

高等学校教材



塑料加工 原理及应用

● 吴崇周 编著

SULIAO JIAGONG
YUANLI JI YINGYONG



化学工业出版社

高等学校教材

塑料加工原理及应用

吴崇周 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书全面系统地讲述塑料加工的基本理论、测试技术、设计技术,紧密地与实践相结合,并插入大量的应用例题和参考文献。

全书共分10章,内容有:聚合物熔体的变形与流动及测试技术,流动的摩擦热,流动过程的弹性行为,在各种几何流道内的流动,衣架式机头、鱼尾式机头、T型机头、电线电缆机头、分配螺杆机头、共挤出机头的型腔计算及设计,在挤出螺槽内的流变分析、功率计算及螺杆设计,压延过程的流变分析、功率计算及设计,聚合物的结构性能(聚氯乙烯分子缺陷结构及聚集态的多重粒子结构)、热物理、热力学及传热学的理论与实践,注塑成型原理及热力学分析,典型产品各论。

本书可作为高等学校相关专业师生的教材,也可作为从事塑料加工工程及塑料机械设计的工程技术人员参考书、工具书。

图书在版编目(CIP)数据

塑料加工原理及应用/吴崇周编著. —北京:化学工业出版社, 2008.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-01389-7

I. 塑… II. 吴… III. 塑料-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ320.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第080055号

责任编辑:杨 菁
责任校对:陶燕华

文字编辑:颜克俭
装帧设计:史利平

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张26 字数670千字 2008年9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:48.00元

版权所有 违者必究

前 言

我国的塑料工业随着石油化学工业的发展，特别是高分子合成材料工业的迅速发展正处于快速发展时期。

在 20 世纪 80 年代初，塑料加工专业在教材建设中对加强机械或加强化学学科曾有过激烈的争论。同期我出版了《塑料成型加工原理》一书，目的是想从理论上阐述塑料加工专业的两条主线（一、加热与冷却，二、变形与流动）和相关课程的有机联系。

塑料加工的方法主要有挤出成型、注塑成型、压延成型等。无论哪一种成型方法都是在一定的热、力环境下应用了高分子材料的可塑性（变形与流动）完成的。具体来说，是在一定的加热或冷却的条件下塑料的变形与流动是赋予制品一定形状的主要过程，乃至贯穿了成型加工的始终；而变形与流动的条件除受力而外，加热或冷却无疑也贯穿了塑料成型加工过程的始终。

由于高分子材料固有的特性和在加工过程中所伴生的热物理、热力学、形态学、力化学以及热化学等性质的变化，不仅给完成塑料成型加工的变形与流动和加热与冷却增添了丰富的科学内容，而且还给制品的性能以很大影响。这些就给本书的内容奠定了理论基础。

《塑料加工原理及应用》把塑料加工专业方向所设置的主要基础课程（高等数学、化工原理、物理化学、高分子化学、高分子物理）以及生产实际有机地结合起来，采用定量和半定量的科学方法进行论述。全书全面讲述聚合物熔体的流动特性及测试方法；聚合物熔体流动过程的弹性表现及测试技术；介绍塑料加工的热力学基础及热力学参数的测试技术；介绍熔体在各种简单几何流道中的流动规律；推证熔体在各种挤出机头中流动的数学模型及机头的设计技术；重点讲述挤出辅机的参数计算及设计技术；注塑成型原理及若干问题；压延成型理论及压延力、能参数的计算；熔体在螺槽内的流动规律及螺杆的设计技术；聚合物的结构性能（重点讲述聚氯乙烯分子的缺陷结构与聚集态的多重粒子结构）及典型产品的生产技术。

塑料成型加工的原理部分，重点大学作为教材选用，其中部分内容作为硕士生、博士生的单元讲座教材。书中对衣架式机头、鱼尾式机头、T 型机头、电线电缆机头、分配螺杆机头、共挤出机头、挤出机螺杆、非对称压延成型机、熔体流动过程的摩擦热等所论证的流动理论无疑为计算技术的软件开发提供难得而有用的数学模型。

本书可作为高等学校高分子相关专业的教材，也可作为从事塑料加工工程和塑料机械设计的工程技术人员的参考书、工具书。

感谢主要参考文献的作者伊藤公正、伊藤胜彦、笠岛正行、Ю. С. Либатов 等，感谢戚亚光教授对本书所做的工作，对《塑料成型加工原理》一书出版前的两位主审中国科学院长春应用化学研究所秦汶教授、四川大学黄锐教授再次表示感谢。

笔者年已古稀，书中之错陋，冀广大读者评说。

四川大学 吴崇周

2008 年 1 月于成都

目 录

第一章 聚合物熔体的流动特性	1
第一节 变形与流动	1
一、变形与流动的分类	1
二、几种典型的流体	1
第二节 剪切黏度	5
一、剪切黏度的测定方法	5
二、影响剪切黏度的因素	12
第三节 非牛顿指数	26
一、非牛顿指数	27
二、流动活化能估价非牛顿指数	28
第二章 熔体流动过程的弹性表现	50
第一节 入口效应	50
一、流线的收敛角	50
二、压力降	51
三、管长修正	52
四、管长修正的判别	54
五、末端修正系数	55
六、聚合物的末端修正系数	57
第二节 挤出胀大与法向应力	58
一、挤出胀大	58
二、法向应力	64
第三节 不稳定流动	71
一、关于熔体破坏的机理	71
二、影响不稳定流动的因素	75
三、滑移速度的测定	79
参考文献	84
第三章 成型加工的热学基础	86
第一节 热力学基础	86
一、热力学的一般关系式	86
二、流动过程的能量平衡	94
第二节 聚合物的热物理性质	100
一、比热容	100
二、热导率	102
三、比体积	102
第三节 聚合物的热力学性质	106
一、膨胀与压缩	107
二、状态方程	107
三、热焓和熵	109
四、成型加工需要的热量	111
第四节 传热学的数值解和图式解	116
一、数值解法	116
二、图式解法	127
参考文献	133
第四章 熔体在简单几何流道内的流动	134
第一节 圆形口模	134
一、剪切应力	134
二、速度分布	135
三、流量	135
四、表观流动度	136
五、剪切速率	136
六、表观黏度	136
七、口模设计	137
第二节 狭缝口模	138
一、切应力	138
二、速度分布	139
三、流量	139
四、表观流动度	139
五、剪切速率	140
六、压力降的计算	140
第三节 非平行流道	141
一、锥形流道	141
二、锥形流道的图解法	142
三、楔形流道	144
第四节 非规则流道	145
一、近似算法法(一)	145
二、近似算法法(二)	147

第五节 厚度均一的异形流动	150	流动	153
第六节 复合熔体的流动	151	三、复合熔体的流变学实验	156
一、复合熔体在圆管中的流动	151	四、复合挤出界面的不均匀性	158
二、复合熔体在平行狭缝口模中的		参考文献	160
第五章 挤出机头型腔尺寸的计算及设计	161		
第一节 T型机头	161	一、幂数流体	200
一、熔体在机头内的流动	162	二、假塑性流体	203
二、模唇长度和间隙一定的场合	163	第五节 电线电缆机头	205
三、模唇间隙一定、长度变化的场合	166	一、平行板法	205
四、模唇长度一定、间隙变化的场合	168	二、环隙法	216
五、设置节流棒的场合	169	三、机头设计	223
第二节 鱼尾式机头	172	第六节 分配螺杆机头	231
一、扇形区的流动	172	一、机头螺槽内的流动	231
二、模唇尺寸一定的场合	172	二、机头模唇内的流动	238
三、模唇间隙一定、长度变化的场合	174	三、挤出制品的均匀性	238
四、模唇长度一定、间隙变化的场合	177	第七节 共挤出机头的设计	240
五、设置阻力块的场合	178	一、歧管内流动	240
第三节 衣架式机头	180	二、平行间隙内的流动	241
一、熔体在机头内的流动	181	三、模唇内的流动	242
二、考虑停留时间的近似解	185	四、机头内的流动方程	243
三、考虑停留时间的严密解	192	五、几种特殊机头	244
四、影响均匀度的因素	195	六、均一流出的机头	248
第四节 挤管机头	200	参考文献	250
第六章 挤出辅机的参数计算及设计	251		
第一节 管定径装置的长度计算	251	二、设计技术	258
一、假设和约定	251	第三节 棒材冷却定径装置的长度计算	259
二、不稳定导热方程	252	一、棒内温度分布的数值解法	259
三、设计技术	254	二、定径装置的长度计算	262
第二节 双轴拉伸预热区的长度计算	256	参考文献	263
一、不稳定传热的参数计算	256		
第七章 单螺杆挤出过程的理论分析及螺杆设计	264		
第一节 单螺杆挤出过程的流变学分析及		三、设计之三	280
功率计算	264	四、设计之四	284
一、挤出量	265	第三节 单螺杆高剪切元件的设计	292
二、功率	270	一、高剪切元件的设置	293
三、剪切速率	272	二、设置高剪切元件的几种类型	293
四、例题	275	三、与螺杆成直角的高剪切元件	294
第二节 单螺杆挤出机螺杆参数的计算及		四、与螺杆成某一夹角的高剪切元件	302
设计	277	五、与螺杆轴平行的高剪切元件	306
一、设计之一	277	参考文献	308
二、设计之二	280		
第八章 压延过程的理论分析	309		
第一节 对称性压延	309	第二节 非对称性压延	315
一、基础方程式	309	一、断面分割	316
二、压力和速度分布	311	二、速度分布和流量的分布	316
三、分离力和功率	313	三、最大压力位置的确定	321

第三节 力、能量参数的计算	321	二、例题	324
一、计算步骤	322	参考文献	328
第九章 注塑成型原理	329		
第一节 腔压的估算	329	五、倒流过程	340
一、温度的时间依赖性	329	第五节 流动取向	341
二、腔压的时间依赖性	330	一、充模过程的流动	341
第二节 冷却时间的估算	330	二、速度及速度梯度	342
一、制品最厚部位中心处的温度冷却到 热变形温度所需的时间	331	三、注塑温度和速度对取向的影响	342
二、制品断面上的平均温度冷却到所希望 的某一指定温度所需要的时间	332	第六节 注塑成型模的冷却过程	342
三、结晶性制品最厚部位中心温度冷却到 熔点或者结晶度达到某一指定值所 需要的时间	333	一、模具温度控制的重要性	342
第三节 模具冷却孔道的设计	336	二、模具温度的计算方法	343
第四节 注塑周期的热力学分析	338	三、模具与环境的热交换	347
一、升压过程	339	四、例题	352
二、稳流过程	339	第七节 内应力	357
三、充模过程	340	一、取向应力	357
四、增压过程	340	二、热应力	358
		三、其他形式的内应力	358
第十章 聚合物的结构与性能及典型产品各论	361	第八节 成型收缩率的估算	359
第一节 聚氯乙烯分子“缺陷结构”及聚集 态的“多重粒子结构”	361	参考文献	360
一、PVC 分子链的缺陷结构	361		
二、PVC 加工的凝胶化	362	第三节 聚氯乙烯壁纸	375
第二节 聚合物的性能	365	一、原料	375
一、低密度聚乙烯	365	二、壁纸的加工方法	381
二、高密度聚乙烯	366	第四节 窗用聚氯乙烯塑料	385
三、聚丙烯	366	一、窗用塑料的选材要点	385
四、聚苯乙烯	367	二、抗冲改性剂	385
五、高抗冲聚苯乙烯	367	三、影响耐候性的因素	387
六、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	368	四、配方	392
七、聚酰胺-6	368	五、加工性	394
八、聚酰胺-66	369	第五节 新型包装材料	395
九、聚酰胺-1010	369	一、无纺布	395
十、聚酰胺-610	370	二、交叉复合膜	397
十一、聚对苯二甲酸乙二醇酯	370	第六节 光毁型农用地膜	399
十二、聚对苯二甲酸丁二醇酯	371	一、光毁型地膜的配方	399
十三、聚碳酸酯	371	二、典型配方及覆盖效果	400
十四、聚苯醚	372	第七节 刚性粒子增韧与断口形貌	401
十五、聚醚酮	373	一、刚性粒子增韧	401
十六、聚砜	373	二、断口形貌	403
十七、聚甲醛	373	第八节 聚氯乙烯锌烧抑制剂	404
十八、聚氯乙烯	374	一、锌烧抑制剂	404
十九、聚甲基丙烯酸甲酯	374	二、 β -二酮对 PVC 的热稳定机理	407
		三、典型的钙-锌稳定剂	408
		四、结果与讨论	408
		参考文献	409

第一章 聚合物熔体的流动特性

第一节 变形与流动

一、变形与流动的分类^[1]

实践告诉人们，要把聚合物加工成需要的制品和制件，总是通过变形和流动来实现的。可以说，变形与流动贯穿了成型加工的始终。了解一般材料变形与流动的特点，有助于人们对聚合物在加工过程变形和流动认识的深化，有助于人们进行塑料机械的合理设计和成型工艺的拟定以及对产品质量的正确分析。

把变形按理想的虎克定律来表示材料的弹性行为和用理想的牛顿定律来描写黏性行为并进行组合，可以表示出各种流变学模型，如图 1-1。

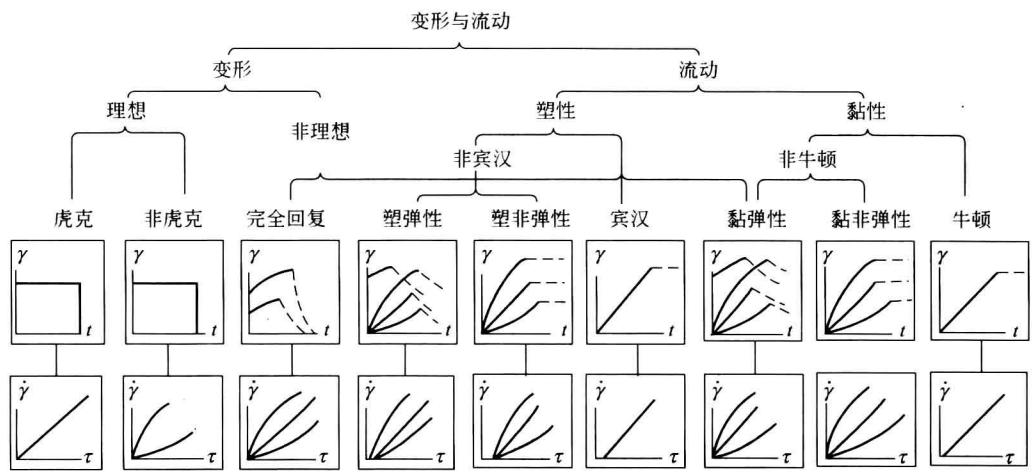


图 1-1 变形与流动

关于图 1-1 的几点说明：

① γ 是应变， τ 是应力， t 是时间；

② 实线曲线表示材料在应力作用下的变化，虚线表示去除应力的行为；

③ $\dot{\gamma}-t$ 曲线， $\gamma-t$ 或 $\dot{\gamma}-\tau$ 其中一条可为直线，不能两条都为直线，否则成为牛顿流体或宾汉流体；

④ 上栏的图线表示在一定温度和应力下，应变 γ 与时间 t 的关系，下栏图线表示对应的 $\dot{\gamma}$ 与 τ 的关系， $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ 。

二、几种典型的流体

（一）牛顿流体

牛顿流体是理想的黏性流体。它即便在无限小应力的作用下也无屈服值。它在静止状态也没有固定形状，一旦受到应力的作用，就流动；去除应力，不能复原。而且在流动中由黏

性产生的内摩擦力成为流动的阻力。

流速不太大呈现层流流动的液层，在液层之间存在速度梯度，这样的流动规律用著名的牛顿定律来描写，即速度梯度 $\dot{\gamma}$ 与切应力 τ 在一定温度下呈式(1-1) 所示的直线关系：

$$\tau = \eta_N \dot{\gamma} \quad (1-1)$$

式中 η_N ——牛顿黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

τ ——切应力， Pa ；

$\dot{\gamma}$ ——速度梯度， s^{-1} 。

把遵从式(1-1) 的流动叫作牛顿流动，具有这种流动特性的流体叫牛顿流体。切应力与剪切速率（或称速度梯度）的曲线称为流动曲线。牛顿流体的流动曲线是通过原点的直线，如图 1-2 中曲线 a 所示。在一定温度下，牛顿液体有如下关系：

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}} \right)_T = \eta_N (\text{常数})$$

$$\left(\frac{\partial \eta_N}{\partial \tau} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \eta_N}{\partial \dot{\gamma}} \right)_T = 0$$

(二) 非牛顿液体

凡是流动行为不遵从式(1-1) 流动的流体统称为非牛顿流体。从聚合物加工特别是塑料成型的需要出发，介绍如下几种流体。

1. 幂数流体

聚合物熔体的流动行为，还不能用一个严密的关系式描写。但是每一种单元加工过程或者具体到每一个品种的加工所跨越的剪切速率范围好在不是太宽，目前多采用既简单又可行的经验式，即 Ostwald 于 1925 年提出的所谓幂数定律^[2]。常用的有如下形式，见式(1-2)～式(1-4) 所示。

$$\dot{\gamma} = k \tau^m \quad (1-2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_e} \tau^m \quad (1-3)$$

$$\tau = \mu \dot{\gamma}^n \quad (1-4)$$

式中， $m=1/n$ 称为非牛顿指数或流动指数。

各符号的意义介绍如下，在定温下，式(1-2) 对 τ^m 求导，流动度表示如下：

$$k = \left(\frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial \tau^m} \right)_T [(\text{Pa})^{-m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1-5)$$

式(1-3) 对 $\dot{\gamma}$ 求导，相当黏度表示为：

$$\eta_e = \left(\frac{\partial \tau^m}{\partial \dot{\gamma}} \right)_T [(\text{Pa})^m \cdot \text{s}] \quad (1-6)$$

式(1-4) 对 $\dot{\gamma}^n$ 求导，稠度表示为：

$$\mu = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}^n} \right)_T (\text{Pa} \cdot \text{s}^n) \quad (1-7)$$

如果把式(1-2) 和式(1-4) 仿照牛顿定律重排，即：

$$\dot{\gamma} = (k \tau^{m-1}) \tau \quad (1-8)$$

$$\tau = (\mu \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma} \quad (1-9)$$

令表观流动度

$$k' = k \tau^{m-1} \quad (1-10)$$

令表观黏度

$$\eta_a = \mu \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{单位与黏度同}) \quad (1-11)$$

目前，在聚合物加工中，经常会遇到 η_e 、 k 、 η_a 和 μ 等物理量。当 $m = n = 1$

时, $\eta_c = \mu = \eta_a = k^{-1} = \frac{1}{k'} = \eta_N$ 。

关于表观黏度的定义, 各个国家、各学派的定义不太统一。在英国、美国文献中多采用如下形式:

$$\eta_N = \frac{\tau}{\dot{\gamma}'}$$

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

在日文文献中有采用如下形式的:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}'}$$

在俄文文献中, 把有效黏度定义成:

$$\eta_e = \frac{\tau}{\dot{\gamma}'}$$

式中, 就圆管而言, $\dot{\gamma} = \frac{3n'+1}{4n'}\dot{\gamma}'$, $\dot{\gamma}' = \frac{4Q}{\pi R^3}$, Q 是容积速率, R 是圆管半径。

在本书中, 如果把聚合物熔体按牛顿流体处理, 则所用的 η_N 、 η_a 和 η_e 是等效的。

(1) 假塑性流体 从式(1-10)和式(1-11)可见, 当 $m > 1$ 或 $n < 1$ 时, 表观黏度随剪切速率的增加而减小, 表观流动度却随切应力的增加而增大。故, 假塑性流体又称剪切变稀流体。在聚合物加工中, 经常会遇到这类流体。至于剪切变稀的原因, 可用如下的理论予以解释。

① 取向理论 高分子链的高度几何不对称性, 当无规线团的分子链处于具有速度梯度的流场中时, 整个分子链不会都处于同一速度区, 势必分子链的一端处于速度较高的区域, 另一端处于较低的流区, 于是一根分子链以不同的速度相对运动, 结果会使分子链拉直取向。如果取向效应不会导致分子间距的改变或自由体积的排出, 那么取向会导致熔体黏度下降。因为取向随剪切速率(速度梯度)的增加而增加, 所以熔体黏度就随剪切速率的增加而减小。

② 缠结理论 由于高分子链高度的几何不对称性, 在所形成的超分子结构中, 分子间相互交织可能形成不少缠结点或称物理交联点, 在流动时, 由于物理交联点的存在, 流动单元以分子群聚体的形式出现, 有相当大的流动半径和拖曳作用, 流动的内摩擦力很大。随剪切速率的增加, 物理交联点在切力场中逐渐被破坏或缠结点逐渐解缠, 流动半径随之减小, 分子群聚体的拖曳作用也减弱, 表现出熔体黏度随剪切速率的增加而变稀。

假塑性流体的流动曲线如图 1-2 中曲线 b 所示。

(2) 膨胀性流体 当非牛顿指数 $m < 1$ 、 $n > 1$ 时, 聚合物熔体的表观黏度随剪切速率的增加而增大, 表观流动度随切应力的增加而减小。遵循这种规律的流体叫膨胀性流体或称剪切增稠体。聚合物的高填充体系常见的是聚氯乙烯(PVC)糊的加填体系就属于这一类。至于剪切增稠的原因, 可以解释成分散相(固体粒子)受分散介质(聚合物熔体)的浸润性较小。在流动时, 分散相因流动而蓬松, 分散相受到的湿润作用减小, 体系的黏度上升。随着剪切速率的增加, 固体粒子间的撞击频率加大, 其内摩擦力随之加大, 结果体系的黏度随剪切速率的增加而增稠。

膨胀性流体的流动曲线如图 1-2 中曲线 c 所示。

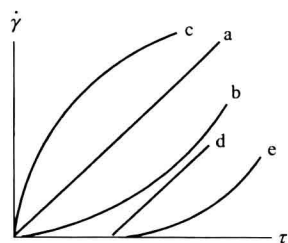


图 1-2 几种典型流体的流动曲线

2. 宾汉流体

宾汉流体的流变方程表示为：

$$\tau - \tau_0 = \eta' \dot{\gamma} \quad (1-12)$$

式中 η' ——塑性黏度或假黏度 (pseudo viscosity);
 τ_0 ——屈服应力。

聚合物熔体或实际流体与其说是牛顿流体不如说是宾汉流体，特别是聚合物熔体在成型加工时或在流变性测试时，都会发现屈服应力存在，当施加的切应力 τ 小于屈服应力 τ_0 时，不发生流动。当 $\tau_0 = 0$ 时，宾汉流体变成牛顿流体。

宾汉流体的流动曲线如图 1-2 中曲线 d 所示。

3. 赫歇尔-布尔克莱流体 (Herschel 和 Bulkley fluid)

赫歇尔-布尔克莱流体的流变方程式为：

$$(\tau - \tau_0)^m = \eta_e' \dot{\gamma} \quad (1-13)$$

式中， τ_0 、 η_e' 和 m 是三个流变常数。

当 $m=1$ 时，变成宾汉流体； $\tau_0=0$ 时，转化为幂数流体，此时，即有 $\eta_e' = \eta_e$ 。实际上，聚合物的幂数流体应属于赫歇尔-布尔克莱流体，原因是或多或少地存在着屈服应力。

赫歇尔-布尔克莱流体的流动曲线如图 1-2 中曲线 e 所示。

4. 流体类型的转变

流体的流变行为会因条件而变，既可随温度、组分含量而变，也可随剪切速率或切应力的增减而变化。通常要在相当宽的剪切速率 ($10^{-3} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) 范围，可以明显地观察到由牛顿型转变为假塑型 (或膨胀型)。像这样宽的剪切速率范围，一般要用两类流变仪来实现。

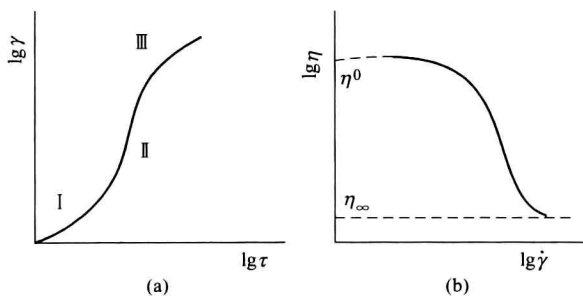


图 1-3 普适流动曲线

5. 普适流动曲线^[4]

前述几种流体都不能反映聚合物熔体行为的全貌，只能反映在某种特定条件 (不宽的剪切范围) 下的流动行为。如果在很宽的剪切速率范围测定聚合物熔体切应力或切黏度与剪切速率的关系，可得如图 1-3 的流动曲线。下面就曲线分为三个区域进行讨论 (也有按五个区域划分的)。

(1) 低剪切牛顿区 在很低的剪切速率下 ($10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)，流动不引起熔体超分子静态结构的变化。即使在切力场中超分子结构有沿力场方向解缠或取向的可能性，但也会因大分子热运动阻碍和扰乱超分子结构沿流动方向的从优分布。因此，在这样低的剪切速率下，熔体结构与静态时差不多，熔体的黏度不随剪切速率变化。切应力与剪切速率的关系为：

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (1-14)$$

式中， η_0 ——最大牛顿黏度或零切黏度。

最大牛顿黏度与切应力或剪切速率的关系见式 (1-15) 所示。

$$\left(\frac{\partial \eta_0}{\partial \dot{\gamma}} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial \tau} \right)_T = 0 \quad (1-15)$$

常把这一区域称为低剪切牛顿区如图 1-4 中 I 所示。

(2) 非牛顿区 继低剪切牛顿区之后，随剪切速率的增加熔体黏度发生变化，且

$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}\right)_T \neq \text{常数}$ 。对应于低剪切牛顿区所作斜率等于 1 的直线，其截距随剪切速率的增加而减小，如图 1-4 所示： $\eta_{a1} > \eta_{a2} > \eta_{a3} > \dots > \eta_{\infty}$ 。用几何的方式解释了非牛顿区假塑性流体的表观黏度 η_a 随剪切速率的增加而减小的现象。表观黏度是熔体弹性形变（可回复形变）与塑性形变（永久形变或不可逆形变）对黏度贡献的和。用这种方法测得的表观黏度其值大于真实的塑性黏度。

至于熔体非牛顿区黏度随剪切速率变化的原因，可用上述对幂数流体黏度变化的观点加以解释。

(3) 高剪切牛顿区 在足够高的剪切速率下，继非牛顿区之后，聚合物熔体又表现出牛顿流体的流动行为。即有：

$$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} \quad (1-16)$$

式中 η_{∞} —— 最小牛顿黏度。

出现高剪切速率下的牛顿区的原因解释成：柔性高分子如聚异丁烯，在这一区域所受的切力时间太短，解缠或取向跟不上剪切速率的变化，分子链的解缠或取向保持在极限状态，宏观上表现出的熔体不再与剪切速率有关。即有：

$$\left(\frac{\partial \eta_{\infty}}{\partial \tau}\right)_T = 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \eta_{\infty}}{\partial \dot{\gamma}}\right)_T = 0 \quad (1-17)$$

这种性质的表现，如图 1-4 中Ⅲ所示。

但是，在这样高的剪切速率下，因为不能不考虑熔体已经受到热化学、力化学的影响和破坏，所以从流动曲线上是很难被观察到的。这是另一种观点。

以上三个区域的划分，明显地与剪切历史有关，但并非唯一的因素。在低剪切牛顿区与高剪切牛顿区之间的黏度差（ $\eta_0 - \eta_{\infty}$ ）是随温度的升高而减小，非牛顿区的范围随温度的升高向剪切速率增大的方向移动。

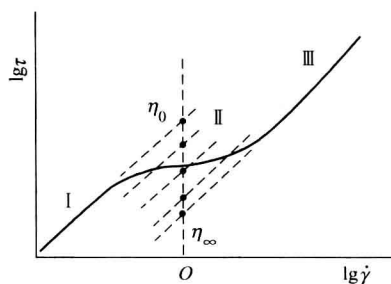


图 1-4 流动曲线

第二节 剪切黏度

一、剪切黏度的测定方法^[5,6]

测定聚合物熔体或溶液黏度的仪器常用的有以下几种：同轴圆筒旋转黏度计、转子黏度计、锥-板黏度计、毛细管流变仪和落球式黏度计以及测定高黏度的平行板塑性仪等。其测定原理简介如下。

(一) 同轴圆筒旋转黏度计

仪器结构如图 1-5 所示。用一根具有扭矩系数为 E (dyn·cm)^① 的金属丝把半径为 R_1 的内筒悬挂在固定支架上，同轴外筒内盛有待测试液，试液高度为 L ，外筒半径为 R_2 。如果外筒以角速度 Ω (rad/s) 旋转，那么内筒也因试液的黏滞力而作相应的拖曳运转。但因金属丝所受力矩 M 的反抗，迫使内筒旋转到 θ 弧度而相对静止，保持平衡。试液的黏度越高，或者外筒的角速度越大，则内筒旋转的弧度 θ 也越大。

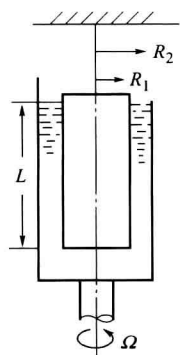


图 1-5 同轴圆筒旋转黏度计

① $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ 。

内筒壁上的切应力 τ_w 和表观剪切速率 $\dot{\gamma}'_w$ 分别用式(1-18) 计算。

$$\tau_w = \frac{E\theta}{2\pi LR_1^2} (\text{dyn/cm}^2) \quad (1-18)$$

$$\dot{\gamma}'_w = \frac{2\Omega}{R_1^2 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)} (\text{s}^{-1}) \quad (1-19)$$

试液的表观黏度 η_a 定义成：

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}'_w} = \frac{M}{4\pi L\Omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (1-20)$$

当浸液高度 $L \gg \Delta R$ ($\Delta R = R_2 - R_1$) 时, 可以忽视末端效应。如果把内外圆筒的间隙 ΔR 设计得十分小, 剪切速率在切力场中可视为常数, 也可用于非牛顿流体的研究。

(二) 转子黏度计

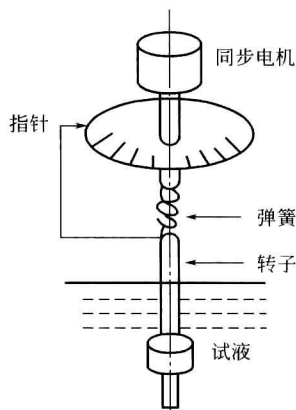


图 1-6 转子黏度计

转子黏度计又称 B 型黏度计。用于低黏度体系的黏度测定。其示意结构如图 1-6。它的测定原理与同轴圆筒旋转黏度计相似。同步电机以一定的速度转动, 转子通过弹簧以同速转动, 由于待测试液的黏滞力, 弹簧在一定温度和转速下被扭曲到一定程度达到平衡。在刻度盘上指针指示的大小反映出试液黏度的大小。

转子黏度计有 BM、BH、BS、B_{3M}、B_{8R} 和 B_{8H} 等型号。选用不同扭矩的弹簧、不同的变挡速度 (或采用无级变速) 和不同的转子就可以组合成多种用途的黏度计。如 BM 和 B_{8H} 型可以用来测定聚氯乙烯糊树脂体系的黏度。BM 型分 6r/min、12r/min、30r/min、60r/min 的变速挡, 附有四种转子。B_{8H} 型分 0.5r/min、1r/min、2.5r/min、10r/min、20r/min、50r/min、

100r/min 变速挡, 配有 7 种转子。BM 的四号和 B_{8H} 的七号转子都是圆柱形的。

转子为圆柱形时, 剪切应力和表观剪切速率的计算式为:

$$\tau_w = \frac{M}{2\pi LR_1^2} (\text{Pa}) \quad (1-21)$$

式中 M ——弹簧的力矩, $\text{N} \cdot \text{cm}$;

R_1 ——转子的半径, cm ;

L ——转子的长度, cm 。

当料筒半径 R_2 远远大于转子半径 R_1 时, 据式(1-19) 表观剪切速率的计算式为:

$$\dot{\gamma}'_w = 2\Omega (\text{s}^{-1}) \quad (1-22)$$

于是, 试液的表观黏度 η_a :

$$\eta_a = \frac{M}{4\pi LR_1^2 \Omega} \quad (1-23)$$

(三) 锥-板黏度计

锥-板黏度计是由锥度为 ϕ 的圆锥和半径为 R 的圆盘及用于固定圆锥或圆盘且扭矩系数为 E 的钢丝组成, 如图 1-7 所示。

锥-板黏度计适用于低剪切速率熔体零切黏度的测定。并分为圆锥固定和圆板固定即上悬式和下悬式两类。锥板间盛放试料, 在一定温度下锥体以 Ω 的角速度 (rad/s) 转动, 试料的黏滞力传递给圆板, 圆板随之而转动; 由于钢丝对所受转动力矩的反抗, 圆板转到某一

角度 θ 而保持平衡。在圆板的 dr 微元所受的力矩 $dM = \text{力} (2\pi r dr \tau)$ 乘以力臂 (r) ,

$$\begin{aligned} dM &= 2\pi \tau r^2 dr \\ M &= 2\pi \int_0^R r^2 \tau dr \\ &= \frac{2}{3} \pi \tau_w R^3 \end{aligned} \quad (1-24)$$

在壁上的切应力:

$$\tau_w = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

式中 M ——圆板所受的力矩, $N \cdot \text{cm}$;

R ——圆板的半径, cm 。

熔体在 r 处的液层厚度为 $r \tan \phi$, r 处的线速度为 $r\Omega$, 则表观剪切速率:

$$\dot{\gamma}'_w = \frac{r\Omega}{r \tan \phi} (\text{s}^{-1}) \quad (1-25)$$

当锥角 ϕ 较小时, $\tan \phi \approx \phi$, 则表观剪切速率:

$$\dot{\gamma}'_w = \frac{\Omega}{\phi} (\text{s}^{-1}) \quad (1-26)$$

表观黏度的计算式为:

$$\eta_a = \frac{3M\phi}{2\pi R^3 \Omega} (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (1-27)$$

锥角 ϕ 越小, 不仅可以忽视动能的影响, 还可把锥板间的熔体视为定剪切速率的流动, 这对非牛顿流体的研究是适合的。如果附设一些装置使其锥或板强制地作振动或衰减振动, 既可测静态下的流变性还可测定动态下的黏弹性。锥-板黏度计小型轻便, 易于控温, 用料少, 试料中的气泡易除去, 清洗方便, 换料容易。使用不同尺寸的锥或板, 可以扩大测定剪切速率的范围。因此, 锥-板黏度计是一种较为理想的黏度计。

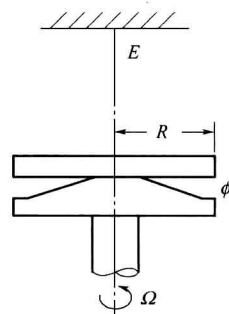


图 1-7 锥-板黏度计

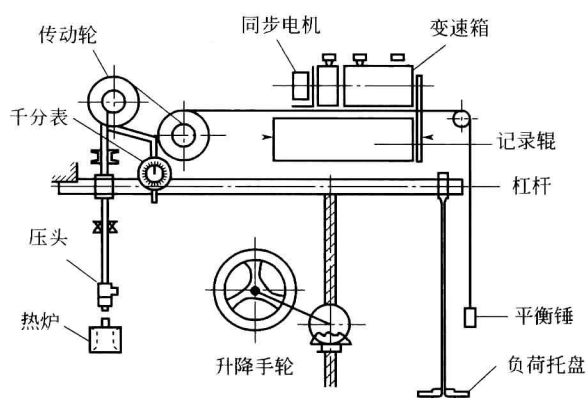


图 1-8 高化式流变仪

等。高化式流变仪的结构如图 1-8 所示。

吉林大学仿制的高化式流变仪于 1980 年通过鉴定, 流变仪的毛细管 (或称口模) 由天津轻工业学院与天津硬质合金研究所共同研制成功并于 1981 年通过鉴定。这无疑将有助于我国聚物流变学工作的开展。

聚合物熔体在简单几何流道如圆管或狭缝口模内的流动分析, 请见第四章, 这里不作介

(四) 毛细管流变仪

毛细管流变仪是目前广泛使用的一大类型。是在恒温下以不同的方式把熔体从毛细管 (口模) 中挤出进行流变性的测定。一般分柱塞式和螺杆式两类。柱塞式又分为恒压挤出和恒速挤出两种, 而恒压挤出又分为负荷式如高化式流变仪 (KoKa flow tester) 和气压式塞维斯挤出流变仪 (Severs extrusion rheometer), 恒速挤出如英斯特朗 (Instron) 流变仪; 螺杆式如布拉本特塑性仪 (Brabender plastmeter) 和小型挤出机

绍。切应力、表观剪切速率和表观黏度的计算分别介绍如下。

圆管管壁的切应力：

$$\tau_w = \frac{R\Delta p}{2L} \quad (\text{Pa}) \quad (1-28a)$$

式中 R ——毛细管半径，cm；

L ——毛细管长度，cm；

Δp ——作用在毛细管两端的压力降。

在式(1-28a)中， Δp 与 L 应满足线性关系，否则应采用式(1-28b)计算。

$$\tau_w = \frac{R\Delta p}{2(L + N_c R)} \quad (\text{Pa}) \quad (1-28b)$$

式中 $N_c R$ ——虚构长度；

N_c ——端末修正系数。

圆管管壁的剪切速率：

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n' + 1}{4n'} \dot{\gamma}'_w \quad (\text{s}^{-1}) \quad (1-29)$$

式中 n' ——表观非牛顿指数，即 $\lg \tau$ 与 $\lg \dot{\gamma}'_w$ 曲线的斜率；

$\dot{\gamma}'_w$ ——表观剪切速率。

聚合物熔体的表观黏度：

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}'_w} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (1-30)$$

(五) 落球式黏度计

落球式黏度计如图 1-9 所示。用来测定透明熔体极低剪切速率下的黏度。设一个半径为 R 的钢球，密度为 ρ_s ，在黏度为 η 、密度为 ρ 的被测熔体中缓慢运动。Faxen 根据 Stokes 定律考虑到管壁的影响，钢球表面的最大表观剪切速率 $\dot{\gamma}'_{\max}$ 和熔体的黏度 η 的计算式分别为：

$$\dot{\gamma}'_{\max} = \frac{3U}{2R} \quad (\text{s}^{-1})$$

式中 U ——钢球的下降速度，cm/s；

R ——钢球的半径，cm。

熔体黏度：

$$\eta = \frac{2}{9}(\rho_s - \rho) \frac{gR^2}{U} \left[1 - 2.104 \frac{R}{D} + 2.09 \times \left(\frac{R}{D} \right) - 0.95 \left(\frac{R}{D} \right)^5 \dots \right]$$

式中 g ——重力加速度，cm/s²；

D ——玻璃管的直径，cm。

落球法不易测得切应力和剪切速率的基本数据，难以研究黏度对切应力的依赖性。所以方法本身对非牛顿流体难以做全面的分析。而 $\dot{\gamma}'_{\max}$ 值也是按牛顿液体估算的。在测试中， $\dot{\gamma}'_{\max}$ 可控制在 10^{-2}s^{-1} 以下，在如此低的剪切速率下，熔体可视为牛顿流体，测得的黏度 η 实际是零切黏度 η_0 。因此，落球法虽不能研究宽范围内剪切速率对黏度的依赖性，但可弥补其他方法测定零切黏度的不足。目前本方法对非透明性熔体的研究，还受到难以观察钢球位移情况的限制。故有必要研究钢球位移的跟踪系统。

(六) 平行板塑性仪

平行板塑性仪又叫平行板黏度计，是将圆片状的黏性流体放在两块平板之间进行挤压。平行板的直径可比流体圆片的直径大，也可等于流体圆片的直径。

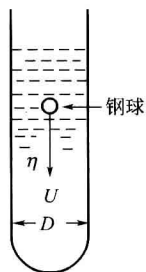


图 1-9 落球式黏度计

平行板塑性仪最适合于测定黏度特别大的流体在低切变速率的流动行为。如果说落球式黏度计测定的剪切黏度 (P , $1P = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 可达 $10^3 \sim 10^4$, 那么平行板塑性仪可以测到 10^9 的程度。

1. 大平行板的场合

为了建立流体圆片的直径小于平行板的直径的挤压流的有关流变参数, 首先作如下假定, 并参见图 1-10。

- ① 为非压缩性流体;
- ② 体积力可以忽视;
- ③ 流动为稳态流;
- ④ 流体与平板紧密接触、无滑动;
- ⑤ 试样的厚度与半径相比特别小;
- ⑥ 施加的力 F 垂直作用在平板上;
- ⑦ 挤压力 p 沿 Z 轴的变化予以忽视。

(1) 速度和速度分布 根据上述假设, 柱坐标系的运动方程简化成:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial \tau}{\partial Z} \quad (1-31)$$

式中 p ——试样单位面积上所受的压力;

$\frac{\partial p}{\partial r}$ —— r 轴向的压力梯度;

τ ——切应力;

$\frac{\partial \tau}{\partial Z}$ —— Z 轴向的切应力梯度。

如果流体遵从幂数定律:

$$\tau = \mu \left(\pm \frac{\partial u}{\partial Z} \right)^n \quad (1-32)$$

式中, $\frac{\partial u}{\partial Z}$ 为 Z 轴向的速度梯度。

根据边界条件 $Z=0$ 时, $\tau=0$ (如图 1-10), 积分式(1-31), 有:

$$-\frac{\partial p}{\partial r} Z = \tau \quad (1-33)$$

把式(1-33)代入式(1-32), 且仅讨论试样上半部分 ($Z \geq 0$) 的情况, 则有:

$$-\frac{\partial p}{\partial r} Z = \mu \left(-\frac{\partial u}{\partial Z} \right)^n \quad (1-34)$$

根据无滑动的假设, 当 $Z = \frac{H}{2}$ 时, $u=0$, 积分式(1-34), 则挤压流的径向线速度为:

$$u = \left(-\frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n+1} \right) \left[\left(\frac{H}{2} \right)^{\frac{1+n}{n}} - Z^{\frac{1+n}{n}} \right] \quad (1-35)$$

按平行板高度平均的线速度为:

$$\bar{u} = \frac{2}{H} \int_0^{\frac{H}{2}} u dZ = \left(-\frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{2n+1} \right) \left(\frac{H}{2} \right)^{\frac{1+n}{n}} \quad (1-36)$$

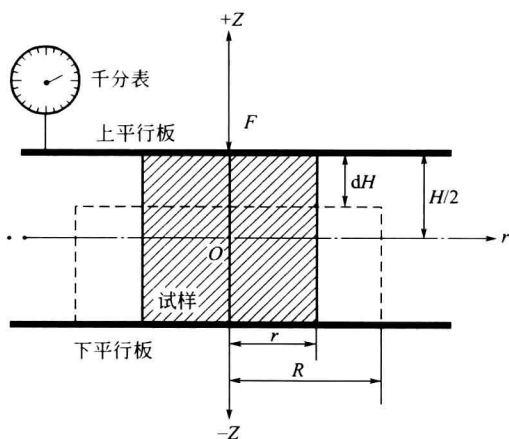


图 1-10 流体在大平行板间的挤压流动

(2) 最大切变速率 对于非压缩性流体, 在施加力 F 经 dt 时间后, 试样的高度减少与直径的增大应满足如下关系:

$$-\pi r^2 dH = 2\pi r \bar{u} dt$$

亦即:

$$\bar{u} = \frac{r}{2} \left(-\frac{dH}{dt} \right) \quad (1-37)$$

将式(1-37) 代入式(1-36), 并结合式(1-34) 整理可得挤压流的切变速率方程式:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2n+1}{4n} \right) r Z^{\frac{1}{n}} \left(-\frac{dH}{dt} \right) \left(\frac{2}{H} \right)^{2+\frac{1}{n}} \quad (1-38)$$

试样在平行板间流动, 受力其体积不变, 有:

$$R = \left(\frac{V}{\pi H} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-39)$$

式中 V ——试样的体积;

R, H ——分别为考虑时刻试样的半径和高度。

当 $r=R$ 时, $Z=\frac{H}{2}$ 处, $\dot{\gamma}$ 为最大, 把式(1-39) 代入式(1-38), 挤压流的最大切变速率按式(1-40) 计算:

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{2n+1}{n} \left(\frac{V}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{dH}{dt} \right) \left(\frac{1}{H} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (1-40)$$

(3) 最大切应力 当 $r=R$ 时, $p=p_0$ (大气压), 把式(1-36) 代入式(1-37), 积分得:

$$p - p_0 = \frac{2\mu+1}{n+1} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \left(-\frac{dH}{dt} \right)^n \left(\frac{1}{H} \right)^{2n+1} \left(R^{n+1} - r^{n+1} \right) \quad (1-41)$$

挤压流进行到稳态流动时, 试样受到的力平衡关系为:

$$F = \int_0^R (p - p_0) 2\pi r dr \quad (1-42)$$

把式(1-41) 代入式(1-42) 积分:

$$F = 2\pi\mu \frac{R^{n+3}}{n+3} \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n \left(\frac{1}{H} \right)^{2n+1} \left(-\frac{dH}{dt} \right)^n \quad (1-43)$$

从式(1-40) 和式(1-43) 中消去 $(-dH/dt)$, 并根据幂数定律的最大切变速率对应于最大切应力, 故平行板间挤压流的最大切应力用式(1-44) 计算。

$$\tau_{\max} = \frac{(n+3)FH^{\frac{3}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{3}{2}}}{2} \quad (1-44)$$

(4) 非牛顿指数 将式(1-39) 代入式(1-43) 变形整理可得:

$$\frac{dH}{H^{\frac{2.5+1.5n}{n}}} = \frac{2n+1}{n} \left(\frac{\pi}{V} \right)^{\frac{1.5+0.5n}{n}} \cdot \left[\frac{(n+3)F}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{n}} dt \quad (1-45)$$

选择的初始条件: $t=0$ 时, $H=H_0$, 积分式(1-45), 得:

$$\frac{1}{H^{\frac{2.5+1.5n}{n}}} - \frac{1}{H_0^{\frac{2.5+1.5n}{n}}} = \frac{1.5n+2.5}{2n+1} \cdot \left[\frac{F(n+3)}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{n}} \left(\frac{\pi}{V} \right)^{\frac{1.5+0.5n}{n}} t \quad (1-46)$$

达到稳态流动时, 式(1-46) 左端第一项 $\gg$ 第二项, 式(1-46) 得到简化:

$$\frac{1}{H^{\frac{2.5+1.5n}{n}}} = \frac{1.5n+2.5}{2n+1} \left(\frac{\pi}{V} \right)^{\frac{1.5+0.5n}{n}} \left[\frac{(n+3)F}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{n}} t \quad (1-47)$$

从式(1-47) 可见, $\lg H$ 对 $\lg t$ 作图为直线, 其斜率为: