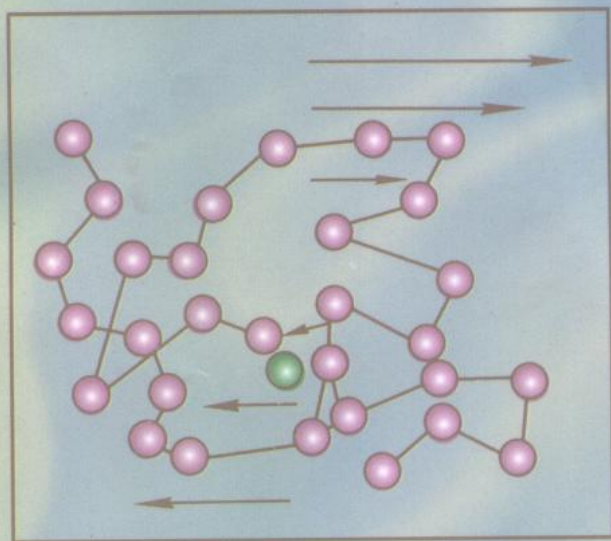


聚物流变学基础

顾国芳 浦鸿汀 编著



同济大学出版社

聚物流变学基础

顾国芳
浦鸿汀 编著

同济大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

聚合物流变学基础/顾国芳编著. —上海:同济大学出版社,
2000

ISBN 7-5608-2097-2

I. 聚… II. 顾… III. 高聚物-流变学

IV. 0631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 46490 号

聚合物流变学基础

顾国芳 蒲鸿汀 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号 邮编:200092)

新华书店上海发行所发行

同济大学印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:8 字数:230千字

2000年1月第1版 2000年1月第1次印刷

印数:1—1500 定价:11.00元

ISBN7-5608-2097-2/O·177

目 录

0 绪论	(1)
0.1 定义	(1)
0.2 聚物流变学研究的内容	(1)
0.3 聚物流变行为的特性	(2)
0.4 聚物流变学的应用	(7)
0.5 本书的内容	(7)
1 流变学的基本概念	(9)
1.1 简单实验	(9)
1.2 应变	(9)
1.3 应力	(13)
1.4 应力的分量表示法和应力张量	(13)
1.5 简单实验中的应力张量	(15)
1.6 接触力(内力)	(19)
1.7 应变张量	(21)
1.8 均质性和各向同性	(24)
2 线性弹性	(26)
2.1 虎克定律和弹性常数	(26)
2.2 线性弹性变形的特点	(27)
2.3 弹性常数之间的关系	(28)
2.4 聚合物的弹性模量	(31)
2.5 线弹性的适用范围	(38)
2.6 线弹性变形的热力学分析	(39)

2.7	弹性模量的测定	(41)
2.8	聚合物的体积模量	(47)
2.9	多相系统——加填料的聚合物	(48)
2.10	结晶聚合物	(53)
	习 题	(56)
3	线性粘性流动	(61)
3.1	稳定的简单剪切流动	(61)
3.2	牛顿定律	(62)
3.3	线性粘性变形的特点	(64)
3.4	流动方式	(65)
3.5	粘度的测定	(74)
3.6	聚合物稀溶液的粘度	(82)
3.7	悬浮体的粘度	(89)
3.8	聚合物熔体的粘度	(91)
	习 题	(97)
4	非线性弹性——橡胶弹性	(100)
4.1	橡胶弹性的特点	(100)
4.2	橡胶弹性的唯象理论	(101)
4.3	橡胶弹性的热力学分析	(108)
4.4	橡胶弹性的统计理论	(113)
	习 题	(116)
5	非线性粘性(非牛顿流体)	(118)
5.1	聚合物熔体流动特性	(118)
5.2	非牛顿流体的稳态剪切流动	(121)
5.3	Weissenberg-Rabinowitch 校正	(122)
5.4	非牛顿流体的流动曲线	(126)

5.5	聚合物熔体的流动曲线	(133)
5.6	法向应力效应	(141)
5.7	扭矩式流变仪	(143)
	习 题	(150)
6	线性粘弹性	(153)
6.1	线性粘弹性的基本概念	(153)
6.2	线性粘弹性的定义 Boltzmann 加和原理	(158)
6.3	聚合物的蠕变柔量	(164)
6.4	蠕变和回复实验	(167)
6.5	松弛模量	(171)
6.6	恒定应力速度和恒定应变速度实验	(172)
6.7	蠕变柔量与松弛模量的关系	(175)
6.8	动态力学性能	(181)
6.9	Laplace 变换及其在粘弹性中的应用	(189)
6.10	时温等效原理及移动因子	(191)
6.11	粘弹性的力学模型	(200)
6.12	聚合物的粘弹性函数	(204)
6.13	松弛谱和推迟谱	(211)
	习 题	(215)
7	聚合物的断裂和强度	(217)
7.1	聚合物的断裂模式	(217)
7.2	聚合物的断裂过程和断裂强度	(218)
7.3	固体聚合物的屈服行为	(227)
7.4	固体聚合物的强度	(231)
7.5	聚合物断裂的裂缝理论	(237)
7.6	聚合物断裂的分子理论	(242)

0 绪 论

0.1 定义

流变学(Rheology)是研究材料变形与流动的科学。聚合物随其分子结构、分子量的不同,以及所处温度的不同,可以是流体或固体,它们的流动和变形的规律各不相同,也即有着不同的流变性能。聚合物流变学系研究聚合物及其熔体的变形和流动特性。

0.2 聚合物流变学研究的内容

聚合物流变学研究的内容如下:

(1) 聚合物流变行为与数学模式

聚合物的变形和流动在不同的环境条件下及随分子结构的不同具有不同的规律,可以用数学式,即应力与应变的关系或应力与应变速率的关系式来表示。这就是流变学的数学模式。本书将讨论线性弹性、线性粘性、非线性弹性、非线性粘性和线性粘弹性这五个数学模式。

(2) 聚合物的流变行为与环境参数如温度、压力和化学环境的关系。

(3) 材料参数如分子量、分子结构、添加剂的浓度等对聚合物流变性能的影响。

(4) 聚合物流变性能表征和测定方法。

(5) 聚合物流变学的实际应用。

0.3 聚物流变行为的特性

为什么有必要对聚合物的变形作专门的研究呢？这是因为经典的有关变形的理论不适用于聚合物材料。

1. 经典的力学模式

(1) 固体的经典模式 在经典力学中,一般考虑两种模式:刚体(Rigid solid)和线性弹性体(Linear elastic solid)或虎克弹性体。

刚体不改变形状。在基本的力学处理中,只考虑物体的平动和转动而不考虑其形状的变化,这种物体称为刚体。

弹性体的形状取决于所施加的力。很显然,这种物体有一定的形状,施加力时,其形状发生变化,而力被移去后,物体即恢复其原有的形状。

对于金属、其他结晶固体和玻璃态固体,我们发现,如果变形比较小,在轴向拉伸试验中长度的变化是正比于所施加的力的。这种力学模式称为线弹性(Linear elasticity),它对许多固体是适用的。

钢是刚体还是弹性体取决于实验方法。如果力较小,测量方法不十分精密,钢可被认为是刚体。如果力较大,测量方法较精密,我们就能测出钢的变形,这时钢可被看作为弹性体。在别的实验中(如振动的衰减或施加很大的力,使钢材出现永久变形或断裂时)这两种模式都不适用,必须采用更复杂的模式。因此,如果我们说“钢是弹性体”这是不确切的,应该说“钢在这些实验中表现为弹性体。”

(2) 液体的经典模式 在经典力学中常常讨论的是两种液体的模式:完全流体(Perfect fluid)和线性粘性流体(Linear viscous fluid)或牛顿流体。

在完全流体中,流体作用在任何表面上的力总是垂直于该表面。而且,一部分流体作用在相邻部分上的力,也总是垂直于这两

部分流体之间想象的界面。这种力称为静水压 (Hydrostatic pressure)。这种模式被应用于水力学、气动力学以及流体力学中。

对于线性粘性流体,如流体是静止的,静水压也是各向同性的 (Isotropic)。如施加任何别的力,流体发生变形,这种变形称为流动。最简单的实验是流体通过小口径管子的流动。我们发现,流动速度正比于所加之力。

对于像空气和水这样的流体,离管壁较远的部分可被认为是完全流体,而接近管壁的部分则可被认为是粘性流体。在某些实验中(涉及超声波的实验)就需要更复杂的模式。

实际上,完全流体可被认为是粘性流体的一种特殊情况,即当速度梯度很小时的粘性流体。

2. 晶体和液体的热力学含义

晶体和液体除其力学意义外,还用来表示材料的热力学性质和分子结构。对低分子物质,我们可以得出其比容或比热随温度变化的曲线,如图 0.1 所示。

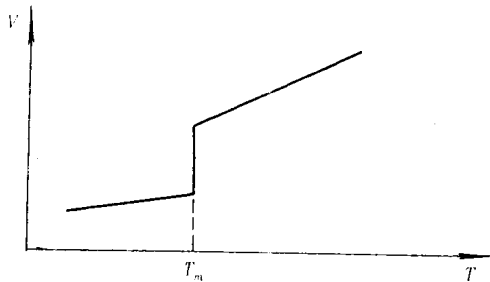


图 0.1 比容-温度曲线

如果实验从较低温度开始,并以恒定的速度加热,比容随温度线性地增加,当到达某一温度 T_m 时,比容继续增加而温度却保持不变,这一温度 T_m 即材料的熔点,进一步加热,比容又随温度的升高而增加,但增加的速度与以前不同。熔点具有热力学的意义,即在 T_m 时,晶体与液体的自由能相等,因此,可以共存于平衡系

统中。

低于 T_m 时,该材料在力学上是线弹性体。如果用 X 射线加以测定,可以得到明显的衍射线,因为它是结晶体。这意味着原子的排列在长程内是有序的。

高于 T_m 时,该材料表现为线性粘性流体,X 射线衍射图上没有明显的衍射线。这意味着液体只是短程有序而不是长程有序的。这种材料也可称为无定形(Amorphous)材料。

在熔点时材料发生相变,即从晶相变为液相。

3. 聚合物的特性

聚合物的情况与上述的不同,甚至连固体与液体的界线也是不明确的。聚合物的情况要复杂得多,我们先考虑两个特别的情况。

(1) 在液氮中冷却的硫化天然橡胶 如将这种橡胶快速地在液氮中冷却,然后加热,我们可得到如图 0.2 所示的比容-温度曲线。

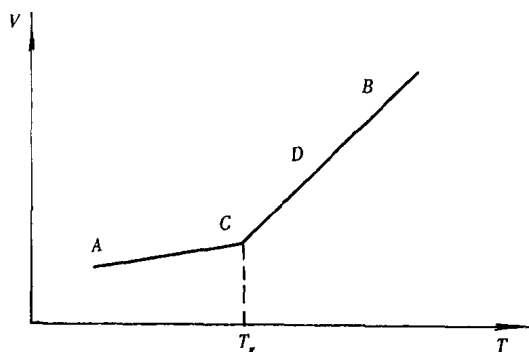


图 0.2 硫化橡胶的比容-温度曲线

开始时比容随温度线性增大,当温度达到约 -70°C (图中 T_g) 时,曲线的斜率发生变化,继续加热,比容随温度以较快的速率增加。与低分子物质不同,这里不存在比容突然增加而温度保持不

变的现象,即没有相变发生。

在低温时(图中 A 区域),橡胶表现为刚性体,但其刚性只及金属的十分之一或百分之一。在高温时(图 0.2 中 B 区域),橡胶表现为弹性体。但其刚性约只及在 A 时的千分之一,而且延伸可高达原长的四倍而不致断裂,同时力和延伸的关系已不是线性关系。此外,硫化橡胶不会变为粘性流体。因此,我们可以说硫化橡胶在分解温度到达之前总是固体。

与低分子物质不同,橡胶虽是固体,但并非结晶体,在 X 射线图上并无明显的衍射线。这说明其分子排列是无序的,与液体类似。所以,它是无定形固体。

我们把硬的无定形材料(低温时)称为玻璃体材料(Glass),因为它们类似于无定形的硅酸盐玻璃;温度较高时的软质材料称为橡胶(Rubber)或高弹体(Elastomer)。但应注意,从玻璃态到橡胶态的转变并不是相变。同时,线弹性的模式对高弹态的材料是不适用的(如变形相当大时),应采用非线性弹性的模式。虽然,当变形较小时,线弹性适用于高弹体,但在数值上相差很大,高弹体的刚性通常比金属低几个数量级。

温度 T_g 被称为玻璃化温度(Glass transition temperature)。玻璃化温度是聚合物的一个很重要的参数,它决定了聚合物的用途。如 T_g 高于使用温度,该聚合物可用作为硬塑料,反之,则为橡胶或高弹态材料。

如果在温度接近 T_g 时做实验,我们发现,硫化橡胶的变形还随时间的增加而增加(图 0.3),我们称之为变形的时间依赖性(Time-dependent behavior)。对硫化橡胶来说,当力移除后,它会恢复到原来形状。

对这种性质,我们需要引进另一种新的模式来描述它,即粘弹性(Viscoelasticity)。施加的力较小时,粘弹性是线性的,施加的力较大时则是非线性的。

(2) 未硫化的天然橡胶 如天然橡胶未经硫化,其比容-温度

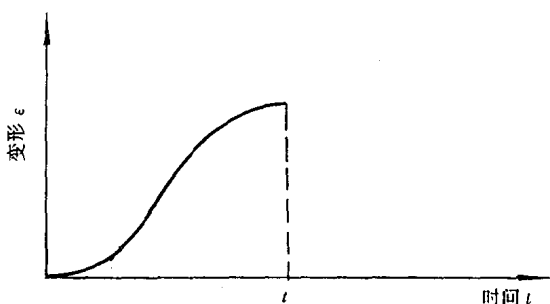


图 0.3 变形的时间依赖性

曲线与图 0.1 类似, X 射线衍射图也类似。但在高温时, 它会流动, 粘度要比低分子物质高好几个数量级, 当施加力较大时, 它不是牛顿流体, 需要用非线性的粘性流体模式来描述。

在图 0.2 中的 D 区域, 温度稍高于 T_g , 它表现为弹性体(如力较小, 施加后即移除)。但如果力不移除, 未硫化橡胶的变形会随时间增加, 而且是不能恢复的, 这种永久性的变形称为冷流动。在短时间的实验中, 它是弹性体, 而在长时间的实验中, 它表现出粘性, 即时间依赖性, 而且表现出流体的性质, 我们称之为粘弹性液体(Viscoelastic liquid)。

综上所述, 聚合物的流变性有如下特点:

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

(2) 高弹性 这是聚合物特有的流变行为。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 聚合物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粘性变形。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。

0.4 聚物流变学的应用

聚合物被广泛应用于各种材料,如塑料、橡胶、纤维、薄膜和涂料等。它们的加工成型和使用性能在很大程度上取决于其流变行为。

首先是流变学提出描述聚物流变性的各种数学模式,从而引入描述其流变行为的常数和函数,为开发新材料提供表征其流变性的依据。例如,表征材料刚性的弹性模量 E 、表示材料在受周期性作用力时能量损耗的损耗模量 G'' 和损失角正切 $\tan\delta$ 等。

聚物流变性又是其加工成型的基础。聚合物的加工成型大多在熔融状态下或溶液状态下进行,它们的粘度的温度依赖性及其剪切速率依赖性确定加工工艺参数的重要依据。

研究聚合物的流变行为,最近又为研究聚合物的分子结构提供了重要的信息。例如,研究聚合物稀溶液的粘度可以测定分子量和支链聚合物的支化度;测定橡胶模量的温度依赖性可以了解其交联程度等。

0.5 本书的内容

本书讨论聚合物材料各种不同的流变行为,虽然数学演绎对于加深理解是十分重要的,但本书将着重于物理意义方面。本书将提供较完整、系统的聚物流变学的概念、理论、实验方法等,为学生阅读专业文献打下基础。

由于聚物流变学本身在不断地发展,不断地完善,文献中有关的术语、概念和理论可能会有不一致的地方,甚至有所争议,这需要进行不断地研究来解决。读者在阅读本书时,应注意独立判断。

在绪论后,将有一章讨论流变学的基本概念,然后分章介绍流变性的各种数学模式。每章包括该模式的基本概念、适合于该模式的材料的性质及其测定方法、这些性质与分子结构的关系以及这些性质与环境参数的关系、从结构角度解释这些性质等。将讨论的模式包括:线性弹性(Linear elasticity),线性粘性(Linear viscosity),非线性弹性(Non-linear elasticity),非线性粘性(Non-linear viscosity)和线性粘弹性(Linear viscoelasticity)。最后一章讨论聚合物材料的断裂行为和强度。

1 流变学的基本概念

在流变学中讨论变形时,要研究变形时应力与应变的关系;而讨论流动时,要研究应力与应变速率的关系。因此,首先要定义材料发生各种变形或流动时的应力、应变和应变速率。

1.1 简单实验

实际材料发生的变形和受力情况是复杂的,要找出其应力应变的关系十分困难。因此,在流变学中采用一些理想化的实验,使应力和应变能很准确地定义和分析。这种理想化的实验被称为简单实验(Simple experiments)。在简单实验中,材料是均匀的,各向同性的,而材料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、应变与坐标及其方向无关。下面讨论在这些简单实验中应力和应变的定义。

1.2 应变(Strain)

1. 各向同性的压缩和膨胀(Isotropic compression and expansion)

在各向同性膨胀中,任何形状的试样都变为几何形状相似但尺寸较大的试样。现在来讨论一个立方柱体,其边长为 a, b, c (如图 1.1 所示)。

膨胀后,立方柱体的各边长变为 a', b', c' 。每条边增加的倍数是相同的,即

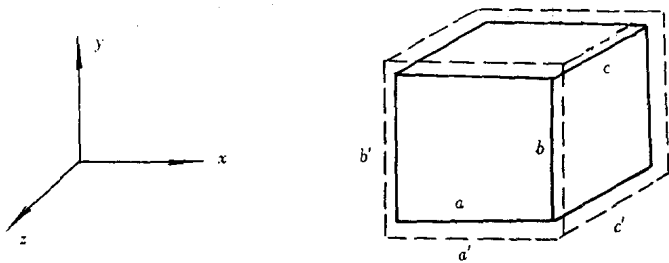


图 1.1 各向同性膨胀

$$a' = a\alpha$$

$$b' = b\alpha$$

$$c' = c\alpha \quad \alpha = \frac{a'}{a} = \frac{b'}{b} = \frac{c'}{c}$$

$\alpha > 1$, 试样膨胀; $\alpha < 1$, 试样被压缩, α 称为伸缩比 (Stretch ratio), 是描述变形的一个参数。 α^3 则可表示体积的变化。

在许多情况下, 变形是很小的, 即 α 很接近 1:

$$\alpha = 1 + \epsilon$$

$$\epsilon = \alpha - 1 = \frac{a' - a}{a} = \frac{b' - b}{b} = \frac{c' - c}{c} \quad (1.1)$$

$$\epsilon \ll 1$$

这里, 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。

另一个表示变形的办法是用体积的变化量 $\Delta V/V_0$, V_0 是原始体积, ΔV 是体积之变化量:

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

由于 $\epsilon \ll 1$, 故

$$\Delta V/V \approx 3\epsilon \quad (1.2)$$

即体积的分数改变 (Fractional change), $\Delta V/V$ 是边长的分数变化 ϵ 的三倍。

各向同性膨胀是均匀的 (Homogeneous) 变形。物体内任何体积单元都变化 α^3 倍。当然物体不一定是立方柱体。

2. 拉伸和单向压缩 (Extension and uniaxial expansion)

在拉伸实验中, 试样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试样, 其边长分别为 l, b, c (图 1.2)。

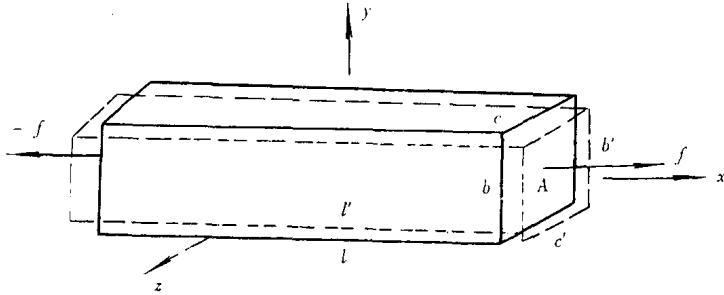


图 1.2 拉伸实验

拉伸后, 在拉伸方向上伸长, 即长度 l 增加, 而另外两个方向上则收缩, 边长分别变为 l', b', c' :

$$l' = \lambda l$$

$$b' = b\mu$$

$$c' = c\mu$$

λ 称为伸长比 (Extension ratio)。体积变化为

$$V/V_0 = \lambda\mu^2$$

如变形较小, 则有

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

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

$$\epsilon = \frac{l' - l}{l}, \quad \delta = \frac{b - b'}{b} = \frac{c - c'}{c} \quad (1.3)$$

ϵ 为长度的分数增量, δ 为侧边长的分数减量。 ϵ 称为应变。通常用它来表示变形, 当然这还是不充分的。体积的分数变化为