

普通高等教育本科规划教材

聚物流变学基础

马爱洁 杨晶晶 陈卫星 编



化学工业出版社

“十三五”普通高等教育本科规划教材

聚物流变学基础

马爱洁 杨晶晶 陈卫星 编



化学工业出版社

·北京·

流变学是研究材料流动与变形的科学，是当代材料科学技术发展中的一门重要学科。本书共5章，涵盖聚物流变学的基础知识、基本理论、流变测量等内容，第1章介绍聚物流变学发展历史及基本概念；第2章讲述聚物流体的黏性与弹性；第3章为聚物流体的流动分析；第4章解析流变学基本方程及应用；第5章介绍流变的测量及应用。

本书可作为高分子材料与工程及相关专业的本科教材，亦是从事高分子材料及其加工成型过程研究、开发、生产的工程技术人员及有兴趣于流变学和高分子科学的科研人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚物流变学基础/马爱洁, 杨晶晶, 陈卫星编. —北京: 化学工业出版社, 2018.8

“十三五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-32519-8

I. ①聚… II. ①马…②杨…③陈… III. ①聚物流变学-高等学校-教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 138313 号

责任编辑: 王 婧 杨 菁

装帧设计: 张 辉

责任校对: 王素芹

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: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 197 千字 2018 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: 49.00 元

版权所有 违者必究



前 言

聚物流变学是研究聚合物流动和变形的科学，是介于力学、化学和工程科学之间的交叉科学，是现代流变学的重要分支，也是当代材料科学技术发展中的一门重要学科。研究聚物流变学对聚合物的合成、加工、加工机械和模具的设计等均具有重要意义。

本书共 5 章，涵盖聚物流变学的基础知识、基本理论、流变测量等内容。第 1 章介绍了聚物流变学的发展历史、研究对象及方法，简述了聚合物典型的流变行为及特征，同时回顾了流变学中常用的力学、数学名词及概念等。第 2 章主要讨论聚合物流体的黏性与弹性，包括流体的类型、流体黏度的影响因素、测定方法，解释了熔体的弹性原理和几种典型的弹性行为。第 3 章以聚合物常见的几种流动方式——圆管中的流动、平行板间的压力流动、平行板间的拖曳流动、环形圆管中的压力流动、环形圆管中的拖曳流动为例，分析了聚物流体的流动行为。第 4 章推导了流变学 3 大基本方程——连续性方程、动量方程、能量方程，介绍了其应用范围，并将其应用在聚合物的平板间拖曳流动和双辊筒压延流动的应力、应变速率、体积流率等的分析中。第 5 章介绍了几种用于流变测量的流变仪——毛细管流变仪、旋转流变仪、转矩流变仪、拉伸流变仪的基本构造和应用，并举例介绍了流变学在聚合物研究中的应用。

本书注重流变学的基本理论和方法的介绍，主要面向高分子材料与工程、高分子化学与物理专业以及相关专业的本科生，奠定从事高分子材料及其加工成型过程研究、开发、生产等的理论基础。同时，本书也可以作为有兴趣于流变学和高分子科学的科研人员的参考书。

本书由马爱洁编写第 1、2、4 章，杨晶晶、陈卫星编写第 3、5 章。在编写和出版过程中，得到了西安工业大学的大力支持并获得教材资助，在此一并表示感谢！

由于编者水平有限，难免存在疏漏之处，敬请读者批评指正。

编者

2018 年 1 月

目 录

第 1 章 流变学概论	1
1.1 流变学的发展历史	1
1.2 流变学的研究对象和方法	5
1.2.1 流变学关于物质的定义	5
1.2.2 流变学的研究方法	7
1.2.3 聚物流变学	7
1.3 聚物流变行为及特征	9
1.3.1 聚合物典型的流变行为	9
1.3.2 聚物流变行为的特征	13
1.4 流变学基本概念	14
1.4.1 流体形变的基本类型.....	14
1.4.2 张量	17
1.4.3 本构方程	23
第 2 章 聚物流体的黏性与弹性	25
2.1 流体的流动类型	25
2.1.1 层流和湍流	25
2.1.2 稳定流动和不稳定流动	26
2.1.3 等温流动和非等温流动	26
2.1.4 一维流动、二维流动和三维流动	27
2.1.5 拖曳流动和压力流动	28
2.1.6 拉伸流动和剪切流动	28
2.2 牛顿流体与非牛顿流体	30

2.2.1	牛顿流体	30
2.2.2	非牛顿流体	31
2.3	聚合物流体的黏度及其影响因素	33
2.3.1	黏度概念及意义	33
2.3.2	普适流动曲线	35
2.3.3	黏度的测定	37
2.3.4	聚合物黏度的影响因素	48
2.4	聚合物流体的弹性	52
2.4.1	流体弹性原理	52
2.4.2	流体的几种弹性行为	53
第3章	聚合物流体的流动分析	60
3.1	聚合物流体在圆管中的流动	60
3.2	平行板间的压力流动	66
3.3	平行板间的拖曳流动	67
3.4	环形圆管中的压力流动	68
3.5	环形圆管中的拖曳流动	69
第4章	流变学基本方程及应用	70
4.1	连续性方程	70
4.1.1	连续性方程的推导	70
4.1.2	应用范围	74
4.2	动量方程	75
4.2.1	作用在运动流体上的力和应力	75
4.2.2	动量方程的推导	76
4.2.3	动量方程的讨论	78
4.2.4	物理意义与应用范围	80
4.3	能量方程	80
4.3.1	内能对时间的导数与傅里叶热传导定律	81
4.3.2	能量方程的推导	83
4.3.3	能量方程的物理意义	90
4.4	平板间的拖曳流动分析	90
4.4.1	简化模型	91
4.4.2	分析与求解	91
4.4.3	结果讨论	95

4.5	双辊筒压延分析	95
4.5.1	双辊筒工作原理	96
4.5.2	简化模型	97
4.5.3	分析与求解	97
4.5.4	无量纲量	98
4.5.5	压力分布方程	99
4.5.6	速度分布方程	101
4.6	柱坐标系下的流体压力流动分析	102
4.6.1	简化模型	103
4.6.2	分析与求解	105
第5章	流变的测量及应用	110
5.1	毛细管流变仪	111
5.1.1	基本构造	111
5.1.2	基本应用	115
5.2	旋转流变仪	116
5.2.1	基本构造	117
5.2.2	测量模式	120
5.2.3	基本应用	120
5.3	转矩流变仪	121
5.3.1	基本构造	121
5.3.2	基本应用	122
5.4	拉伸流变仪	123
5.4.1	基本原理	123
5.4.2	基本应用	124
5.5	流变学在聚合物研究中的应用	126
5.5.1	分子量以及分子量分布的测量	126
5.5.2	长支链含量的测量	127
5.5.3	部分相容聚合物的相行为研究	128
5.5.4	采用 MFI 确定聚合物的加工方法与用途	131
5.5.5	计算流场参数和其他流变参数	132
参考文献	133

第1章 流变学概论

1.1 流变学的发展历史

流变学是研究材料流动和变形的科学，即研究材料的流动、变形及造成材料流动和变形的各种因素之间关系的一门科学，是介于力学、化学和工程等多学科之间的交叉科学。

流变学是一门既古老又年轻的科学，其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。远古时期，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，并在实践活动中应用。公元前1500年，埃及人发明了一种“水钟”（图1.1），它与陶制漏斗相似，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。另外，计时用沙漏也可以说是流变

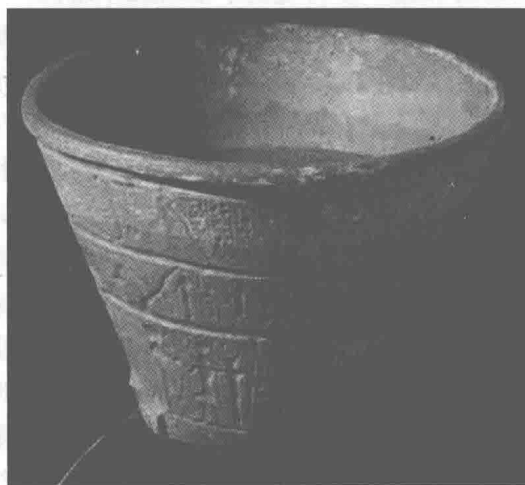


图 1.1 埃及水钟（公元前 1500 年）

学最为古老、经典的应用实例之一。在计时过程中，沙粒由于自重不断地流动着，其流速也随自重的变化而变化，这正是古人流变学的思想在实践活动中的体现。另外，从《墨经》中可以看出，在 2000 多年前我们的祖先对流变学在农田灌溉、河道分流、防汛抗洪等方面已有应用。

公元前 6 世纪，古希腊哲学家赫拉克里 (Herakleitos) 提出了“万物皆流”(everything will flow) 的流变学思想，并在人类社会广为流传。我国古代思想家孔子也曾经说过：“逝者如斯夫，不舍昼夜！”这些将事物看做是运动变化的思想，实际上就是流变学思想的萌芽，而流变学在自然科学上的发展仍处于初始阶段。直到 16 世纪后，伽利略 (Galileo) 提出了一个创举性概念——“液体具有内聚黏性”，人们对于流变学的认识才逐渐深入。16 世纪至 18 世纪流变学发展较快，其中胡克 (Hooke) 建立了弹性固体的应力与应变的关系，牛顿 (Newton) 阐明了流体阻力和切变速率之间的关系。这些发现，特别是牛顿的黏度定律，对流变学的发展起到了十分重要的作用。19 世纪法国泊肃叶 (Poiseuille) 建立的泊肃叶方程，在流变学发展史上是一个很重要的标志。该方程指出了水或其他小分子流体通过圆管时，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，泊肃叶方程至今仍得到广泛应用。作为重要的聚合物工业之一的橡胶工业，当时已经出现，人们已经就生产中所遇到的问题来研究天然橡胶的流动性。英国物理学家麦克斯韦 (Maxwell) 和开尔文 (Kelvin) 很早就认识到材料的变化与时间存在紧密联系的时间效应。麦克斯韦在 1869 年发现，材料可以是弹性的，也可以是黏性的。对于黏性材料，应力不能保持恒定，而是以某一速率减小到零，其速率取决于施加的起始应力值和材料的性质，这种现象称为应力松弛。许多学者还发现，有时应力虽然不变，材料却可随时间继续变形，而这种性能就是蠕变或流动。到 1874 年，玻尔兹曼 (L. Boltzmann) 发展了三维线性黏弹性理论，这对橡胶流变性能的理解和进一步研究起了推动的作用。

尽管流变学某些思想的萌芽如其他科学思想的萌芽一样，在古代就已经产生，而与流变学密切相关的科学，诸如弹性力学、塑料力学、流体力学等，随着工业生产的兴起，早已形成了严格的体系，但是，流变学作为一门独立的科学而出现，则是从 1928 年开始的。在 20 世纪初，当时研究学者们在研究塑胶、金属等工业材料以及血液、骨骼等生物材料的过程中，发现使用古典弹性理论、塑性理论和牛顿液体理论已不能说明这些材料的复杂特性，于是就产生了流变学的思想。经过长期探索，人们终于得知，一切材料都具有时间效应，于是出现了流变学，并在 20 世纪 30 年代后得到蓬勃发展。在流变学发展过程中，美国物理化学家宾汉 (E. O. Bingham) 教授作出了划时代的贡献，是流变学的奠基人。他不仅发现了一类所谓“宾汉流体”(如润滑油、乳油、泥浆等) 的流动规律，而且把 20 世纪以前积累下来的有关流变学的零碎知识进行了系统归纳，并正式命名为“流变学”(rheology，取自希腊文 rheo 或 rhein 为流动、流变，

logy 或 logos 为科学)。1928年,宾汉倡议成立“流变学会”,并创刊《流变学杂志》(Rheol. J.) (1933年后曾停止出版,1957年作为《Transaction of Society of Rheology》重新出版,1978年又恢复最初的名字《Journal of Rheology》)。现代流变学的发展与其他自然科学一样,一开始就是由生产所决定的,是由机械制造、建筑、运输、水利、冶金、宇航和化工(特别是高分子化工)等的迅速发展而促成的。流变学作为力学的一个新分支,它主要研究材料在应力、应变、温度、湿度、辐射等条件下与时间因素有关的变形和流动的规律。在流变学中,聚合物的流变学占很大一部分内容,其中很多和我们的现实生活相关。

直到第二次世界大战爆发之前,美国流变学会仍是世界上唯一的流变学会。1939年,荷兰皇家科学院成立了以J. M. 伯格为首流变学小组;1940年,英国成立流变学家俱乐部,1950年改称英国流变学会;此后,德国、法国、日本、瑞典、澳大利亚、捷克、意大利、比利时、奥地利、以色列、西班牙、印度等国先后成立各自国家的流变学学会;1988年,中国正式成为国际流变学会成员。1945年12月国际科学联合会(International Council of Scientific Unions)组织了一个流变学委员会,1947年在冯·卡门的主持下举行了第一次会议,代表们分别来自于物理、化学、生物科学、大地测量、空气物理、理论和应用力学国际联合会。委员会的职能有对流变学的专门名词进行命名,摘要流变学论文,组织国际流变学会议。1968年前,国际流变学会议每5年举行1次。1968年后,每4年举行1次,交流该时期的最新进展情况。1973年国际流变学委员会被接纳为国际纯粹和应用化学联合会的分支机构,1974年国际流变学委员会被接纳为国际理论和应用力学联合会的分支机构。目前按照国际流变学委员会章程,将世界划分为3个大区,即亚洲区、欧洲区和北美区,国际流变学学术大会也在上述3个大区轮流举行。2012年第十六届国际流变学学术大会在葡萄牙里斯本文化中心召开,来自39个国家的960名代表出席大会,摘要收录论文899篇。我国的流变学发展相对迟缓,最早从事流变学研究的是地质力学家,而最早的关于流变学的书籍则是1961年袁龙蔚编写的《流变学概论》。1965年,中国科学院将雷纳(Raynor)的《理论流变学讲义》引入中国,人们才开始建立流变学的概念,1985年成立中国流变学专业委员会。目前与国际先进的发达国家相比,我国流变学研究的历史还不长,高水平的成果还不多,在国际同领域有较大影响和感召力的流变学学者较少,需要我们的进一步努力发展。

流变学研究对象是从水利、土建、金属材料等,逐渐扩展到高分子材料中去的。许多现代工业,特别是塑料、橡胶、纤维、皮革、油漆和涂料以及食品等工业,其加工和使用过程出现了聚合物的流动和变形等现象,因而产生了聚合物流变学,并推动着它迅速向前发展,尤其是在20世纪30年代之后发展更快,因为在第二次世界大战末期,高分子材料已经成为重要的工业材料。20世纪30~50

年代,许多从事聚物流变学的工作者着手研究流变与加工的关系,其中,大部分的研究对象是塑料,而意大利的马泽蒂(B. Marzetti)、美国的狄龙(J. H. Dillon)和穆尼(M. Mooney)则研究了未硫化橡胶的流动与变形。穆尼于1934年发明了穆尼黏度计,提供了橡胶的质量控制手段。第二次世界大战后,未硫化橡胶流变性能的研究则以材料的黏弹性为主;1948年,魏森贝格(K. Weissenberg)发现了爬杆现象(魏森贝格效应或法向应力效应),开拓了非线性黏弹行为的研究。

20世纪60年代以来,顺丁橡胶推广应用中所出现的问题,使人们重新注意研究弹性体的加工性与流变行为。怀特(J. L. White)、时田昇(N. Tokita)、二宫和彦、克劳斯(G. Klaus)、维诺格拉多夫(T. B. Bhhorpanob)、马尔金(A. Majikhh)、中岛伸之(N. Nakajima)、科林斯(E. A. Collins)等在理论和实践方面做了不少工作。近几十年来,聚物流变学发展的另一个重要特点,是将流变理论应用于橡胶、塑料、纤维等聚合物加工过程中。在塑料领域里,不仅研究热塑性塑料流变学,而且近年来还开展热固性塑料流变学的研究;在橡胶领域里,不仅研究炼胶、压延、压出,而且还研究硫化、挤压成型方面的流变问题。随着高分子物理学的发展,到20世纪50、60年代,高分子物理学中的流动性、黏弹性等内容被逐渐应用于现代聚合物材料加工与聚合过程中,扩充发展而成为聚物流变学和聚合物加工流变学。作为高分子物理学重要分支,聚物流变学的发展除受到力学、物理学和高分子材料学等学科发展的推动外,其几十年的快速发展主要得益于以下3个方面。

(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5大类合成高分子材料得到了突飞猛进的发展。这类材料具有特殊的流变性能:①流动和变形同时具有黏性和弹性;②黏弹性并非普通牛顿黏性和胡克弹性的简单线性加和,属于非线性黏弹性;③变形中会发生黏性损耗,流动时又有弹性记忆效应;④应力、应变响应复杂,应力状态会与全部形变历史有关。除此之外,聚合物的流变性还强烈依赖于材料多层次的内部结构以及流动变形过程中内部的形态和结构变化。因此要解决聚合物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不够,这为流变学的进一步发展提供了契机。

(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理论的完善,更重要的是高性能计算机的出现,深入研究非线性弹性和流变本构方程得以实现。如:雷纳(Raynor)指出施加正比于转速平方的压力则不会出现爬杆现象;R. S. Rivlin获得了不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长的精确解。近30年来,通过设计大分子流动模

型来获得正确描述聚合物复杂流变性的本构方程，建立材料宏观流变性质与分子链结构、聚集态结构之间的联系，从而更深刻地理解聚合物流动的微观物理本质，取得了显著的进步。

(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、拉伸流变仪等的涌现，以及其他测量仪器（光散射、流动双折射等）精密化、多功能化以及普及化，我们可以方便、快捷、准确地获得聚合物的黏度、模量、分子量及其分布等参数；在流动过程中，材料的应力、应变响应及其分布也都可以准确获得。这就可以从物料函数出发归纳和检验本构方程，以指导加工设备的选型和优化加工工艺。

1.2 流变学的研究对象和方法

流变学是研究材料的流动和变形的科学，因此流变学研究的对象就是材料。这里所说的材料既包括流体形态的物质，也包括固体形态的物质。以下将对物质进行流变学上的定义。

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，产生永久变形，形变不可恢复，消耗能量，表现为黏性行为。而固体受到外力作用时发生弹性变形，在外力撤销后形变恢复，表现出弹性行为。且产生形变是储存能量，形变恢复时还原能量，如图 1.2 所示。通常液体流动时遵循牛顿流动定律，而固体形变时遵从胡克定律，其应力、应变之间的响应为瞬时响应。

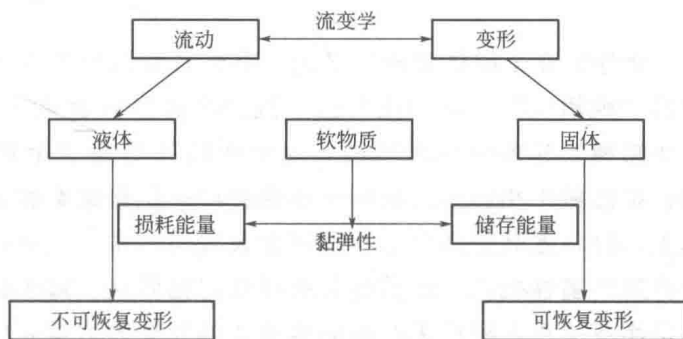


图 1.2 液体流动和固体变形的一般性对比

但是随着科学的发展，出现了不能用经典力学解释的现象。例如，如果水从喷嘴高速喷出，在液滴撞到硬墙上时，变得扁平；然后液滴弹回，在弹性和表面张力的作用下立即变回球形。在这极快的形变过程中时间 (t) 非常短，从而 Deborah 数值 (λ/t) 非常高。所以，即便是低 λ 值的水，此时也表现出弹性特征。法国著名的 Chartres 大教堂的玻璃窗完工于 600 年前，其玻璃一直在“流动”。中世纪时玻璃板上、下厚度一致，但是在重力作用下，如今玻璃顶部薄如纸，而底部却比以前厚了 2 倍还多！这种足够长时间的流动过程使 Deborah 数值变得很小。因此可以说：只要耐心等待，尽管在室温下具有较高 λ 值的固体玻璃也可以被划入液体的范畴。不难发现，时间标尺是衡量流动与变形最重要的尺度之一。

因此流变学从时间的角度出发，对物质进行了新的定义，认为固体与液体两者的差别主要在于外力作用时间及观察者观测时间的尺度不同；认为流动可以视为广义的变形，而变形也可以视为广义的流动。在流变学的范畴中，固体和液体没有实质性的差别，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。从对物质施加应力或应变所产生的响应出发，如果对物质施加一定的应变，物质产生的应力响应时间足够短（瞬时），那么认为该物质在既定的实验条件下是固体；但如果对物质施加一定的应变，物质的应力响应在可观测的时间范围内完全松弛，那么认为在这种情况下该物质是液体。反之，从施加应力后应变响应的变化来定义物质也是一样的，如图 1.3 所示。当施加一定应力条件下，某一物质瞬间产生一个应变且达到平衡，即应变保持不变，此物质即为固体；而施加一定应力后，应变瞬间产生，但却随时间的发展而不断发展，始终无法达到平衡并最终趋于无穷大，此物质为液体。

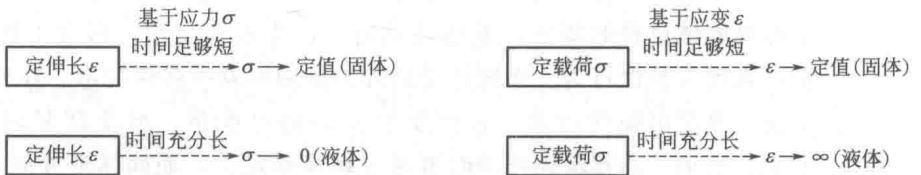


图 1.3 流变学对物质的定义

此外，介于固体和液体之间，存在具有迥异的应力、应变响应和流变行为的“软物质”。“软物质”这一概念由法国科学家 de Gennes 在 1991 提出，主要指触摸起来感觉柔软的，对于弱的外界施加于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，如图 1.2 所示。实际上，材料尤其是高分子材料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定律已无法准确地描述其复杂的力学响应规律，需要发展新的方法、理论来进行研究。

1.2.2 流变学的研究方法

流变学常用的研究方法主要有以下两种。

(1) 宏观流变学

宏观流变学也称连续介质流变学或唯象流变学，是将材料当作连续介质处理，用连续介质力学的方法进行研究，是目前流变学研究最重要和主要的方法之一。它对物质的结构不做任何假设，研究具有不同结构的许多物质的共同形状，力学模型建立各种物质的本构关系的数学方程，并在给定的初始条件和边界条件下求出问题的解答。

(2) 微观流变学

微观流变学也称结构流变学或分子流变学，是从物质结构的角度出发，研究材料宏观流变性质与微观、亚微观结构的关系。

1.2.3 聚物流变学

流变学是一门涉及多学科交叉的边缘科学。聚物流变学，也称高分子材料流变学，是现代流变学的主要分支之一，其研究对象是聚物流体和固体。目前聚物流变学主要研究聚物流体（包括高分子熔体和高分子溶液）在流动状态下的非线性黏弹行为，以及这种行为与材料结构及其他物理、化学性质的关系。聚物流变学的研究内容与高分子物理学、高分子化学、高分子材料加工原理、高分子材料工程、连续流体力学、非线性传热理论等联系密切。粗略地，可分为聚合物结构流变学、聚合物加工流变学以及实验流变学。

(1) 结构流变学

结构流变学又称微观流变学或分子流变学。主要研究聚合物奇异的流变性质与其微观结构——分子链结构、聚集态结构之间的联系，以期通过设计大分子流动模型，获得正确描述聚合物复杂流变性的本构方程，建立材料宏观流变性质与微观结构参数之间的联系，深刻理解聚合物流动的微观物理本质。稀溶液的黏弹理论发展比较完备。由于 Rouse-Zimm-Lodge 等的贡献，已经能够根据分子结构参数定量预测溶液的流变性质。de Gennes 和 Doi-Edwards 贡献了浓体系和亚浓体系黏弹理论，将多链体系简化为一条受限制的单链体系，提出蛇行蠕动模型。结构流变学的发展对聚合物凝聚态物理基

基础理论的研究具有重要价值。

(2) 加工流变学

加工流变学又称宏观流变学或唯象性流变学。主要研究与聚合物加工过程有关的理论与技术问题。绝大多数聚合物的成型加工都是在熔融或溶液状态下的流变过程中完成的，众多的成型方法为加工流变学带来丰富的研究课题。例如：加工条件变化与材料流动性质（主要指黏度和弹性）及产品物理、力学性质之间的关系；材料流动性质与分子结构及组分结构之间的关系；异常的流变现象如挤出胀大、熔体破裂现象发生的规律、原因及克服办法；聚合物典型加工成型操作单元（如挤出、注射、纺丝、吹塑等）过程的流变学分析；多相聚合物体系的流变性规律；模具与机械设计中的种种与材料流动性与传热性有关的问题等。

(3) 实验流变学

实验流变学又称流变测量学，主要是发展流变测量的理论与测量技术。目前已经发展出的流变测量仪器主要有挤出式流变仪（毛细管流变仪、熔体指数仪）、转动式流变仪（同轴圆筒黏度计、锥板式流变仪）、振荡式流变仪、转矩流变仪、拉伸流变仪等。

人们在科学和生产实践中认识到，聚合物成型加工时，加工力场与温度场的作用不仅决定了材料制品的外观形状和质量，而且对材料分子链结构、超分子结构、聚集态结构的形成和变化有极其重要的影响，是决定聚合物制品最终结构和性能的因素。从这个意义来讲，流变学应该成为研究聚合物结构与性能关系的核心环节之一。事实上，当前流变学设计已成为聚合物分子设计、材料设计、制品设计及模具与机械设计的重要组成部分。

研究聚物流变学的意义：①可指导聚合，以制得加工性能优良的聚合物。例如：合成所需分子参数的吹塑用高密度聚乙烯树脂，则所成型的中空制品的冲击强度高，壁厚均匀，外表光滑；增加顺丁橡胶的长支链支化并提高其分子量，可改善其抗冷流性能，避免生胶储存与运输的麻烦。②对评定聚合物的加工性能、分析加工过程、正确选择加工工艺条件、指导配方设计均有重要意义。例如：通过控制冷却水温、冷却水与喷丝孔之间的距离，可解决聚丙烯单丝不圆的问题；研究顺丁橡胶的流动性，发现它对温度比较敏感，故需严格地控制加工温度。③对设计加工机械和模具有指导作用。例如：应用流变学知识所建立的聚合物在单螺杆中熔化的数学模型，可预测单螺杆塑化挤出机的熔化能力；依据聚合物的流变数据，指导口模的设计，以便挤出光滑的制品和有效地控制制品的尺寸。

1.3 聚物流变行为及特征

聚物流体（熔体和溶液）在外力或外力矩作用下，表现出既非胡克弹性体，又非牛顿黏流体的奇异流变性质。它们即能流动，又有形变，既表现出反常的黏性行为，又表现出有趣的弹性行为。其力学响应十分复杂，而且这些响应还与体系内外诸多因素相关，主要的因素包括聚合物的结构、形态、组分，环境温度、压力及外部作用力的性质、大小及作用速率等。以下对聚合物典型的流变行为进行详细介绍。

1.3.1 聚合物典型的流变行为

(1) 魏森贝格 (Weissenberg) 效应

如图 1.4 所示，将聚合物液体与小分子液体（牛顿流体）分别盛在容器中。将一根不断旋转的玻璃棒插入牛顿流体中，由于离心力的作用，液面呈凹形。而若插入聚合物熔体或溶液中，液体没有因为惯性作用而甩向容器壁附近，反而环绕在旋转棒附近，出现沿棒向上爬的“爬杆”现象，这种现象称为魏森贝格效应，又称爬杆效应、包轴效应。

出现这一现象的原因是聚合物液体是具有弹性的液体，在旋转时具有弹性的聚合物分子链将沿着圆周方向取向并出现拉伸变形，从而产生朝向轴心的压力，迫使液体沿棒爬升。

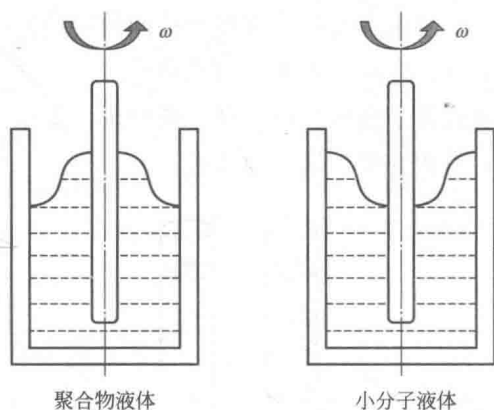


图 1.4 聚合物液体的“爬杆”现象

(2) 无管虹吸现象

将玻璃管分别插入牛顿流体和聚合物溶液，当虹吸开始后，慢慢提出玻璃管并离开液面，可看到牛顿流体（N）虹吸现象中断，而聚合物浓溶液（P）则是继续呈现虹吸现象，如图 1.5 所示。

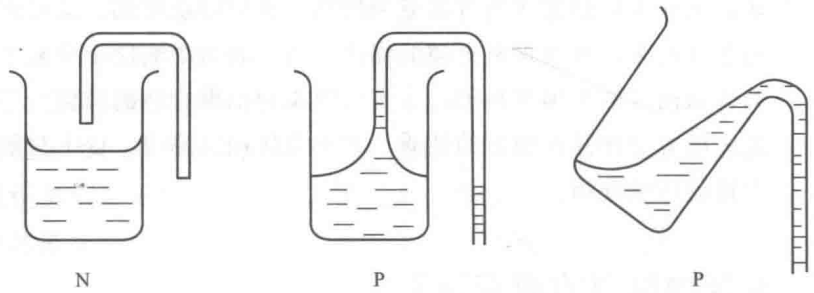


图 1.5 无管虹吸效应

这一无管虹吸现象与聚合物液体的弹性行为有关，这种液体的弹性性质使之容易产生拉伸流动，而且拉伸液流的自由表面相当稳定。聚合物浓溶液和熔体都具有这种性质，因而能产生稳定的连续拉伸形变，具有良好的纺丝和成膜能力，这就是聚合物合成纤维具备可纺性的基础。

(3) 剪切变稀现象

一般低分子液体的黏度小，温度确定后黏度基本不随流动状态发生变化，如室温下水的黏度约为 $10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。而聚合物液体的黏度绝对值普遍很高，一般在 $10^2 \sim 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 范围内。另外对大多数聚合物液体而言，即使温度不发生变化，黏度也会随剪切速率（或剪切应力）的增大而下降，呈现“剪切变稀”行为。

如图 1.6 所示，在相同直径和长度的玻璃管中，分别装有相同量的牛顿流体和聚合物溶液，且两个管中液面的初始高度相同。若同时抽掉底板，则发现装有聚合物溶液的管中液体流动速度逐渐变快，先流完。这正是聚合物液体在重力作用下发生“剪切变稀”效应的缘故。

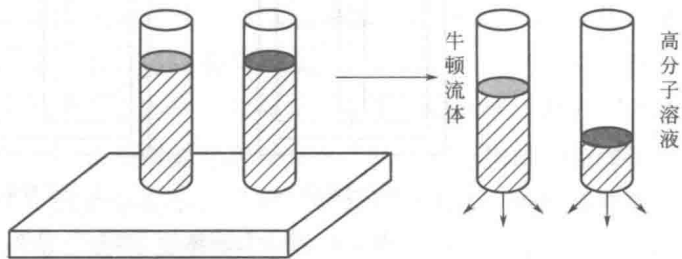


图 1.6 重力作用引起聚合物液体剪切变稀的现象