



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子流变学基础

史铁钧 吴德峰 编



化学工业出版社

本书是一本普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书是在高分子化学、高分子合成工艺原理、高分子物理以及工程力学等课程的基础上，着重介绍流变学的基本原理和高分子材料流动与变形的基本行为，努力阐明高分子材料流动变形行为与经典黏性体和弹性体之间的不同，深入讨论剪切作用、温度、压力、结构和时间等因素对高分子流变性质的影响，并介绍了流变物质的测试原理和基本研究方法。进一步为高分子材料及其制品的设计优化、加工工艺和加工设备的选择改进提供必要的理论依据。本书共分为7章，分别是：绪论、流变学的基本概念、高分子流体的流变模型、高分子流体的流动分析、高分子流体流动的影响因素、流变仪的基本原理及应用以及流动运动方程及应用。

本教材是面向化学化工、高分子材料专业本科生学习流变学的教学用书，也可作为研究生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子流变学基础/史铁钧, 吴德峰编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 1

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-04565-2

I. 高… II. ①史…②吴… III. 高分子材料-流变学-高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 213679 号

责任编辑: 杨菁 程树珍
责任校对: 李林

文字编辑: 李玥
装帧设计: 关飞

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: 北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 8 字数 192 千字 2009 年 6 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: 17.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高分子流变学是高分子材料及工程专业的必修课。本教材在分子化学、高分子合成工艺原理、高分子物理以及工程力学等课程的基础上，着重介绍流变学的基本原理和高分子材料流动与变形的基本行为，努力阐明高分子材料流动变形行为与经典黏性体和弹性体之间的不同之处，深入讨论剪切作用、温度、压力、结构和时间等因素对高分子流变性质的影响，并介绍流变学的测试原理和基本研究方法。进一步为高分子材料及其制品的设计优化、加工工艺和加工设备的选择改进提供必要的理论依据。

本教材是面向化学化工、高分子材料专业本科生学习流变学的教学用书，也可作为研究生的教学参考书。但它并非是一本流变学的专著，不可能涉及流变学的全部内容。

由于流变学学科交叉的特点，本书力求深入浅出地讲清楚流变学最基本的理论问题，尽可能的避免烦琐的数学推导，减少读者望而生畏的情绪，使学生学会用流变学的基本原理来分析高分子材料的流变行为，提高解决问题的能力，同时为进一步学习打下必要的基础。

本书共分为7章：绪论、流变学的基本概念、高分子流体的流变模型、高分子流体的流动分析、高分子流体流动的影响因素、流变仪的基本原理及应用和流动运动方程及应用。

第1章“绪论”在介绍了流变学发展简史的基础上，明确了流变学的研究方法及对物质的科学定义。因此在第2章“流变学的基本概念”中，首先描述了材料发生各种变形或流动时涉及的一些基本物理量如应力、应变和应变速率以及彼此在简单流变过程中的数学关系，使读者能够对广义的流动与变形的力学行为有所认识；第3章“高分子流体的流变模型”则从基本的本构关系出发，介绍了高分子流体典型的流变行为，如剪切变稀、剪切增稠、塑性流动、触变性、黏弹性等，使学习者能够认识到高分子流体流动与变形的复杂性；然后结合加工成型，在第4章“高分子流体的流动分析”中重点分析了高分子流体在圆管中的压力流动，并介绍了其他一些常见的简单流动，明确了加工过程中宏观物理量如压力、转速（转矩）、流速等与高分子流体黏度间的数学关系；在此基础上，在第5章“高分子流体流动的影响因素”中，进一步分析了高分子结构、形态、加工温度、压力等因素对高分子流体流动的影响，让学习者能够清楚即便是简单流动，但对于高分子流体来说，其影响因素也是复杂的；而要明确这些影响因素与高分子流变行为间的定性和定量的关系，则必须利用测黏仪器通过具体的测黏方法来获得流动与变形过程中的黏度、模量等基本的力学响应，这就是第6章“流变仪的基本原理及应用”的主要内容；最后，第7章“流动运动方程及应用”介绍了流体动力学的三大基础方程，即连续性方程、运动方程和能量方程。然后在这些知识的基础上，结合成型加工实际，从物料运输的角度出发，以流变学理论分析了混炼、挤出成型、注射成型等几类常见的高分子成型过程。

作者在讲授流变学课程近20年的基础上，又进行了一段时间流变学研究，体会颇多。通过对本教材的编写，觉得有必要好好总结一下对流变学的认识。流变学教材应该有两项重要任务：一是能为高分子工程提供有效的计算方法，二是能够说清楚流变的本质。对于高分子流变学来说，主要要说清楚黏性、弹性和黏弹性的物理本质。就这一点来说，这些物理本质实际上都是高分子物理的基础问题。基于以上考虑，才形成了本教材的章节，即多年从事

流变学教学的内容。除了阐明教材的内容外，如何理解和认识流变学对于提高学生学习流变学的兴趣是非常重要的。因此，不仅需要一本令人满意的教材，还要有比较生动的讲授方法。否则多数学生还是会觉得流变学是一门较难掌握的课程。

在本书的编写过程中，得到了合肥工业大学学校和教务处领导的大力支持，在此特别表示感谢。同时，也要感谢吴德峰博士为本书的成稿付出了辛勤劳动。本书参考了不少流变学的教材和专著，在此一并感谢这些精深学术造诣的流变学专家和学者。最后还要感谢我的老师吴大诚教授，我对流变学的认识及对流变学略有研究是从听吴大诚教授的流变学课程开始的。

限于作者水平，以及流变学涉及的概念、公式和数字非常繁多，疏漏和错误之处在所难免，敬请同行和读者批评指正。

史铁钧

2008年10月

于合肥工业大学

目 录

第 1 章 绪论	1	3.7.2 黏弹性模型	35
1.1 流变学的历史和现状	1	3.7.3 高分子流体的黏弹行为	37
1.2 流变学的研究对象和方法	3	第 4 章 高分子流体的流动分析	47
1.2.1 流变学关于物质的定义	3	4.1 高分子流体在圆管中的流动	47
1.2.2 流变学的研究方法	4	4.1.1 幂律流体在长圆管中压力流动	47
1.2.3 流变学关于高分子的定义	5	4.1.2 宾汉流体在长圆管中压力流动	53
1.3 高分子材料典型的流变行为	5	4.2 平行板间的压力流动	54
1.4 流变学在高分子材料加工中的应用	7	4.3 平行板间的拖曳流动	55
第 2 章 流变学的基本概念	10	4.4 环形圆管中的压力流动	55
2.1 流体形变的基本类型	10	4.5 环形圆管中的拖曳流动	56
2.1.1 拉伸和单向膨胀	10	第 5 章 高分子流体流动的影响因素	57
2.1.2 各向同性的压缩和膨胀	11	5.1 剪切速率对黏度的影响	57
2.1.3 简单剪切和简单剪切流	11	5.2 分子量对黏度的影响	57
2.2 标量、矢量和笛卡儿张量的定义	12	5.2.1 黏度的分子量依赖性	57
2.2.1 标量、矢量、张量的物理定义	12	5.2.2 黏度的分子量分布依赖性	59
2.2.2 标量、矢量、张量的数学定义	12	5.2.3 动态流变性质的分子量依赖性	60
2.2.3 张量的运算	13	5.3 分子形状对黏度的影响	62
2.2.4 张量的重要特性	14	5.3.1 支化	62
2.3 应力张量和应变张量	14	5.3.2 其他结构因素	62
2.3.1 应力张量	15	5.4 黏度的时间依赖性	63
2.3.2 应变张量	18	5.5 压力对黏度的影响	64
2.3.3 应变速率张量	21	5.6 温度对黏度的影响	66
2.4 本构方程和材料函数	22	5.6.1 黏度-温度之间的函数关系	66
第 3 章 高分子流体的流变模型	24	5.6.2 流动活化能	67
3.1 牛顿流体模型	25	5.6.3 影响流动活化能的因素	69
3.2 广义牛顿流体	26	5.6.4 黏度-温度的其他经验方程	70
3.3 幂律流体模型	27	5.6.5 温度依赖性总曲线	72
3.3.1 幂律流体	27	第 6 章 流变仪的基本原理及应用	74
3.3.2 假塑性流体	29	6.1 毛细管流变仪	75
3.3.3 胀塑性流体	30	6.1.1 基本结构	75
3.4 宾汉塑性流体模型	31	6.1.2 完全发展区的流场分析	77
3.5 触变性流体	32	6.1.3 入口压力降的典型应用	79
3.6 震凝性流体	33	6.1.4 出口区的流动行为	80
3.7 黏弹性流体	34	6.1.5 测试方法	82
3.7.1 弹性参数	34	6.1.6 基本应用	83

6.1.7 毛细流变仪测黏数据处理	84	6.3.3 基本应用	96
6.2 旋转流变仪	84	第7章 流体的运动方程及应用	99
6.2.1 基本结构	84	7.1 连续方程	100
6.2.2 锥板	85	7.2 动量方程	102
6.2.3 平行板	87	7.3 能量方程	105
6.2.4 同轴圆筒	88	7.4 加工过程的数学分析	107
6.2.5 测量系统的选择	90	7.4.1 挤出成型	108
6.2.6 测量模式的选择	90	7.4.2 注射成型	111
6.2.7 具体应用	92	7.4.3 压延成型	114
6.3 转矩流变仪	93	参考文献	120
6.3.1 基本结构	93		
6.3.2 基本原理	94		

第 1 章 绪 论

1.1 流变学的历史和现状

多数的教材中都将流变学定义为研究材料流动和变形的科学。这样的定义并没有考虑到材料流动的差异性和变形的差异性，也没有限定材料的本征特性，所以上述的定义是广义的，范围非常大。因此，高分子流变学也就可以定义为研究高分子材料流动和变形的科学。

流变学的早期发展来源于人类的生产活动，并体现在人类思想史的发展上。早在上古时期，我们的祖先就通过自己的聪明智慧积累了一些关于物质流动和变形的知识并在实践活动中得到应用。例如公元前 1500 年，古埃及人发明了一种“水钟”，它与陶制沙漏相似，用以测定容器内水层高度与时间的关系以及温度对流体黏度的影响，而实际上沙漏本身其实就是流变学最为古老、经典的应用实例之一。在计时的过程中，沙粒由于自重不断的流动着，而其流速也随自重的变化而变化，这样不断变化着的流动与时间之间的关系正是古人流变学的思想在实践活动中的体现。类似的例子还有很多，比如我国的《墨经》中记载，早在 2000 多年前我们的祖先就已经将流变学的知识应用在农田灌溉、河道分流、防洪治汛等方面。

正是这些流变学知识在实践中的不断应用，反过来又进一步促进了人类对流变学思想理解的深化。公元前六世纪，古希腊哲学家赫拉克里的名言“万物皆流 (Everything will flow)”在人类社会中广为流传。我国古代思想家孔子也有类似的名言：“逝者如斯夫，不舍昼夜！”这些将事物看做是运动变化的思想，实际上就是流变学中关于材料性质认识论的萌芽。

尽管先哲们早已有“万物皆流”的思想萌芽，但从自然科学的发展来看，当时人们对流变学的认识仍处于肤浅的水平。进入 16 世纪后，人们对这一领域的认识逐渐深入，伽利略 (Galileo) 提出了液体具有内聚黏性这一创举性概念；到 17 世纪胡克 (Hooke) 建立了弹性固体的应力与应变的关系；牛顿 (Newton) 阐明了液体阻力和剪切速率之间的关系；随后在 18 世纪建立的泊肃叶 (Poiseuille) 方程，则是该领域发展史上一个很重要的标志。黏度曾以“泊 (P, $1P=0.1Pa \cdot s$)”为单位，就是为纪念法国人泊肃叶而采用的。该方程指出了水或其他低分子体通过管子时，其体积流量与管径、管长、流体的黏度以及压差之间的关系。像牛顿定律那样，泊肃叶方程至今仍然被广泛应用着。

然而，流变学真正变成为一门独立的学科，是由美国物理化学家宾汉 (E. C. Bingham) 教授和巴勒斯坦学者雷纳 (Refiner) 于 1928 年创建的。1928 年雷纳到美国访问并和宾汉一起工作。于是一个土木工程师和一个化学家在一起解决共同的问题时产生了学科的交叉。因此雷纳提出需要建立一个物理分支来处理这类问题，并作为连续介质力学的范畴为人们所认知。但是该领域并不局限于力学本身，因此需要有一个新名字。在这样的情况下，宾汉命名了“流变学 (rheology)”的概念，词头源于古希腊语 rheo 或 rhein，即流动之意，而词根 logy 或 gos 则为科学之意，流变学一词即由此而来。次年流变学会成立，并创办了《流变学

杂志》(Journal of Rheology)，它标志着流变学的诞生并开始了它的发展旅程。

直到第二次世界大战爆发为止，美国流变学会是世界上唯一的流变学会。1945年12月，国际科学联合会理事会(International Council of Scientific Unions, ICSU)组织了一个流变学联合委员会，并于1947年举行了第一次会议，代表们来自物理、化学、生物科学、大地测量、空气物理、理论和应用力学的各个国际联合会。委员会的职能是：组织流变学家进行相互交流，对流变学的专有名词进行命名，将流变学论文进行摘要，组织黏度的测量等。自此，流变学作为一门独立的交叉学科蓬勃发展起来。而高分子流变学作为流变学的一个分支，其发展尤为迅速。

高分子流变学的发展除了受到力学、物理学和高分子材料学等学科发展的影响外，其近几十年来的快速发展主要得益于以下三方面。

① 工业发展的迫切需要。20世纪中叶，由于石油工业提供了丰富的原料，橡胶、塑料、纤维、涂料和黏合剂五大类高分子材料得到了突飞猛进的发展，它们在人类社会的经济建设和日常生活中的地位日益重要。这类材料具有非常特殊的流变性能：流动和变形时同时具有黏性和弹性；黏弹性并非普通牛顿黏性和胡克弹性的简单线性加和，而属于非线性黏弹性；变形中会发生黏性损耗，流动时又有弹性记忆效应；应力、应变响应既不是简单线性关系，也不是一一对应的函数关系，现时应力状态往往与全部形变历史有关。

除此之外，高分子材料的流变性还强烈依赖于材料多层次的内部结构(链结构、分子结构、超分子结构、织态结构和相结构)，以及流动变形过程中内部的结构和形态的变化。换句话说，在应力或应变的作用下，材料所产生的响应可能是在不断变化着的。因此，要解决高分子材料加工和使用过程中诸多的问题，经典的弹性和黏性理论显得苍白无力，这就为流变学的研究带来极其丰富的内容和素材，从而极大地推动了流变学的发展。

② 科学理论的日趋成熟和计算水平的提高。随着非线性黏性理论和有限弹性形变理论的完善，更重要的是计算机的出现和高性能化，对材料的非线性黏弹性和流变本构方程理论的研究日益深入，并取得巨大进展。1945年Refiner在研究流体的非线性黏性理论和有限弹性形变理论时指出，欲使爬杆现象的魏森贝格效应(Weissenberg effect)不出现，必须施加正比于转速平方的压力。随后，R. S. Rivlin得到了不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长的精确解。

近三十年来，高分子科学家和流变学家企图通过设计大分子流动模型来获得正确描述高分子材料复杂流变性的本构方程，沟通材料宏观流变性质与分子链结构、聚集态结构之间的联系，从而更深刻地理解高分子材料流动的微观物理本质，这方面研究获得了长足的进步。其中稀溶液黏弹理论发展比较完善，已经能够根据分子结构参数定量预测溶液的流变性质。对高分子浓厚体系和亚浓体系，由于de Gennes和Doi-Edwards的出色工作，将多链体系简化为一条受限制的单链体系，熔体中分子链的运动视为限制在管形空间的蛇行蠕动，从而使缠结得以处理，计算得以简化，也得到较符合实际的本构方程。这些成果无疑对高分子材料流变学乃至高分子凝聚态物理基础理论的研究具有重要的价值。与这些工作几乎同期展开的是人们对更为复杂的流动体系如高分子复合填充体系、高分子共混体系等加工流变行为的研究。迄今为止，已有一大批学者在高分子复杂流体流变学方面做了大量的工作，所得到的成果已经在高分子材料加工的诸多方面得以应用，也由此将高分子流变学的研究工作带到一个新的层次。

③ 流动与变形测试仪器的普及和发展。随着各式各样的流变仪(如毛细管流变仪、转

矩流变仪、旋转流变仪、拉伸流变仪等)和其他测量仪器(如光散射、流动双折射等)精密化和普及化以及多功能化,各种高分子材料的物料参数,比如黏度、模量、分子量及其分布等可以很方便、快捷、准确地测定出来;在流动和变形过程中,材料的应力、应变响应及其分布也都可以较为精确地获得。这就可以从物料函数出发归纳和检验本构方程,提供工程需要的数据并对流体结构进行表征;进一步指导计算机辅助工程(CAE和CAD)、加工设备的选型和加工工艺的优化,从而为高分子流变学在实际应用中提供了有效的工具和良好的平台。

实际上自20世纪中叶以来,流变学在地质勘探、化学工业、食品加工、生物医学、国防航天、石油工业等诸多领域也都得到了非常迅速地发展,从而成为近半个世纪以来发展最快的新的科学分支之一。由于涉及的领域不同,研究的对象也不同,流变学由此逐渐产生了更为细致的学科分支,而高分子流变学是最重要的分支之一。

1.2 流变学的研究对象和方法

1.2.1 流变学关于物质的定义

经典力学认为,流动与变形是属于两个范畴的概念,流动是液体材料的属性,而变形是固体材料的属性。液体流动时,表现出黏性行为,产生永久变形,形变不可恢复并耗散能量。而固体变形时,表现出弹性行为。其产生的弹性形变在外力撤销时能够恢复,且产生形变时贮存能量,形变恢复时还原能量。通常液体流动时遵从牛顿流动定律,而一般固体变形时则遵从胡克定律,其应力、应变之间的响应为瞬时响应。由此可以定义,遵从牛顿流动定律的液体称为牛顿流体,遵从胡克定律的固体称为胡克弹性体。两者的区别如图1-1所示。不难发现,时间标尺是衡量流动与变形最重要的尺度之一。

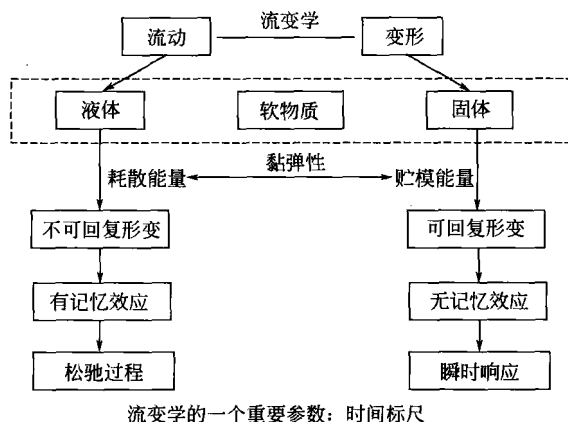


图 1-1 液体流动与固体变形的一般性对比

然而人们发现,经典力学所定义的固体(包括刚体和虎克弹性体)和液体(包括完全流体和牛顿流体)往往在许多场合下并不适合于实际材料。实际的材料,如玻璃、钢铁、血液、食品、生物体、石油、山川,尤其是各种高分子材料和制品等往往表现出非常复杂的流变性质。它们在变形中会发生黏性损耗,流动时具有弹性记忆效应。对于这类材料,仅用牛顿流动定律或胡克弹性定律已无法准确地描述其复杂力学响应规律,换句话说,这类材料同时具备固体变形和液体流动的特点,在不同的外界条件下,会表现出来不同程度的流动与变

形。就广义而言，流动与变形无甚区别。流动可以视为广义的变形，而变形也可以视为广义的流动。

从时间的角度出发，固体和液体两者的差别主要在于外力作用时间以及观察者观测时间的尺度不同。按地质年代计算，坚硬的地壳也在流动，地质学著名的“板块理论”揭示了亿万年来地球大陆板块的变化和运动；另一方面，如果用扁平的石头以极快的速度瞬间打击水面，甚至连水都表现出了一定的固体弹性。因此可以认为，在流变学范畴里，固体和液体并没有多少实质性的差别，不同之处在于它们在载荷的作用下自身所产生的响应快慢不同而已。所以流变学实际上就是研究力和其产生的结果之间时间依赖关系的一门学科。

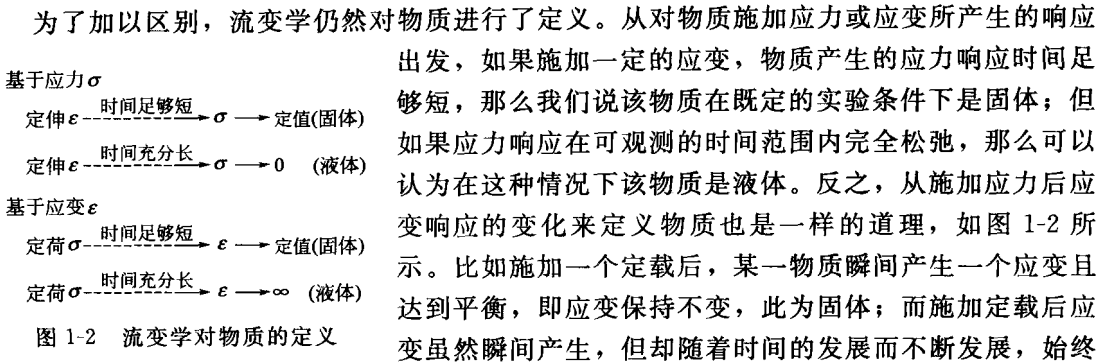


图 1-2 流变学对物质的定义

无法达到平衡并最终趋于无穷大，此物质则为液体。

1.2.2 流变学的研究方法

其实不管是固体还是液体，流变学在研究方法上仅有两种。

一种是将材料当作连续介质处理，用连续介质力学的数学方法进行研究，这已成为流变学研究最重要的方法之一，称为连续介质流变学。由于这种研究方法不考虑物质内部结构，因此又称为宏观流变学或唯象流变学。

另一种则是从物质结构的角度出发，研究材料宏观流变性质与微观、亚微观（介观，亦称细观）结构（包括化学结构、物理结构和形态结构）的关系，称为结构流变学，亦称为分子流变学或微观流变学。用连续介质力学方法来处理高分子稀溶液或浓溶液、熔体或本体材料的流变学问题，在一定程度上可以简化处理过程。但由于复杂的结构原因，高分子的流变性质要比简单流体或简单弹性体复杂得多。如前所述，高分子材料的流变行为强烈依赖于材料内部多层次的结构以及流动变形过程中结构和形态的变化。因此高分子材料流动与变形过程中应力、应变响应间不是一一对应的函数关系。

对于许多简单流体或简单弹性体，其流变性质无非表现为三种主要的形式：虎克弹性、宾汉塑性以及牛顿黏性，如表 1-1 所示。当施加一个不大的应力后，材料瞬时产生应变，应力去除后应变可完全回复，且应变的产生及回复都不具有时间依赖性，即瞬间完成，这称为虎克弹性；如果应变的发展正比于时间，且应力去除后应变完全不可回复，这称为牛顿黏性；而在某一临界应力之上材料才产生永久不可回复的应变，且应变的发展具有时间依赖性，这称为宾汉塑性。对于高分子材料而言，特殊的流变行为往往是它们在合成、加工和使用过程中表现出来的主要性质。除了具有复杂的切变黏度行为外，还表现出法向弹性、拉伸黏度等协同行为。而且所有这些流变性质又都依赖外场作用，如应力应变大小和历史、加工和使用温度以及退火历史等，同时也依赖于体系本征结构，如分子量、分子量分布、高分子链的形态结构等。

表 1-1 简单流变体的流变行为

流变性	形变特征	屈服现象
胡克弹性	瞬时,无时间依赖性,完全回复	无屈服
宾汉塑性	永久形变,形变随时间增大	有屈服
牛顿黏性	永久形变,形变与时间成正比	屈服应力

1.2.3 流变学关于高分子的定义

高分子材料复杂的流变性归根到底是由其内部多形态、结构的复杂性所决定的。具体来说,高分子的内部结构可以划分为以下多个层次。

(1) 一次结构(近程结构) 指单个分子的组成与构型。其中原子类型与排列、结构单元的链接顺序(头-尾、头-头、尾-尾)以及支化、交联、端基、分子量、分子量分布等链的结构属于构造问题;而主链异构[如顺式-反式(几何异构)]、侧基排列[如全同-间同-无规(旋光异构)]属于构型问题。

(2) 二次结构(构象) 指因单链内旋转而造成的单个大分子在空间存在的形状:伸展、折叠、螺旋等。这是造成高分子链有柔顺性与高弹性的根本原因。

(3) 三次结构(聚集态结构) 如无定形与结晶态,取向、液晶态结构等。

(4) 四次结构(织态结构) 结晶、非结晶型以及共混组分的相互排列结构,如高分子共混物的相结构,高分子复合材料内填充物的分布与排列以及其他一些复杂的高分子基复合材料的界面形态等。对于材料的宏观力学性能,一般而言,三次、四次等高次结构的影响更为重要。

不难想象,在外力作用下,高分子不同层次的结构对外界载荷刺激的响应是不一样的。比如高分子分子链上原子基团的振荡、键长和键角的伸缩、端基和侧基的摇摆等运动都是瞬态的过程,因此表现出线性弹性的固体特征;而分子链构象的改变、本体构象链团的变形则都具有强烈的时间依赖性,表现为非线性的黏性和弹性行为。因此,黏弹性是高分子材料流动与变形的本质特征,这是由于聚合物不同层次的结构具有不同的松弛时间所致。

诺贝尔物理学奖得主,法国科学家 de Gennes 于 1991 年创造了“软物质 (soft matter)”这个概念,首次提出在人们熟知的固体和液体之间,尚存在着—类“软物质”。顾名思义,软物质是指触摸起来感觉柔软的相对于弱的外界施加给物质瞬间的或微弱的刺激,都能做出相当显著的响应和变化的一类凝聚态物质。显然,高分子溶液和熔体就是这样的一类“软物质”,它具有与其他物质不同的特征黏弹响应和流变行为。

1.3 高分子材料典型的流变行为

如前所述,高分子材料既具有固体弹性又具有液体黏性,这就使得它在流动和变形时具有许多有趣的现象,下面列举一些典型的流变现象。

(1) 魏森贝格效应 20 世纪 20 年代的流变学家们最大的兴趣只是测量黏度,并没有认真地测量剪切流动中的法向应力,直到第二次世界大战期间才开始对法向应力做系统的研究。最著名的法向应力效应要数魏森贝格效应。魏森贝格还设计了一个流变仪可测量法向应力差。他的学生鲁塞尔 (Russel) 则测量了法向应力差,并第一个阐述了在测黏流动中只有

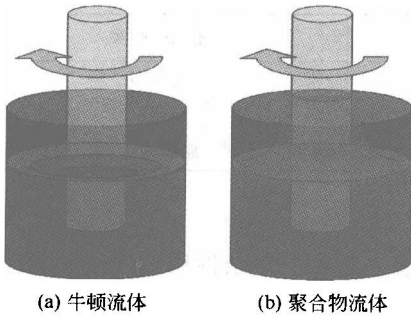


图 1-3 聚合物流体的爬杆效应

3 个材料函数控制流动。

爬杆效应是法向应力差引起的许多现象中最典型的一个。在一只盛有流体的烧杯里，旋转一根棒，对于牛顿流体，由于离心力的作用，液面将呈凹形，但是对于大多数聚物流体，如聚合物熔体或浓溶液，液面却是凸起的，如图 1-3 所示。类似的现象不胜枚举，比如高分子化学合成中，反应进行到一定程度时，预聚体往往会在玻璃瓶中产生爬杆现象，这就是高分子流动过程中存在法向应力效应的体现。

(2) 无管虹吸现象 在两个分别盛有牛顿流体和聚合物浓溶液的烧杯中插入一根玻璃管以造成虹吸。当虹吸开始后，慢慢地将虹吸管从液体中提出，此时可以看出，牛顿流体虹吸现象中断，而非牛顿流体的聚合物浓溶液却继续呈现虹吸作用，如图 1-4 所示。这实际上是溶液可纺性的检验，许多化学纤维，如涤纶、腈纶和尼龙正是因为它们具有可纺性，才在众多高分子材料中占有不可替代的地位。

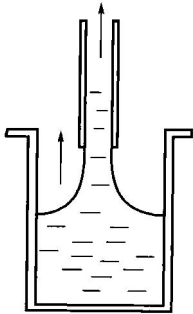


图 1-4 聚合物浓溶液的无管虹吸现象

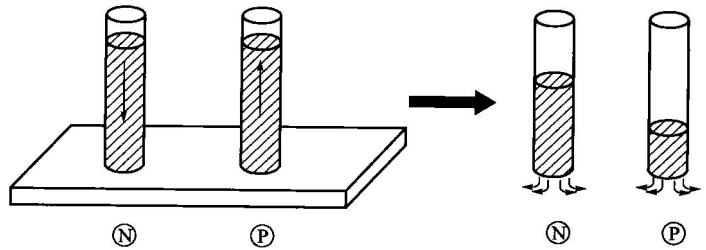


图 1-5 高分子溶液的剪切变稀现象

(3) 剪切变稀现象 取两个相同直径和长度的玻璃管，分别装有相同黏度并高度相同的牛顿流体与高分子溶液。当底板同时抽去后可以发现高分子溶液最先流完，如图 1-5 所示。这是因为它的黏度不像牛顿流体那样只与温度有关，而是剪切速率的函数，随剪切速率上升，表观黏度下降。流动阻力的下降使得高分子溶液最先流完。这就意味着一方面我们不能用牛顿流体的黏度表达方式设计高分子流体的输送工程；另一方面，在聚合物熔融加工过程中，在加工机械的具有不同剪切速率的部位，如料斗、螺杆处、机头、喷嘴以及口模处等则需要选择不同的温度、压力等工艺条件。

(4) 挤出胀大现象 高分子熔体在加工过程中从口模处挤出时，或用毛细管流变仪、熔体指数仪进行黏度测量时，出口处的直径一般要大于流道的直径，有时可大 3~4 倍。当材料处于高弹态时，挤出胀大更为明显，在牵伸比不大的情况下会随着离开出口距离的增加而增大，如图 1-6 所示。这些都不是小分子液体常有的现象，归根到底仍是非牛顿流体流动过程中存在法向应力差的宏观体现。另一种解释则是用流体的记忆特性来表述的，因为弹性具有记忆效应。当流体被迫挤出时即想恢复它原来的状态，从而出现胀大。毛细管越长，胀大比越小，因为它只有一个衰退的记忆特性，经过的时间越长，记忆越差。换句话说，经历的时间越长，黏性流动对能量的耗散越多。

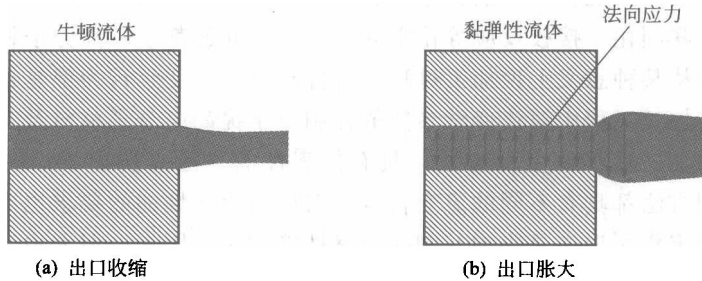


图 1-6 高分子熔体的挤出胀大现象

(5) 二次流动现象 由于第二法向应力差的存在，高分子流体在椭圆形截面的管子中流动时，除了轴向流动外，还有可能出现对称于椭圆两轴线的环流，如图 1-7 所示。这个环流被称为二次流动。第二法向应力差是出现二次流动的必要条件，第二法向应力差等于零时不会产生二次流动。锥板流变仪中锥与板间的缝隙比较小，会出现二次流动。对于高分子加工来说，二次流动有利于物料的分散与混合。

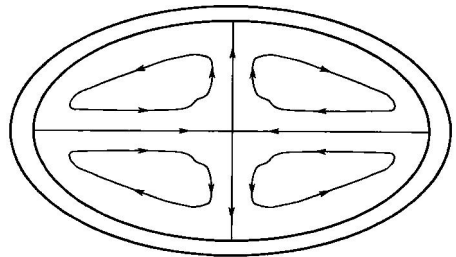


图 1-7 高分子流体的二次流动现象

(6) 减阻现象 在层流状态下，高分子溶液和溶剂两者的黏度与密度几乎差不多。然而在湍流流动时，在同样的流动速率下，有的溶液里的阻力比溶剂里的阻力要低得多。随着浓度趋于某个确定的浓度值，阻力降一直是增加的，超过该浓度范围之后，阻力降就不再增加了。当剪切应力已经达到某个临界值时，会产生阻力减少，而且阻力减少开始发生的水平并不依赖于溶液的浓度和圆管的半径。减阻现象也称 Toms 效应。1948 年，Toms 在首届国际流变学大会上作了关于高分子溶液的减阻报告，所以之后减阻现象就一直同 Toms 的名字联系在一起。

综上所述，高分子材料的流变性有以下特点。

① 多样性。由于高分子的分子结构有线性结构、交联结构、网状结构等，其分子链可呈刚性或柔性，因此，其流变行为多种多样。固体高聚物的变形在不同环境条件下可呈线性弹性、橡胶弹性及黏弹性。聚合物溶液和熔体的流动则可呈现线性黏性、非线性黏性、塑性、触变性等不同的流变行为。这些具体的流变行为将在以后章节中加以讨论。

② 高弹性。这是高分子特有的流变行为。轻度交联的聚合物在高于玻璃化温度时，可以发生很大的变形，在拉伸试验中，其伸长可达原来长度的几倍，而且这种变形是能完全回复的，这就是橡胶弹性。

③ 时间依赖性。高分子的变形或流动具有较强的时间依赖性。同一聚合物在短时间应力作用下呈现弹性变形，而在较长时间作用下则呈现黏性变形。这与聚合物长链分子的结构以及分子链之间互相缠结有关。

1.4 流变学在高分子材料加工中的应用

如前所述，高分子流变学是一门交叉学科，其研究内容与高分子化学、高分子物理学、高分子材料工程、连续介质力学、非线性传热学等密切相关。各种高分子材料在加工成型或

使用成型过程中，既涉及混合、分散、熔融、结晶、取向、收缩等物理问题，也可能涉及热和力化学降解、交联固化、接枝反应等化学问题。这些问题都会对高分子材料的流动与变形产生影响。因此，从某种意义上说加工过程中各种高分子流变学行为都是物理与化学问题的具体体现。所以在加工过程中对流变学参数的控制对于提高高分子材料及其制品的质量非常重要。高分子材料加工成型有多种方法，具有代表性的方法有挤出、注射、吹塑、热成型等。每种加工成型方法都具有不同的流变特点，对原料流变性能的要求也不相同。

高分子材料的聚集态形态是影响其制品最终性能的决定因素，但聚集态形态不仅与分子本征结构相关，还受到加工流场形状、速度、加工温度和压力的影响，而加工流场形状与加工设备相关。因此很有必要讨论一下在加工过程中高分子流变学与结构、加工条件和加工设备三者之间的关系，也就是高分子流变学原理在高分子加工成型中的应用。图 1-8 形象地表示了高分子材料加工的影响因素及相互关系。

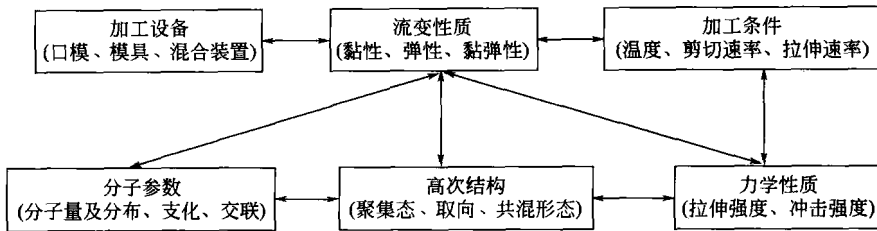


图 1-8 高分子材料加工的影响因素及相互关系

(1) 流变行为与结构的关系 前述部分已多次提及高分子的流变性质与其分子结构、分子量及其分布、支化和交联以及高次结构等有着密切的关系。

例如，长支链化和提高分子量可改善顺丁橡胶的抗冷流性能，避免生胶贮存与运输的麻烦。但分子量增加，体系黏度会迅速增大，流动性反而降低。通常在满足材料性能的前提下，可通过塑炼适当降低分子量，增加分子量分布来提高体系的流动性，从而更好地成型。

高分子的高次结构同样影响着体系的流变行为。加工中分子链沿流场的取向会降低流动黏度，但会产生法向的弹性，造成挤出胀大效应。分子链的取向提高了取向方向上的力学强度，但会造成各向异性，产生的取向应力会降低材料的使用寿命。因此对于薄膜，通常需要通过双轴拉伸来保持取向方向上的优异性能。某些具有反应性官能团的小分子与聚烯烃反应挤出时，聚烯烃由于接枝或交联会导致黏度变大，而未参与反应的小分子则由于增塑效应会导致黏度变小，最终体系黏度的变化则是两方面综合作用的结果。

(2) 流变行为与加工条件的关系 研究聚合物的流变性质，对正确选择加工工艺条件和配方设计有重要意义。例如，要让橡胶在塑炼过程中很好地包辊，对于生胶本身来说需要较宽的分子量分布，而合适的辊温也是必须的。在塑炼过程中，填充-补强剂、软化-增塑剂加入后会影响到体系的流变行为，此时可以通过条件温度、辊间距等工艺条件来获得更好的塑炼效果。

加工条件对流变行为的影响归根到底还是由于高分子内部的结构变形和流动具有外界条件的依赖性。例如，聚烯烃的分子链较为柔顺，因此加工时的黏度对剪切的敏感性要小于温度敏感性，而刚性结构的高分子如聚酯、聚醚等恰好相反。显然，对于这样的两类材料，采用挤出成型时为了获得良好的塑化效果，对温度、螺杆转速等不同工艺条件调节的侧重点是不一样的。比如，要得到具有相同流长比的尼龙与聚酯制品，由于树脂原料自身流变性能

的差异，采用注射成型工艺条件完全不同；再比如同样采用高密度聚乙烯挤拉吹一次成型具有不同形状的中空容器，要采用不同的吹胀比。超高分子量的聚合物因为其弹性太大，不能采用通用的成型方法，要用烧结的方法成型。

(3) 流变行为与加工设备的关系 一旦建立了高分子结构、流变性质和加工条件之间的关系，就可以合理地设计加工设备并正确地使用加工设备。例如，通过对高分子材料的挤出胀大与熔体破裂的研究，就可以合理地设计挤出口模，以便挤出表面光滑和尺寸稳定的制品；挤出成型时要提高塑化效果，在螺杆的均化段部分要合理地添加销钉。另一方面，流变学可以对挤出口模、挤出机的螺杆、注射成型的各种模具进行最佳设计。例如，在挤出成型中流入角、毛细管的长径比和贮料槽与毛细管的直径比等几何因素都可能对流体的流动情况和固化后的材料制品的力学和物理性能产生很大的影响。

此外，流变学还有助于对各种成型设备中复杂流场的高分子流体力学进行理论分析。无论是用理论近似还是半经验近似的方法，就某一特定的流场、特定的高分子材料提出一个合理的流变模型，对于流动问题的进一步理论分析都是十分重要的。在设计较好的加工设备和优化加工工艺条件方面，这样的理论研究同样有用。

第 2 章 流变学的基本概念

在一定的意义上说，流体所有的流变现象都是力学行为。其中核心的问题则是找出流体流动变形时应力与应变或应力与应变速率的关系。因此，首先要定义流体的应力、应变和应变速率。然而，流体的实际受力情况及产生的变形非常复杂，要确定应力-应变的关系十分困难。所以在描述流变学中基本物理量时，经常采用一些理想化的简单实验，来定义流体的应力、应变和应变速率。在简单实验中，我们可以认为流体是均匀的，各向同性的，而被施加的应力及发生的应变也是均匀和各向同性的，即应力、应变与坐标无关。

2.1 流体形变的基本类型

我们可以把流体形变类型分为最基本的三类：拉伸和单向膨胀（extension and uniaxial expansion），各向同性的压缩和膨胀（isotropic compression and expansion），以及简单剪切和简单剪切流（simple shear and simple shearing flow）。下面分析一下这几种简单流变行为的应变。

2.1.1 拉伸和单向膨胀

在拉伸实验中，流体元在拉伸方向的长度增加而在另外两个方向上的长度则缩短。例如，一个具有矩形断面的流体元，其边长分别为 l 、 m 、 n ，如图 2-1 所示。拉伸后，流体元在拉伸方向上伸长，则长度 l 增加，而另外两个方向上则收缩，边长分别变为 l' 、 m' 、 n' ，则 $l' = \lambda l$ ， $m' = \mu m$ ， $n' = \mu n$ ，其中， λ 称为伸长比。假设 V 为流体元变形后的体积，而 V_0 为初始体积，那么流体元体积变化为：

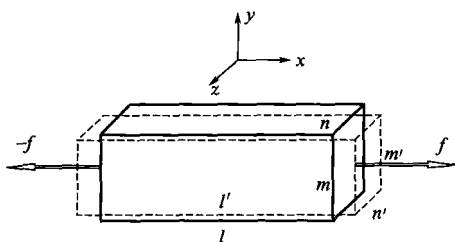


图 2-1 简单拉伸实验示意

$$V/V_0 = \lambda \mu^2 \quad (2-1)$$

以 ϵ 表示长度的分数增量， δ 表示侧边长的分数减量，即：

$$\epsilon = \frac{l' - l}{l}, \quad \delta = \frac{b' - b}{b} = \frac{c' - c}{c} \quad (2-2)$$

如果变形较小，则有：

$$\lambda = 1 + \epsilon \quad (\epsilon \ll 1)$$

$$\mu = 1 - \delta \quad (\delta \ll 1)$$

因此可把 ϵ 称为应变。通常用它来表示变形，当然这还是不充分的，因为流体元的体积也在变化。其体积的分数变化为：

$$\Delta V/V = [(1 + \epsilon)(1 - \delta)^2 - 1] \quad (2-3)$$

由于 $\epsilon \ll 1$ ， $\delta \ll 1$ ，故：

$$\Delta V/V \approx \epsilon - 2\delta \quad (2-4)$$

显然，拉伸时， $\lambda > 1$ ， $\mu < 1$ ，则 $\epsilon > 0$ ， $\delta > 0$ ；而压缩时， $\lambda < 1$ ， $\mu > 1$ ，则 $\epsilon < 0$ ， $\delta < 0$ ，

即长度缩短，截面增大。这种变形也是均匀的。即材料试样内任意一个体积元都经历完全相同的变形。

2.1.2 各向同性的压缩和膨胀

在各向同性膨胀中，任何形状的流体元都变为几何形状相似但尺寸变大的流体元。现在来讨论一个形状为立方柱体流体元，其边长为 a 、 b 、 c (图 2-2)。膨胀后，各边长变为 a' 、 b' 、 c' 。每条边增加的倍数是相同的，即 $a' = \alpha a$ ， $b' = \alpha b$ ， $c' = \alpha c$ 。

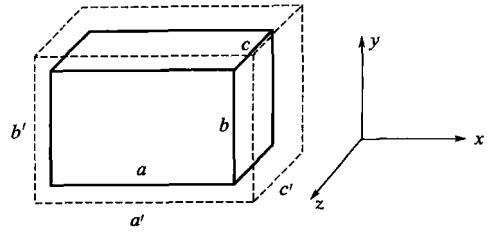


图 2-2 各向同性膨胀实验示意

$$\alpha = a'/a = b'/b = c'/c \quad (2-5)$$

$\alpha > 1$ ，流体元膨胀； $\alpha < 1$ ，流体元被压缩。 α 称为压缩比，是描述变形的一个参数。 α^3 则可表示体积的变化。不过在很多情况下，变形非常小，即 α 接近 1：

$$\epsilon = \alpha - 1 = \frac{a' - a}{a} = \frac{b' - b}{b} = \frac{c' - c}{c} \quad \epsilon \ll 1 \quad (2-6)$$

式中， ϵ 是边长变化量与原始长度之比。 $\epsilon > 0$ ；试样膨胀； $\epsilon < 0$ ，试样被压缩。

另一个表示变形的有用体积的变化量 $\Delta V/V$ ， V 是原始体积， ΔV 是体积的变化量：

$$\Delta V/V = \alpha^3 - 1 = (1 + \epsilon)^3 - 1 = 3\epsilon + 3\epsilon^2 + \epsilon^3 \quad (2-7)$$

由于 $\epsilon \ll 1$ ，舍去高阶，故：

$$\Delta V/V \approx 3\epsilon \quad (2-8)$$

此为体积的分数改变， $\Delta V/V$ 是边长的分数变化 ϵ 的三倍。由于各向同性膨胀是均匀的变形，因此物体内任何体积单元的变化都为 α^3 。

2.1.3 简单剪切和简单剪切流

在简单剪切实验中，流体元的变形如图 2-3 所示。此时，顶面相对于底面发生位移 w ，而高度 l 保持不变。原来与底面垂直的一边在变形后与其原来位置构成 θ 角。可以用 γ 来表示变形：

$$\gamma = w/l = \tan\theta \quad (2-9)$$

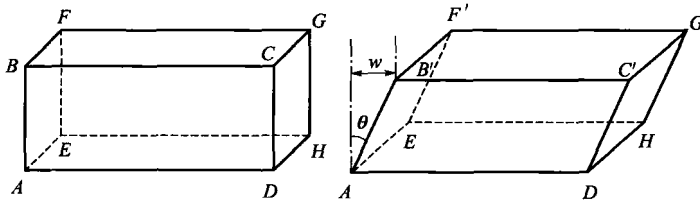


图 2-3 简单剪切形变示意

γ 称为剪切应变 (shear strain)。这里的变形也是均匀的。如果应变很小，即 $\gamma \ll 1$ ，则可近似地认为 $\gamma \approx \theta$ 。对简单剪切流动来说，位移是时间的函数。其变形可用剪切速率 (shear rate) $\dot{\gamma}$ 来表示，定义如下：

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2-10)$$

关于剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的物理意义将在后面讲述简单流动的章节中具体描述。一般来说，可以把流场中的流体包括高分子流体作为连续介质来处理。所谓连续介质，就是由具有确定质量的、连续地充满空间的众多微小质点所组成的，这些质点亦称流体微团。微团之间无孔洞，