱和烃，不含碳-碳双键（ $C=C$ ），其组成特征是分子中只含碳和氢原子（俗称烃），不含任何杂原子。广义上它也应包括由二烯烃（如丁二烯和异戊二烯等）聚合形成的均碳链均聚物（如聚丁二烯和聚异戊二烯等）和共聚物（如丁二烯-苯乙烯共聚物和丁二烯-异戊二烯共聚物等）。这种聚烯烃和上述聚烯烃的唯一差别是，分子主链或侧基中含有不饱和碳-碳双键（ $C=C$ ）。因而必须经过硫化（或称硫化交联架桥反应），才能制得有实用价值的“弹性体”制品。所以这种聚烯烃常专称为二烯烃合成橡胶；而前者则无须硫化交联就可直接加工成有一定强度的塑料和纤维制品，为此常专称为热塑性聚烯烃树脂。

1.1.1 聚乙烯

按聚乙烯（PE）密度可分为：高密度聚乙烯（HDPE），其密度范围为 $0.94 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ ；低密度聚乙烯（LDPE），其密度范围为 $0.91 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ ；线形低密度聚乙烯（LLDPE），其密度范围为 $0.925 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 。三者之间的结构差异主要是由生产方法不同（高压法、中压法和低压法）导致的短支链、长支链数目的多寡造成的，致使它们的结晶度、结晶的熔融温度（ T_m ）及其强伸物性各不相同。但它们都是可热塑加工的热塑性树脂，都可以制作塑料和纤维制品，都可以用作填充母料的载体树脂。

1.1.2 聚丙烯

按聚丙烯（PP）结构的立构规整性有三个具体品种：无规聚丙烯（atactic polypropylene, a-PP），常是分子量较低的无定形均聚物；等规或全同聚丙烯（isotactic polypropylene, i-PP），是结晶性均聚物（ T_m 为 165°C ）；间规或间同聚丙烯（syndiotactic polypropylene, syn-PP），也是一种高结晶度、高熔融温度、高强度热塑性树脂。其中产量最大、用途最广的当属 i-PP。

1.1.3 聚 1-丁烯

聚 1-丁烯（PB）是一种无色、无臭的半透明热塑性树脂。由于其分子结构规整（即立构规整度很高），因而其结晶度、耐化学品腐蚀性和电绝缘性均与 i-PP 相近。唯一不同之处是，当熔体结晶时会形成多种不稳定晶型，需在室温下放置 3~4 天后才能形成稳定的晶型，此时其强度和刚性也随静置时间的延长而提高。其突出特点是其抗蠕变性、抗冲击性和耐环境应力开裂性均优于 i-PP，因而它最适合于制作冷水管、热水管、工业输液管和建筑用管材，在薄膜、包装材料方面的应用也在日益扩展。不过，由于其单体合成、纯化流程长、价格昂贵，故其产量和消耗量均受到限制。

1.1.4 乙烯-丙烯共聚物

按其分子链的序列结构，乙烯-丙烯共聚物也分为两类。一类是无规共聚物，主要品种有二元乙丙橡胶（EPR）和三元〔乙烯-丙烯-含两个孤立碳-碳双键的二烯烃（非共轭二烯）〕乙丙橡胶（EPDM）。这两个共聚物除主要用于橡胶和防腐涂料外，也可用于制取聚烯烃填充母料。另一类是乙烯-丙烯（简称乙-丙）嵌段共聚物。嵌段共聚物的性能主要取决于每一嵌段的化学组成（如 PE 嵌段以 bE 表示，PP 嵌段以 bP 表示，乙-丙共聚嵌段以 bEP 表示）及其序列长度（ n ）。其中，两嵌段共聚物（如 bE-bP）通常都是可以结晶的硬段，俗称塑料

段；而三嵌段或多嵌段共聚物（如 bE-bEP-bE 或 bP-bEP-bP）则是两个硬段之间夹有一个软段的塑-弹性共存的热塑性弹性体（TPE）。显然这些嵌段共聚物都是名副其实的热塑性树脂。理论上它们都可与填充剂（如碳酸钙和炭黑等）混炼制取相应的填充母料。

1.1.5 聚苯乙烯

大量生产的聚苯乙烯树脂基本上都是无定形均聚物，其突出特性是透明度很高（俗称有机玻璃），冲击强度却很低（即脆性大、易碎裂）。为尽量保持其高透明性，又要大幅度提高其耐冲击性，故市场上出售的聚苯乙烯树脂几乎都是与少量丁二烯共聚或是与顺丁橡胶共混的高抗冲聚苯乙烯。近年来出现了间规聚苯乙烯，由于其分子链立构规整度很高，从而使其成为高结晶度、高熔点（ T_m 为 230°C ）、高强度聚苯乙烯新品种，但其透明度却很低。为充分利用间规聚苯乙烯的高强度性能，也为达到无定形聚苯乙烯的高透明性，近年来又开发出透明成核剂和透明填充剂，这就为制取以聚烯烃树脂为载体的透明填充母料提供了广阔的研发空间。

综上所述，无论是无定形聚烯烃，还是结晶性聚烯烃，都可用作聚烯烃填充母料的载体树脂。填充母料的性能主要取决于聚烯烃种类及其聚集态（无定形和晶态），而且还在很大程度上取决于填充剂的种类及其粒径（细化度）。例如，无定形聚烯烃常用纳米级炭黑作填充剂，而晶态聚烯烃常用细粒度碳酸钙作填料，当然聚烯烃填充母料的质量还与相应的生产设备及其工艺条件密切相关。

随着母料生产技术的发展，无定形聚烯烃与炭黑的共混已专属于橡胶加工改性范围，所用的炭黑填充剂也专称为补强剂，相应的共混物专称为母炼胶。而晶态聚烯烃与无机填料的共混则专用于塑料和纤维填充改性领域，所用的无机填料则称为体质增量改性剂，相应的共混物则称为填充母料。当今聚烯烃的填充母料主要集中于晶态聚烯烃，这主要是想借助于晶态聚烯烃的高结晶度、高熔融温度提高塑料和纤维的耐高温、高强度性能。随着母料生产技术的发展，促使母料生产技术已逐渐延伸扩展至非聚烯烃合成树脂。例如，采用相同或类似的生产技术，制取 ABS[ABS 树脂是聚丁二烯（B）与丙烯腈（A）和苯乙烯（S）的接枝或共混物] 填充母料等。

1.2 填充剂(或称填料)及其主要物性

多数填充剂大都是以天然矿物为原料，经机械粉碎法，或经化学沉淀法加工而成的微细粉体。由于矿物资源品种多，储量丰富，价格低廉，加工技术成熟，所有这些优越条件都为母料的持续发展提供了充裕的原料来源。

填充母料所用的填料大都是天然的无机盐或氧化物，如碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、滑石、二氧化硅、高岭土、膨润土和石墨等。它们大都是分解温度低于其熔点的离子型化合物，其物性特征是坚实刚硬，表面能高，极性大。它们与非极性聚烯烃的亲合力低、混溶性差（基本不相容）。为此，当它们与共价键合的非极性聚烯烃共混时，必须首先把它们制成极细粉体，继而再进行表面改性，即用双亲性表面活性剂处理，使粉体表面变为非极性薄层，以增大其与非极性聚烯烃的相容性，这样才能制得亲和力较大且分散均匀的填充母料。

1.3 聚烯烃填充母料体系的共混

填充母料生产过程中,载体树脂与填料、加工助剂的充分混合与分散是确保母料质量的重要条件。首先是将晶态聚烯烃固体加热至熔融状态(T_m 以上)使其变成流动性熔体,随后在外力作用下促使其发生流动变形,借助聚合物熔体的流动剪切作用和与填料、助剂之间的亲和力,在流变过程中与刚性填料粒子结合(混合与黏合)为一体的流变过程。要获得结合力最大的均匀混合并达到理想的混料比(即填充量最大),必然会涉及各种物料(包括树脂和填料、填料表面改性剂、加工助剂等)的物化特性和它们的流变参数,其中单一组分的物性可以直接用纯物质的物化参数(通常可从手册上查得),而对上述混杂复合体系的流变特性及多项流变参数,目前尚无现成的资料可兹查寻借鉴。简便的做法是:借助牛顿流体流动模型建立反映牛顿流体流动规律的解析式(各种不同流动模型推导出的公式)和通过实验数据绘制非牛顿流体的流变曲线,或进一步在流变曲线的基础上推演出能反映非牛顿流体流动规律的经验公式和相关常数,在此基础上,对生产装备参数做近似计算,对生产中的工艺条件做近似处理,然后再通过生产实践做相应修正。实际上以上做法已被科技界所采纳。相关内容将在后续章节中讲述。

1.4 流体的黏度及其流动类型、黏度的温度系数

1.4.1 流体的黏度及其流动类型

黏度是流体流动时产生的内摩擦所表现出的宏观力学特性。确切地说,黏度是指流体在外力作用下发生不可逆形变过程中的阻抗。不同的流体类型有不同的流变特征。低黏度液体和聚合物的稀溶液属于牛顿流体,其流变特征是黏度不随外力的变化而改变,即在确定的温度下流体黏度是一个定值。而黏度大的液体、聚合物熔体和浓溶液则不符合牛顿流体流动规律,称为非牛顿流体。非牛顿流体按其流动特征不同又分为塑性流体、准塑性流体、假塑性流体和膨胀性流体四种类型。塑性流体的流动特征是,要使流体开始流动需要对流体施加一个初始外应力,低于这个外应力流体是不流动的,这个外应力被称为流体的屈服应力。流动开始以后流动曲线呈倾斜的直线状。准塑性流体的流动特征是,流体流动时也存在屈服应力,但流动开始以后其流动曲线不是直线状,而是呈向下方弯曲的曲线。假塑性流体的流动特征是,开始流动时没有屈服应力,流动开始以后其流动曲线也呈向下方弯曲的曲线。膨胀性流体的流动特征是,流动时也没有屈服应力,但流动开始以后其流动曲线是向上方弯曲的曲线。有关黏度方面的概念和各种类型流体的流变规律将在后续章节中详述。

1.4.2 黏度的温度系数

黏度的温度系数是一个表征黏性流动对温度敏感性大小的物理参数。黏度对温度的依赖性遵守以下的指数方程,或称黏度指数定律:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

式中 η_0 ——参考温度 T_0 时的黏度;

ΔE ——黏流活化能;

R ——气体常数；

T ——流体温度。

上式中的指数项称为黏度的温度系数，其大小取决于黏流温度的高低。对聚合物来说，柔性链的黏流活化能较低，随着分子链刚性的增大，黏流活化能增高，黏度温度系数也跟着增大，聚合物熔体的流动对温度的敏感性也增强。这意味着只要温度稍微变化（升高或降低），就能使聚合物熔体的流动发生显著变化。聚合物熔体黏度对温度的依赖关系如图 1-1 所示。

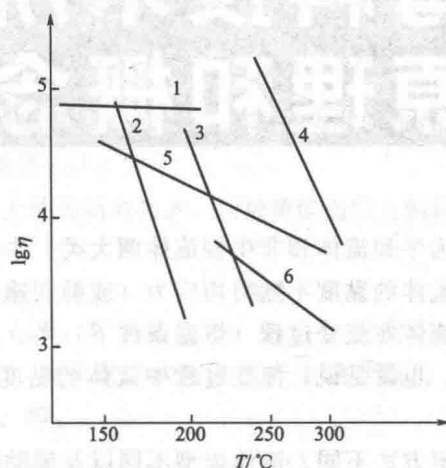


图 1-1 聚合物熔体黏度对温度的依赖关系

1—天然橡胶；2—醋酸纤维素；3—有机玻璃；4—聚碳酸酯；5—聚乙烯；6—尼龙

第2章

填充母料技术所涉及的基本原理和概念

流体按其流动特征，分为牛顿流体和非牛顿流体两大类。牛顿流体的流动特征是，在流变过程（恒温状态下）中，流体的黏度不随剪切应力（或剪切速率）的改变而改变，流体的黏度保持恒定值。而非牛顿流体在流变过程（恒温条件下）中，其黏度与剪切应力（或剪切速率）之间并不是线性关系，也就是说，流变过程中流体的黏度随剪切应力（或剪切速率）的改变而变化。

流体黏度的称谓按其测定方法不同、流体类型不同以及流动状态不同，又被分为动力黏度、运动黏度、表观黏度、零切黏度等名称，不同的名称各有其相应的含义。相关内容将在后续章节中详述。

2.1 牛顿流体黏度与流变概念

黏度是液体流动时产生的内摩擦所表现出的宏观力学特性。确切地说，黏度是指在外力作用下，液体对迫使其发生不可逆形变的阻抗。不同的流体有不同的黏度和流变性能。黏度无论对填充母料还是对基体树脂都是一个可测的重要指标。一般而言，多数低分子量液体和聚合物的稀溶液属于或近似于牛顿流体，而高黏度液体如聚合物熔体及其浓溶液则属于非牛顿流体。填充母料生产配方中所涉及的物料组成属于多元混杂复合体系，它既有低分子量化合物（各种助剂），又有聚合物（各种合成树脂）和填充剂，因而分析这种物料体系（非牛顿流体）的黏度与流变性能，无论是对填充母料的配方设计，还是对确定母料生产工艺，都是至关重要的。遵照由简到繁的认识规律，以下先讨论牛顿流体的黏度与流变概念，继而讨论非牛顿流体的黏度与流变概念。

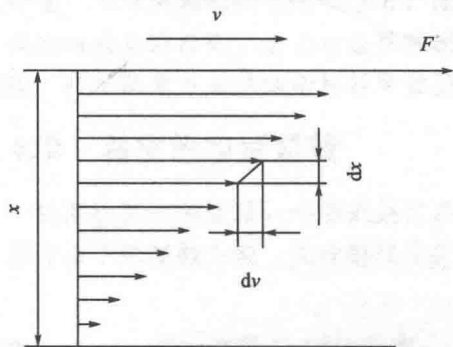


图 2-1 两平行板间流动

牛顿流体黏度的定量表达式，是在简化的流变模型基础上，通过剪切流动分析与推导建立的。

假设在两块平行板之间充满流体，如图 2-1 所示。底面平板静止不动，顶面平板在外力 F 作用下，以剪切速度 v 沿水平方向作匀速运动，并保持稳定的层流状态。此时顶板的移动也将使两平行板

间的许多液层产生横向位移（即变形）。位移速度的变化，随距离顶板厚度的增加而递减。顶面流层速度最大，底面流层速度为零。中间部位的流层流速介于二者之间。图 2-1 表明，牛顿流体在平行流层流动场中，流层流速与流层厚度的比率呈线性关系，即速度梯度 dv/dx 等于常数。这个速度梯度称为剪切速率，并以 D 表示：

$$D = \frac{dv}{dx} \quad (2-1)$$

流体流动过程中单位时间内的切应变同样可表达剪切速率（或称切变速率），所以引入切应变（ γ ）概念后，式（2-1）所表达的剪切速率可改写为下式，即

$$D = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad \left(\frac{d\gamma}{dt} \text{简写为} \dot{\gamma} \right)$$

这里以 CGS 单位制推导剪切速率的单位。剪切速度的单位是 cm/s ，流层厚度的单位是 cm ，于是，剪切速率的单位是 s^{-1} 。

假定作用于顶板面积 A 上的切向力为 F ，顶板单位面积上的剪切力称为剪切应力 τ ，即：

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2-2)$$

式中， A 为顶板面积， cm^2 ； F 为切向力， dyn ； τ 为剪切应力， dyn/cm^2 。

相邻流层作黏性流动时，由于流体的内摩擦产生黏性阻力 f_R ，而且这个阻力正比于剪切速率 D 与面积 A 的乘积，即：

$$f_R \propto A \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

上式写成等式：

$$f_R = \eta A \left(\frac{dv}{dx} \right) \quad (2-3)$$

式（2-3）中的比例系数 η 即为流体的黏度。因为顶板是作匀速运动，所以，外力 F 与黏性阻力 f_R 两者构成平衡力（ f_R 和 F 大小相等而方向相反，向量和为零），即：

$$f_R + F = 0$$

$$f_R = -F$$

将 $f_R = -F$ 代入式（2-3）则得到式（2-4）：

$$F = \eta A \left(-\frac{dv}{dx} \right) \quad (2-4)$$

式（2-4）所表达的数理关系称为牛顿流动定律。

这里剪切速率 $D = -\frac{dv}{dx}$ ，负号表示随距离顶板 x 的增加，速度 v 在减小。

将式（2-4）改写为：

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \left(-\frac{dv}{dx} \right) = \eta D \quad (2-5)$$

式中 τ ——剪切应力， Pa ；

η ——流体黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

D ——剪切速率， s^{-1} 。

以式（2-5）中的 τ 为纵轴、 D 为横轴作图，可得到一条通过坐标原点的直线（图 2-2）。直线与横轴的夹角为 θ ，其斜率为：

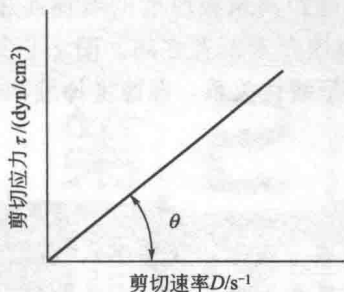


图 2-2 剪切应力与剪切速率的关系

$$\tan\theta = \frac{\tau}{D} = \eta \quad (2-6)$$

式中 τ ——剪切应力, dyn/cm^2 ;

D ——剪切速率, s^{-1} ;

η ——流体黏度, P 。

式 (2-6) 表明, 流体黏度越大, 直线与横轴之间的夹角 (θ) 也越大。式 (2-6) 就是牛顿黏度的定义式。即液体流动时的黏度等于剪切应力 τ 与剪切速率 (D) 的比值。凡是服从式 (2-6) 比例关系的流体, 称为牛顿流体。其黏度称为牛顿黏度 (也称动力黏度、绝对黏度)。

黏度 (η) 单位的物理意义是: 当液层厚度为 1cm , 相邻液层剪切速度差为 $1\text{cm}/\text{s}$ (即剪切速率为 1s^{-1}), 在 1cm^2 面积上产生的黏性阻力为 1dyn 时, 液体的黏度即为 $1\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 。 $1\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2 = 1\text{P}$ 。P 是动力黏度的度量单位。在 CGS 单位制中, dyn 可表示为 $\text{g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2$, 所以, P 还可以用 $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$ 表示。

在国际单位制 (SI 单位制) 中, τ 的单位是 Pa , D 的单位是 s^{-1} , $\eta = \tau/D$, 于是动力黏度 η 的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

由于 $1\text{dyn} = 10^{-5}\text{N}$, $1\text{cm}^2 = 10^{-4}\text{m}^2$, 所以, $1\text{P} = 0.1\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2 = 0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

由图 2-1 模型所推导的黏度关系式, 只适用于牛顿流体。即在确定的温度下, 流体的黏度是一个定值, 它不随 τ 和 D 的改变而变化。多数低分子量低黏度液体和聚合物稀溶液符合或近似于牛顿流体定律。F. L. Staunders 在聚合物溶液流变学论述中提到, 当聚合物溶液浓度很稀 [聚合物溶质在溶液中的含量低于 2.5% (体积分数)] 时, 溶液的流变特征符合牛顿流体的流变规律。

V. N. Kalashnikov 在描述聚合物稀溶液的流变特征时展示了如下信息。即在剪切速率低于 2s^{-1} 和大于 2000s^{-1} 的区域, 聚合物稀溶液的流变特性符合牛顿流体的流变规律; 而剪切速率在 $2 \sim 2000\text{s}^{-1}$ 范围内, 聚合物稀溶液仍然属于非牛顿流体 (图 2-3)。鉴于此, 用毛细管黏度计测定聚合物的黏均分子量时, 所配制的聚合物稀溶液 (溶液浓度被严格限定在合理范围内) 可以视为牛顿流体。因为毛细管黏度计测定黏均分子量时, 所规定的操作条件和仪器参数决定了其流动过程处于高剪切速率范围。通常其剪切速率都在 2000s^{-1} 以上。

对于黏度, 与动力黏度并用的还有运动黏度 (ν)。文献中和商家的产品说明中常采用。

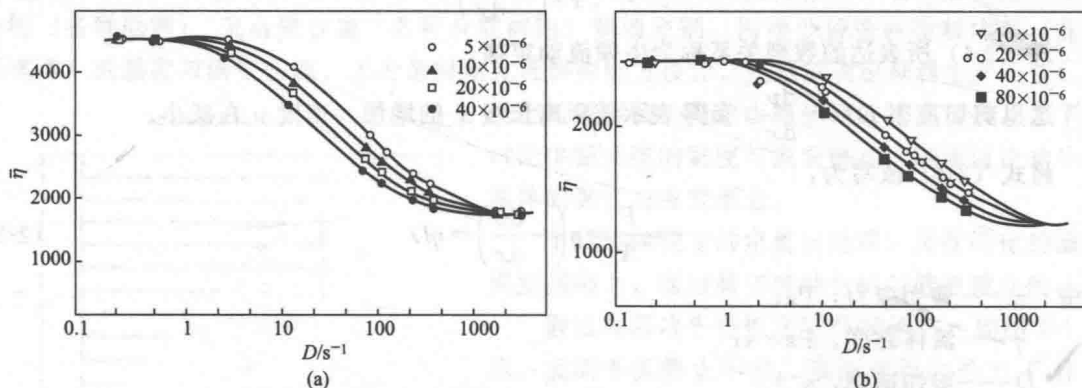


图 2-3 PEO 稀溶液的比浓度与比黏度和剪切速率的关系

[PEO (聚氧化乙烯) 溶于蒸馏水中, 20°C]

运动黏度不像动力黏度那样有明确的物理意义，但就动力黏度和运动黏度的流动方式来看两者是有差别的。从牛顿流动模型（平板间的流动）可看出，动力黏度是在外力作用下的强迫流动，流体自身的重力（ $F_g = mg$ ）对流动状态基本不产生影响；而毛细管黏度计（也称运动黏度计）流体是靠自身液柱静压头（静压力 $p = h\rho g$ ， h 为液柱高度， ρ 为流体密度， g 为重力加速度常数）所驱动的流动，显然两者之间差一个流体密度效应。动力黏度与运动黏度之间的换算关系为：动力黏度除以流体的密度即为运动黏度。即：

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

式中， ν 为运动黏度，ST； η 为动力黏度，P； ρ 为流体的密度， g/cm^3 。

$$1\text{P} = 1\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$$

$$1\text{St} = 1\text{dyn} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}/\text{g}$$

动力黏度 CGS 单位制的单位是 P、cP，动力黏度 SI 单位制的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

$$1\text{P} = 10^{-1} \text{Pa} \cdot \text{s}$$

$$1\text{cP} = 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s} = 1\text{mPa} \cdot \text{s}$$

运动黏度 CGS 单位制的单位是 St 和 cSt，运动黏度 SI 单位制的单位是 m^2/s 、 cm^2/s 和 mm^2/s 。在国际单位制中，动力黏度（ η ）的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 和 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，密度（ ρ ）的单位是 kg/m^3 和 g/cm^3 ，运动黏度（ ν ）的单位换算关系为：

$$1\text{St} = 100\text{cSt} = 10^{-4} \text{m}^2/\text{s} = 1\text{cm}^2/\text{s}$$

$$1\text{cSt} = 10^{-6} \text{m}^2/\text{s} = 1\text{mm}^2/\text{s}$$

运动黏度与动力黏度之间的关系，可以这样来理解。当流体的密度 ρ 为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 时，1P 相当于 1St 或 1cP 相当于 1cSt。当流体的密度与 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 相比偏差不大时，可近似地将运动黏度值视为相应的动力黏度值。表 2-1 示出了蒸馏水在不同温度下的动力黏度、运动黏度和密度的值。

表 2-1 蒸馏水在不同温度下的动力黏度、运动黏度和密度的值^①

温度/℃	黏度 1/cP	黏度 2/cSt	密度/(g/cm^3)	温度/℃	黏度 1/cP	黏度 2/cSt	密度/(g/cm^3)
0	1.792	1.792	0.99984	55	0.505	0.512	0.98570
5	1.520	1.520	0.99996	60	0.467	0.475	0.98321
10	1.307	1.307	0.99970	65	0.434	0.443	0.98057
15	1.138	1.139	0.99910	70	0.404	0.413	0.97778
20	1.002	1.0038	0.99820	75	0.378	0.388	0.97486
25	0.890	0.893	0.99705	80	0.355	0.365	0.97180
30	0.797	0.801	0.99565	85	0.334	0.345	0.96862
35	0.719	0.724	0.99403	90	0.315	0.326	0.96532
40	0.653	0.658	0.99332	95	0.298	0.310	0.96189
45	0.598	0.604	0.99022	100	0.282	0.295	0.95835
50	0.548	0.554	0.98805				

① 黏度 1 为动力黏度，黏度 2 为运动黏度。

注：1cP = $10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，1cSt = $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 。

2.1.1 牛顿流体在细管模型中的黏性流动

了解牛顿流体在细管中的流动规律，对填充母料生产和树脂加工过程中，所涉及的树脂熔体（非牛顿流体）的流变过程进行理论分析，有一定的理论指导意义。