

科学版研究生教学丛书

聚合物加工理论

周持兴 俞 炜 编著



科学出版社
www.sciencep.com

科学版研究生教学丛书

聚合物加工理论

周持兴 俞 炜 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为《科学版研究生教学丛书》之一。本书分为聚合物简单体系加工理论和聚合物复杂体系加工理论上、下两篇。上篇旨在使读者熟悉聚合物加工流变学的基础理论,了解聚合物加工成型所涉及的输运方程以及相关的本构模型及其应用,基本掌握推导与建立聚合物加工流场中有关数学模型的方法,为定量分析聚合物加工成型过程打下理论基础。下篇深入到聚合物复杂体系(包括聚合物、聚合物共混与复合体系)的多层次内部结构在加工成型流场中的演变以及相关的热力学、动力学问题,其内容既包含了近年来发展起来的一些聚合物复杂体系加工成型的基础理论,同时也结合了作者自身的科研经验和其他一些前沿研究成果。

本书可作为化工、材料等专业的研究生教材,也可作为从事聚合物加工成型研究与开发工作的科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物加工理论/周持兴,俞炜编著. —北京:科学出版社,2004

(科学版研究生教学丛书)

ISBN 7-03-012434-0

I. 聚… II. ①周…②俞… III. ①高聚物-聚合-过程-研究生-教材
②高聚物-生产工艺-研究生-教材 IV. TQ316.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 103462 号

责任编辑:王志欣 周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生 / 封面设计:曹 烨

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年6月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2004年6月第一次印刷 印张: 15

印数: 1—2 500 字数: 281 000

定价: 25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

20世纪70年代以来,随着对聚合物加工成型研究的深入和高分子科学与工程学的进展,人们逐渐认识到聚合物的结构-性能-加工三者之间是不可分割的。聚合物从合成到最终加工为材料或制品要经过一个复杂的工艺过程。在这个过程中,聚合物的各层次内部结构经历着物理与化学变化。这些变化与成型时所获得的宏观外形将决定最终材料或制品的性能。所以,聚合物加工与通常所说的塑料(或橡胶)成型加工的概念不同。它的含义更广泛,包括了聚合物的共混、复合、化学改性与成型。有时,把聚合也包括其中,如反应注塑成型、单体聚合挤出成型等。当从空间尺度的角度分析上述问题时,加工成型过程可以分为宏观尺度流动成型与体系内部微观及介观尺度形态结构改变两个方面。因此,聚合物加工的基础理论应包括聚合物简单体系加工理论与复杂体系加工理论两个部分。

本书分为上、下两篇。在上篇中,针对高分子化学与物理、材料学两个专业研究生的知识背景,从张量简介、输运方程的推导开始,重点介绍连续介质力学基础、聚合物流变学、简单流动模型、传热与传质方程、加工成型过程分析等方面的知识。作者曾在美国麻省大学担任过两年(1984~1986)“聚合物加工理论”学位课(90学时)的助教。本书上篇的基本内容就是在对该课程教学内容进行修改、补充与精简的基础上形成的。后来,作者在上海交通大学十多年的教学实践中,又对这部分内容进行了进一步浓缩提炼,增添了连续介质力学基础以及黏弹性聚合物本构模型内容。本篇旨在使学生熟悉聚合物加工流变学的基础理论,了解聚合物加工成型所涉及的输运方程以及相关的本构模型及其应用,基本掌握推导与建立聚合物加工流场中有关数学模型的方法,为定量分析聚合物加工成型过程打下理论基础。

本书下篇深入到聚合物复杂体系(包括聚合物、聚合物共混与复合体系)的多层次内部结构在加工成型流场中的演变以及相关的热力学、动力学问题。内容涉及加工成型流场中聚合物熔体大分子链构象结构、聚合物共混体系相形态、聚合物复合体系中固体粒子(或纤维)分布与取向的变化,具体介绍各个不同尺度结构形态流变模型的理论研究进展。最后一章从非平衡热力学角度介绍了建立聚合物复杂体系动力学方程的理论方法。本篇内容即包含了近年来发展起来的一些聚合物复杂体系加工成型的基础理论,涉及当前聚合物凝聚态物理与材料工程中的一些前沿研究内容,也包含了作者所承担的国家自然科学基金重点项目及其他研究项目的一些研究成果。

目前国内各主要大学虽然有自己的有关高分子物理学、流变学、成型工艺学教

材,但内容都各有侧重,迄今还没有一本与加工成型结合的、跨接介观结构与宏观性能的聚合物加工理论的通用教材。为此,本教材尝试着将聚合物简单体系与复杂体系加工理论两者结合起来,介绍有关加工流场中聚合物复杂体系的介观结构形态流变动力学理论。高分子物理与加工成型的衔接、介观结构与宏观性能的跨接是聚合物科学与工程中的前沿研究问题,有关的研究工作还正在发展之中。

本书上篇主要介绍宏观尺度的聚合物加工成型流场分析基础理论,内容深入浅出,精练而实用,可作为化学化工学院与材料学院的研究生教材,同时也可作为从事聚合物加工成型研究与开发工作的科技人员的参考书。下篇主要介绍介观尺度的聚合物复杂体系结构加工流变理论模型,可作为相关学科的博士生教材,也可作为相关研究人员的参考资料。

本书的编写得到了上海市教学用书专项经费的资助。本书下篇中所介绍的部分科研成果是在国家自然科学基金项目资助下完成的,基金编号为:50290090(重大)、29634030-2(重点)、59573026、20174024、20204007等。在此表示衷心感谢!

限于作者的学识水平,书中不足之处在所难免,敬请读者指正。

作者

目 录

前言

上篇 聚合物简单体系加工理论

第 1 章 聚合物加工概论	3
1.1 聚合物加工的含义	3
1.2 聚合物加工的研究内容	4
1.3 聚合物加工的进展	5
1.3.1 聚合物加工与材料技术的结合	5
1.3.2 聚合物加工与计算机技术的结合	6
1.3.3 加工成型新技术的发展	8
参考文献.....	9
第 2 章 连续介质力学基础	10
2.1 连续介质力学和流变学简介.....	10
2.2 矢量与张量.....	11
2.2.1 矢量	11
2.2.2 张量简介.....	16
2.3 连续介质中的应力.....	19
2.3.1 应力简介.....	19
2.3.2 主应力与主轴	21
2.4 动力学方程.....	24
2.4.1 质量守恒.....	24
2.4.2 动量平衡.....	26
2.5 运动学.....	31
2.5.1 速度梯度.....	31
2.5.2 运动变量的物理含义	32
2.6 边界条件.....	34
2.6.1 运动学边界条件	34
2.6.2 动力学边界条件	35
2.6.3 界面张力.....	36
参考文献	38

第3章 本构方程	39
3.1 聚合物本构方程的重要性	39
3.2 简单流动行为	42
3.2.1 简单剪切流动	42
3.2.2 简单拉伸流动	45
3.3 黏性流体的本构方程	45
3.3.1 牛顿流体	45
3.3.2 广义牛顿流体	45
3.4 判断黏弹性的几个参数	48
3.4.1 法向应力参数 N_1 和 N_2	48
3.4.2 可回复剪切 S_R (recoverable shear)	48
3.4.3 德博拉数 De (Deborah number)	48
3.4.4 魏森伯格数 W_s (Weissenberg number)	49
3.5 黏弹性流体微分型本构方程	49
3.5.1 麦克斯韦模型	49
3.5.2 奥尔德罗伊特导数	51
3.5.3 White-Metzner(WM)方程	52
3.5.4 Phan-Thien-Tanner(PTT)方程	53
3.5.5 Giesekus 模型	53
3.5.6 Criminale-Ericken-Filbey(CEF)方程	53
3.6 黏弹性流体积分型本构方程	55
3.6.1 线性黏弹性方程	55
3.6.2 有限形变张量	57
3.6.3 准线性积分方程	58
3.6.4 非线性积分方程	58
参考文献	60
第4章 简单模型流动分析	61
4.1 压力流动	61
4.1.1 长圆管中压力流动	61
4.1.2 平行板间的压力流动	65
4.1.3 环形圆管中的轴向压力流动	66
4.1.4 矩形导管中的压力流动	67
4.1.5 短导管中压力流动	69
4.2 曳引流动	70
4.2.1 平行板间曳引流动	70

4.2.2 圆环内的曳引流动	72
4.2.3 环形圆管中轴向曳引流动	73
4.2.4 矩形流道中的曳引流动	75
4.3 组合流动	76
4.3.1 压力流动与平移曳引流动的组合	76
4.3.2 压力流动与压力流动的组合	78
4.3.3 压力流动与旋转曳引流动的组合	79
参考文献	80
第5章 聚合物加工中的传热与传质	81
5.1 广义输运方程	81
5.2 本构方程	85
5.2.1 扩散本构方程	85
5.2.2 产生项的本构方程	86
5.3 相变问题的处理方法	88
5.4 边界条件与输运方程的应用	92
参考文献	99
第6章 聚合物成型过程分析	100
6.1 挤塑成型	100
6.1.1 固体粒子输送分析	101
6.1.2 熔化段分析	103
6.1.3 熔体输送段分析	104
6.1.4 双螺杆挤出机内流动分析	109
6.2 注塑成型	110
6.2.1 注塑成型阶段分析	110
6.2.2 牛顿流体充模分析	112
6.2.3 流道平衡分析	113
6.2.4 计算机辅助分析	114
参考文献	117
下篇 聚合物复杂体系加工理论	
第7章 聚合物熔体流变模型	121
7.1 聚合物熔体流变模型研究进展	121
7.2 大分子动力学模型	125
7.2.1 黏弹性质的分子表述	125
7.2.2 Rouse 模型	127

7.2.3	Doi-Edwards 模型	129
7.2.4	臂回缩(AR)模型	132
7.2.5	管子长度波动(CLF)模型	134
7.2.6	热受限释放(TCR)模型	134
7.2.7	动态管子膨胀(DTD)模型	135
7.2.8	链拉伸(CS)与迁移受限释放(CCR)模型	138
7.2.9	双重蠕动模型	140
7.2.10	二元限制模型	141
7.3	大分子构象张量流变模型	142
7.3.1	各向异性聚合物链构象结构流变模型	142
7.3.2	指数定律流变模型	146
7.3.3	体积守恒流变模型	152
	参考文献	153
第 8 章	不相容聚合物共混体系流变模型	156
8.1	聚合物共混体系的形态与流变学	156
8.1.1	聚合物共混物的形态	156
8.1.2	聚合物共混物的流变性质	162
8.2	聚合物共混过程动力学模型	166
8.2.1	小形变模型	166
8.2.2	大形变模型	172
8.2.3	椭球形变模型	173
8.2.4	界面张量模型	181
8.3	聚合物共混体系静态凝聚理论	185
8.3.1	相形态粗化理论模型	188
8.3.2	温度梯度引起的梯度相形态	193
8.3.3	壁效应引起的梯度相形态	196
	参考文献	197
第 9 章	聚合物复合体系流变模型	200
9.1	聚合物/球形粒子与非球形粒子复合体系流变模型	200
9.1.1	聚合物/球形粒子复合体系的流变模型	200
9.1.2	聚合物/非球形粒子复合体系的流变模型	203
9.1.3	剪切流场中悬浮粒子迁移动力学模型	204
9.2	聚合物/短纤维复合体系流变模型	205
9.2.1	低浓度聚合物/短纤维复合体系流变模型	205
9.2.2	中等浓度聚合物/短纤维复合体系流变模型	207

9.3 聚合物/片状粒子复合体系流变模型·····	210
9.3.1 聚合物/蒙脱土片状粒子复合体系的黏度逾渗阈值·····	210
9.3.2 聚丙烯/蒙脱土纳米复合体系流变行为·····	212
参考文献·····	214
第 10 章 聚合物复杂流体的非平衡热力学唯象理论 ·····	215
10.1 热力学空间与变量·····	215
10.2 单生成元括号方法·····	217
10.3 双生成元括号方法(GENERIC)·····	220
10.4 受限微结构流变模型·····	224
10.4.1 恒定拉伸流变模型·····	224
10.4.2 体积守恒流变模型·····	225
10.4.3 面积守恒流变模型·····	226
10.5 唯象定律·····	227
参考文献·····	229

上 篇

聚合物简单体系

加工理论

第 1 章 聚合物加工概论

1.1 聚合物加工的含义

聚合物泛指有许多重复分子结构单元的物质,与人类的生存、社会的发展密切相关。它包括天然与合成两大类。若以组成原子来区分,它又可分为有机与无机两种。自然界中动植物的基体主要由有机高分子组成,如蛋白质、纤维素等都属于高分子物质。自然界中的矿土,如膨润土、云母、高岭土等,主要由无机大分子组成。其相对分子质量可达 10^8 数量级。本书所讨论的对象主要是合成有机聚合物,其相对分子质量从几万到上百万。人们常用的通用塑料和工程塑料都属于这个范围。热固性树脂在交联前相对分子质量很低,一般在几百到几千之间,交联之后变成热固性塑料,相对分子质量极高。因此,热固性塑料的加工成型是在树脂阶段进行的。橡胶在交联之前具有流动加工性能,因此也是先加工成型后交联成制品。

以前,人们习惯把聚合物加工与其合成完全区别开,“加工”仅指塑料(或橡胶)的注塑成型、挤塑成型、吹塑成型、模压成型、压延成型等,成型工艺主要凭经验,成型目的只是为了得到所要求的制品外形。因此,直至 20 世纪 60 年代,人们还只是把聚合物合成当成一门科学,称之为高分子化学,对合成聚合物的结构-性能的研究称之为高分子物理,总称为高分子科学。高分子合成在工业上的应用产生了高分子化工技术。当时,塑料(或橡胶)的成型工艺主要依靠经验的累积。20 世纪 70 年代以来,随着对聚合物加工成型研究的深入和高分子科学与工程的发展,认识到聚合物的结构-性能-加工三者之间是不可分割的。聚合物从合成到最终材料与制品之间要经过一个复杂的工艺过程。在这个过程中,聚合物的各层次内部结构经历着物理与化学变化。这些变化与成型时所获得的宏观外形将决定最终材料或制品的性能。聚合物加工过程示意图表示在图 1-1 中。

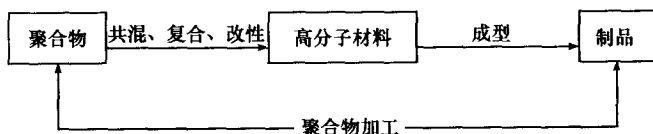


图 1-1 聚合物加工过程示意图

聚合物加工与通常所说的塑料(或橡胶)成型加工的概念不同。它的含义更广

泛,包括了聚合物的共混、复合、化学改性与成型。有时,把聚合也包括了进去,如在反应注塑成型、单体聚合挤出成型中,聚合反应、共混、成型一次完成。为此,国际上于1985年成立了聚合物加工学会(PPS),每年召开一次国际学术交流会,并出版了学会的学术期刊 *International Polymer Processing*。这些年来,聚合物加工作为一门学科得到了迅速发展。在我国石化行业,习惯把聚合物合成以后的过程称为“后加工”,因此属于聚合物加工范畴。

1.2 聚合物加工的研究内容

成功的聚合物加工研究人员或工程技术人员必须具备高分子科学基本理论与加工工程技术两个方面的知识以及了解两者之间的联系,因此需要深入认识聚合物加工中的共性与实质问题。图1-2给出了聚合物加工原理分析。聚合物加工中的共性问题包括固体粒子的处理与输送、熔化、熔体压力输送、混合、解吸与脱挥,在加工中的化学反应等。这些也可以说是加工中的单元操作。它们涉及质量、动量与热量运输、混合原理、固体力学、聚合物流变学、高分子物理、高分子化学等多门学科与工程实质问题。因此,可以说聚合物加工理论是一门交叉学科的理论,涉及高分子科学与工程各个方面。从学科发展的角度考虑,其内容可区分为聚合物简单流体加工理论与复杂流体加工理论两个部分。聚合物简单流体加工理论是指传统的加工理论,建立在经典连续介质力学与聚合物流变学的基础上。聚合物复杂流体加工理论深入到聚合物复杂体系(包括聚合物、共混物与复合物)的多层次内部结构在加工成型流场中的演变以及相关的热力学、动力学问题^[1]。

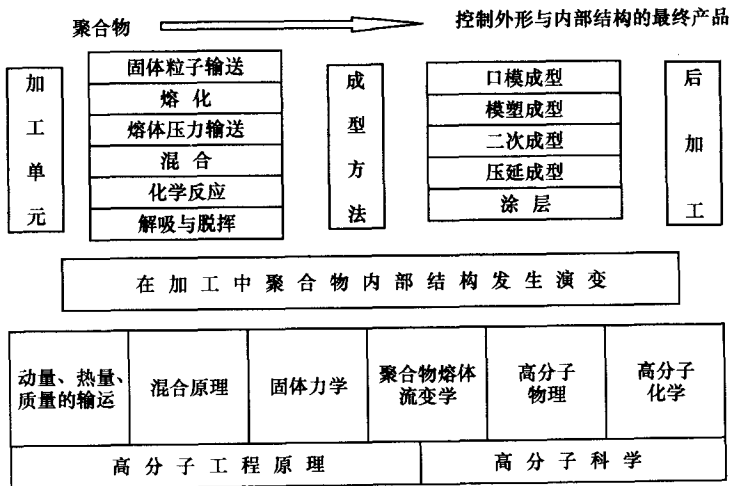


图1-2 聚合物加工原理分析^[2]

1.3 聚合物加工的进展

1.3.1 聚合物加工与材料技术的结合

1.3.1.1 加工成型时聚合物结构的控制

过去,加工成型的目的是为了得到外形符合要求的材料或制品。现在,除了外形的要求外,还对制得产品的结构与性能提出了更高的要求。例如,通过对聚合物大分子的取向与结晶的控制可提高产品的强度;为了塑料制品表面的涂装性或防静电性,除了在材料的组成上进行改进外,还可对模具表面进行特殊处理,使其带上极性基团,这样在注塑成型时,极性大的分子基团容易分布在制品表面。对于聚合物共混材料来说,分散相的形态对材料的性能影响很大。如在 HDPE/PA 中,分散相 PA 为层状分布时材料的阻隔性大大优于粒状分布材料。通过控制加工工艺条件,就有可能达到上述目的。

迄今为止,高分子材料及其制品的内部结构远没有达到严密控制的程度,其基础理论与新的加工技术还处于发展之中。

1.3.1.2 聚合物反应加工^[3]

高性能比是当前高分子材料发展的一个重要方向。高性能比的一个重要途径是通过聚合物的共混与复合,特别是在加工中引入化学反应。这是个把物理过程与化学反应结合起来的一种技术,被称为聚合物反应加工,其机理表示在图 1-3 中。在聚合物反应加工过程中,物理场与化学场相互作用。这个技术用于注射成型时,被称为反应注射成型(RIM);用于聚合物挤出时,被称为反应挤出成型(REX)。

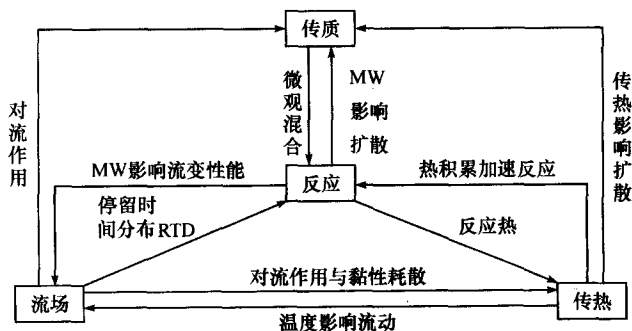


图 1-3 聚合物反应加工机理

反应挤出常在双螺杆挤出机内实施单体聚合、聚合物化学改性以及共混合金

化,达到高效率制备高性能高分子材料的目的。在工业上取得成功的例子如聚甲醛的合成、聚烯烃的反应改性、一些塑料合金(如 PP/PA6、PS/PE、PC/ABS)的制备。例如,反应挤出被用来制备高分子合金时,可使聚合物共混物间的界面张力下降,界面层增厚,分散相的粒径变小,材料的性能得到较大幅度的提高。但是,聚合反应挤出是复杂的物料体系在复杂的流场中短时间(10~600s)内完成,伴随化学反应的物料黏度($10^{-3} \sim 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$)与相态发生大幅度改变,造成挤出物的结构与性能易波动,不易连续地得到稳定的产品。这是个处于非平衡态的非线性复杂体系化学流变学问题。因此,需要进一步发展聚合物加工基础理论,深入研究这一复杂过程的机理与规律以便精密控制反应挤出过程。

1.3.1.3 聚合物纳米复合^[4]

聚合物纳米复合材料应包括聚合物/聚合物与聚合物/无机物纳米粒子两类材料。前者近年来开始得到重视,例如,聚合物/高分子液晶原位生成的分子复合材料,HDPE/PP 共混物冷拉挤后再成型得到的纳米级纤维增强复合材料。聚合物/无机物纳米复合材料常指无机填充物以纳米尺寸分散在聚合物基体中形成的有机/无机纳米复合材料。例如,三维方向的尺寸都是纳米级的粒子(如 SO_2 、 CaCO_3 、 TiO_2)与聚合物复合,二维方向的尺寸为纳米级的纤维粒子与聚合物复合,一维方向的尺寸为纳米级的片状粒子(如被插层或剥离的层状硅酸盐粒子)与聚合物复合。与聚合物基体相比,聚合物纳米复合物可以明显地提高材料的性能。其技术难点在于如何达到纳米尺度分散,因此与加工过程密切相关。目前研究工作主要集中在加工过程中纳米纤维的原位生成机理、纳米粒子的分散机理以及蒙脱土的插层与剥离机理。

1.3.2 聚合物加工与计算机技术的结合

1.3.2.1 加工成型宏观过程的计算机模拟^[5,6]

高分子材料加工成型工业的迅速发展始于 20 世纪 50 年代,20 世纪 60 年代后,技术日趋成熟,形成了庞大的产业。20 世纪 70 年代以来,由于基础理论研究的不断深入,高分子材料加工成型已从一项实用技术发展到一门应用科学。与此同时,人们开始致力于运用计算机模拟加工成型过程。最早把研究成果用于注塑成型的是澳大利亚的 Colin Austin 博士。1975 年他开发了一个名叫 Moldflow 的 CAE 软件,后被建立在 GE 公司的 Mark III 计算机分时网络系统上,向全世界销售。进入 20 世纪 80 年代后,塑料加工业先于其他行业受惠于计算机应用浪潮,以注塑成型为中心建立了 CAD/CAE 系统,形成了多种商业软件,著名的如 Moldflow 和 C-Mold 等。它们提供了计算机辅助设计、分析、加工与图像显示手段,促使塑料加

工业上了一个新台阶。CAD/CAE/CAM 系统软件中的 CAD 用于指导产品的设计与模具的设计, CAM 是用于模具加工, CAE 可模拟注射成型工艺过程(包括充模分析、保压分析、制品冷却变形分析、模具冷却分析等), 校验模具设计 CAD 的正确性, 指导调节注塑工艺。因此, CAD/CAE/CAM 的综合运用可大大加速塑料新产品的开发过程, 提高塑料制品的质量。高分子材料加工成型 CAE 的基本概念如图 1-4 所示。

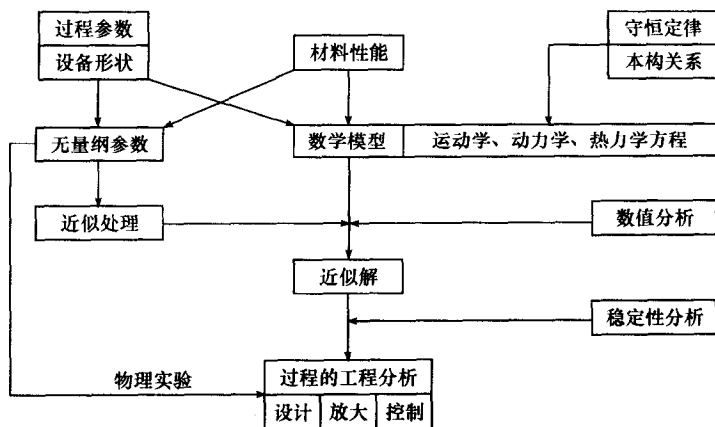


图 1-4 高分子材料加工成型 CAE 的基本概念

近年来,挤出、吹塑成型的 CAE 软件也已陆续上市,如 Polyflow、ScrewFlow、SimBlow 等。例如, Polyflow 可适用于多种高分子材料与制品的设计与制备过程的模拟,被应用于汽车、建材、包装、电子电气等工业部门。加工成型过程涉及热传输、单组分挤出成型、共挤出成型、吹塑成型、流涎薄膜、纺丝、热成型、涂覆成型、模压成型、共混、反应加工、渗流等。以前的 CAE 软件只适用于纯黏性非牛顿流体和二维流场(若考虑第三方向的传热,常称为二维半流场)。Polyflow 软件已经扩展到可适用于黏弹性流体和三维流场,应用面更广。

1.3.2.2 加工过程中聚合物内部结构变化的计算机模拟^[5,6]

如前所述,在加工成型过程中,高分子材料的内部结构经历物理与化学变化,因此,除了需模拟宏观流动成型过程外,还要求 CAE 模拟高分子材料内部结构的变化。众所周知,高分子材料内部具有多个尺度的结构与形态。例如,微观层次中的原子、键排列、构型结构,介观层次中的大分子构象及相结构,宏观层次中的熔接缝、表面、形状等结构。对于单组分聚合物体系的加工成型,人们很想知道聚合物熔体大分子链的变形、取向、缠结密度的演变过程,因为它们将影响大分子的扩散、结晶、化学反应、体系黏弹特性,进而决定材料或制品的最终性能。对此,可采用大