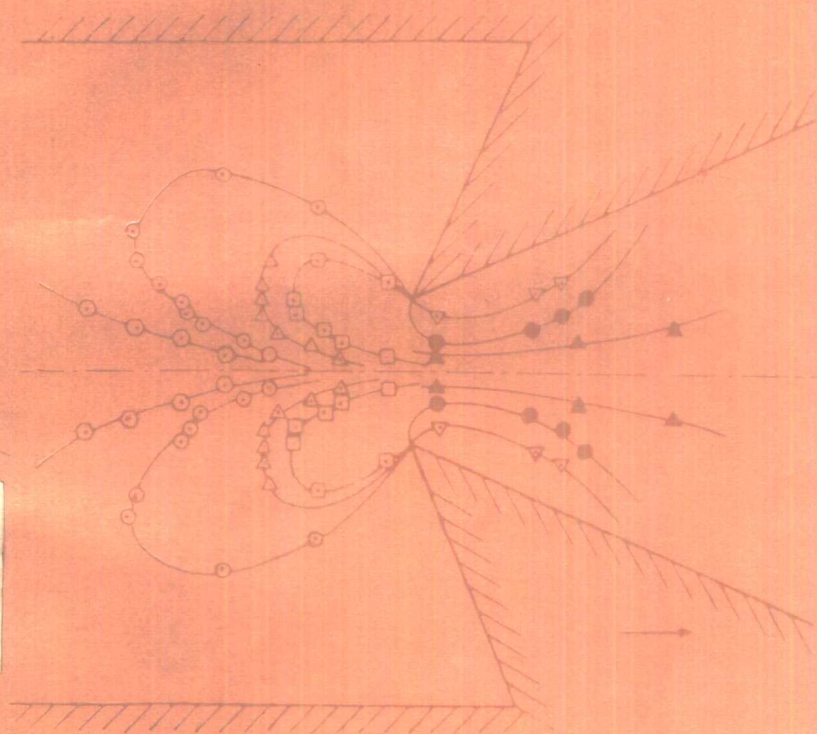


聚合物加工流变学

[美] C. D. 韩 著



科学出版社

聚合物加工流变学

〔美〕C. D. 韩 著

徐 僖 吴大诚 等 译

科 学 出 版 社

1 9 8 5

内 容 简 介

聚合物制品的性能取决于聚合物的结构和加工成型方法。聚合物流变学是指导聚合物加工的重要理论基础，正日益受到高分子界的重视。

本书结合作者多年的科研工作比较系统深入地论述了流变学与聚合物加工之间的相互关系。全书分三个部分：第一部分介绍与聚合物加工有密切联系的流变学的基本原理，第二部分讨论聚合物熔体经过不同口模的流动行为，第三部分探讨如何借助流变学基本原理分析一些重要的聚合物加工操作中出现的现象。每章末附有习题。

本书理论与实际结合，既适于高等院校有关专业师生用作教学参考书，也适于从事高分子材料科研和加工的人员参阅。

Chang Dae Han

RHEOLOGY IN POLYMER PROCESSING

Academic Press, 1976

聚合物加工流变学

[美] C. D. 韩 著

徐 僖 吴大诚 等 译
责任编辑 尚久方 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年11月第一版 开本 * 787×1092 1/32
1985年11月第一次印刷 印张：14 1/4
印数：0001—2,800 字数：320,000

统一书号：13031·3046
本社书号：4222·13—4

定价：3.55 元

中译本序言

高分子材料具有各种各样的优越性能，几乎在所有部门都得到了应用。产品的质量取决于材料的选择和加工条件。流变学是聚合物加工的理论基础。绝大多数聚合物的加工成型都要经过聚合物熔体或溶液的流动和形变过程。聚合物流体的流变行为比较复杂，不仅决定于温度和剪切或拉伸速率，而且与聚合物的分子结构、分子量、分子量分布和添加剂浓度等有关，它具有非牛顿粘度、弹性回复和分子定向作用等一般简单流体不具有的特点。聚合物流变学的任务就是根据应力、应变和时间等参数探索聚合物流动和形变的发生和发展的规律。研究聚合物的流变学有助于了解聚合物的加工特性，确定最适宜的加工条件，制取最佳性能的产品；借助流变学的概念和方法，可以研究与聚合物流变性质有关的一些分子参数，为合成具有预期性能的聚合物提供理论依据。

聚合物流变学涉及弹性力学，塑性力学和流体力学，应用到的数学有积分变换、张量计算、泛函分析、微分几何、数理逻辑和概率论等，初学者颇难入门，因此它虽有很强的实际应用性，但普及并不广泛。

C. D. 韩从事聚合物流变学研究多年，有关论著甚多。《聚合物加工流变学》一书好在能深入浅出，从加工成型的实际出发对流变学的基础理论、熔融聚合物的流变行为和一些具有代表性加工操作中聚合物的流变学分别作了系统的介绍和全面分析。全书除附录外共十二章，层次清晰，每章皆附有思考题和参考文献，为读者进一步深入学习，提供了不少方

便。

中译本的出版无疑对普及这一新兴边缘学科的知识，促进高分子科学和生产的发展将会起到一定的作用。这一专著对从事高分子科学和工程的科技人员和高等院校有关专业的师生都有参考价值。

徐 僖

1983年11月，成都

序

数十年来，我们已经见到一些新的合成聚合物材料进入市场，补充了常用的天然原始材料的不足。合成纤维，合成橡胶以及用作包装、饮料瓶罐和建筑材料的塑料，就是一些有代表性的实例。与此同时，我们亦观察到，为了对每一新的材料寻求最适宜的加工条件，聚合物加工工业在改进沿用的加工技术和创立新的加工方法方面所作出的不断努力。也就是说，聚合物材料的可加工性与聚合物加工工业有密切联系。因此，创立一种或一些能够评价新聚合物的可加工性和改进现行加工条件的方法，对提高产品的力学或其它性能是一个重要的步骤。可以认为，聚合物材料的可加工性与其在熔融状态时的流变性是紧密相关的。

有两个与聚合物加工有重要关系的基本的流变性能，它们是材料的粘性和弹性。除许多其它因素外，这些流变性能还取决于聚合物的分子结构、分子量和分子量分布，亦决定于加工条件，如熔体温度、压力和流速等。因此，较好地理解流变性能和分子特性之间以及流变性能和加工条件之间的相互关系，对聚合物材料的可加工性作出评定的标准是很重要的。例如，它可以帮助人们确定使产品尽量达到所希望的一些特定的力学性能的聚合物共混体的配方。它亦可帮助人们选择合适的加工设备。

有许多聚合物的加工技术需要更好地从根本上加以了解。在生产上采用的一些典型的主要加工方法有螺杆挤出（单螺杆和多螺杆）、纤维纺丝、薄膜挤出、冷拉伸、吹塑、热成

型和注塑。在生产中大多数操作采用的皆是聚合物本体。采用聚合物本体而不采用聚合物溶液的一个很明显的原因是出自经济上的考虑。采用聚合物本体可以避免在完成加工工序以后由于回收溶剂经常遇到的困难和巨大的操作费用。然而，对聚合物熔体的处理比对聚合物溶液要更困难些。对某些聚合物熔体的处理特别需要格外留意。例如，温度控制系统一旦失灵，聚合物将在加工设备中发生降解。

对任一聚合物加工技术的正确了解皆需要具备科学和工程方面若干分支领域的知识，如高分子化学、高分子物理、非牛顿粘弹流体力学和质能传递等。在解释诸如“分子量相同，含有许多长支链的聚合物比含有少量或不长支链的聚合物粘性小，但弹性大”这一类所观察到的实验结果时，仅用从连续介质力学方面推导出来的许多杰出的理论是没有多大帮助的。这显然说明了这一论点，即为了解许多尚未获得解答的问题，需要具有在形变下有关高分子结构的分子方面和粘弹理论的唯象方面的知识。

为了更清楚地说明这一点，让我们研究一下聚合物加工中最熟悉的几种中的一种，即纤维纺丝。不论是了解哪一种纺丝工艺(湿纺、干纺或熔纺)，皆需要有动量、能量和(或)传质方面的知识。此外，为了解诸如在拉伸时的分子取向作用，在冷却时的结晶度以及纤维在被拉伸和冷却时的表面特征等复杂问题，亦需要有在形变时高分子行为的知识。

与开发新聚合物材料及其生产技术的同时，在更好了解这些材料的流变性和分子性质之间的关系方面，以及开发聚合物加工技术方面，亦取得了相当可观的进展。近年来，学术界和产业部门对于运用流变学原理解决各种聚合物加工操作中出现的问题的兴趣在不断地增长。

鉴于在原理上有进一步建立流变学和聚合物加工之间的

相互关系的必要,我写了这本书,希望对学术界和产业部门的研究人员能起到一些促进作用。

本书分为三个部分。第一部分讨论了流变学的一些基本原理,这部分虽然不是绝对必要的,但可帮助读者理解将在其它两个部分讨论到的各种复杂的流动问题。第二章讨论了变形体的运动学,这对理解第三章中列举的流变模型所涉及到的基本原理是很重要的。在讨论第二章和第三章中一些重要原理时皆未作严格的数学论证,主要原因有二:一是为了避免冲淡那些主要关心聚合物加工中产生的流变学问题的读者的兴趣,这些流变学问题将在本书其余章节中讨论;另一原因是本书篇幅有限。第四章将尽可能借助分子粘弹理论讨论流变性和分子参数之间的一些实验关系。第四章的目的是要强调仅仅采用唯象方法对充分了解聚合物加工中所涉及到的各种问题是沒有多大帮助的。

第二部分讨论聚合物熔体经过不同形状的挤出口模产生的流动问题。第五章讨论聚合物熔体经过毛细管和缝式口模的流动,第六章讨论经过有锥度和非圆形口模的流动。讨论的重点放在流体的弹性的作用方面,这对更好地了解在各种聚合物加工操作中经常遇到的许多相当复杂的流动问题是极为重要的。考虑到聚合物加工工业的实际意义,第七章讨论两相聚合物体系,即聚合物共混体和含填料聚合物,在挤出时所涉及的主要问题。

第三部分讨论一些在生产上重要的具有代表性的聚合物加工操作:纤维纺丝、薄膜吹塑、共挤出和注塑。这部分的目的是要说明如何借助流变学基本原理更好地理解一些在生产上重要的聚合物加工操作中涉及到的原理和出现的现象。并没有将加工条件和产品的物理/力学性能联系起来。选择这四种聚合物加工方法加以讨论,在一定程度上是受本人过去几

年研究活动的影响而确定的。虽然如此，我认为它们代表了在聚合物加工工业中相当大一部分实际的聚合物加工操作。

第三部分还讨论了在自由挤出、纤维纺丝和平膜挤出以及薄膜吹塑等聚合物加工操作中遇到的熔体流动的不稳定性。深入地理解某一聚合物加工操作中出现的流动不稳定现象的原因，对改进产品质量和提高生产率是很重要的。流动不稳定性的出现往往使生产率受到限制。

在每章末附有习题。有些题目内容简短，有结论性的解答；另一些题目内容广泛，有争议。读者能同意本人的看法，即在聚合物加工操作中要提出用解少数几个方程便可解决的简单问题是不容易的。我希望在所列习题中有些能促进读者作进一步的研究。

本书是为科研工作者、从事实际工作的工程师和具有研究生水平的学生而写的。可用作流变学和聚合物加工方面研究生课程的教科书。

熟悉流变学的一些基本原理对于更好地了解出现在聚合物加工中的复杂流动问题，关系极其重大，我在书中试图对这些领域加以说明。然而，应该指出，这一课题的范围太宽，无法对涉及的许多其它重要原理及其应用加以介绍。同时，提供的论述也是不完善的。本书中许多例证尽可能取自我过去几年所进行的研究工作。这样作仅仅是因为我对自己的实验结果的细节比取自文献的更加熟悉。如果本书能在填补聚合物加工的流变学理论和实践之间的空隙方面稍有帮助，我将感到满意。

对过去几年中以这样或那样方式支持我的研究工作的许多工业界的同事们表示衷心的感谢。他们的姓名不胜枚举。最应感激的是我过去的一些学生，M. Charles, L. H. Drexler, A. A. Khan, K. U. Kim, R. R. Lamonte, J. Y. Park, L.

Segal 和 T. C. Yu 等博士,他们在与我合作期间曾耐心地进行了许多困难而费时的实验和理论研究工作。我还要感谢我的勤奋的学生 Y. W. Kim 先生,他现在将要完成博士论文,在制作显微照片时曾给予我许多帮助。没有这些人士参与工作,本书是绝不可能出版的。我非常感谢无私地用去很多时间校订原稿的 I. Wilenitz 博士对我的无法估价的帮助。衷心感谢允许我复制原登载在期刊上的文献的出版者们。我还要感谢对原稿提出过许多建设性意见的田纳西大学教授 J. L. White。

最后,我十分感激过去几年中在我从事一些课题研究和撰写本书时,在周末和夜晚为我经受了許多艰辛的我的一家。

(徐僖译)

目 录

第一章 引论	1
1.1 在聚合物材料流动中的一些不寻常特性	1
1.2 流变学基础	4
1.3 流变学在聚合物加工中的应用	11

第一部分 流变学基础

第二章 可形变体的运动学与应力	18
2.1 引言	18
2.2 运动的描述	18
2.3 空间坐标中的运动学	21
2.4 移动(随流)坐标中的运动学	28
2.5 应力的描述	34
习题	37
第三章 粘弹流体的流变状态方程	38
3.1 引言	38
3.2 流变状态方程	41
3.3 模型预示与实验数据的比较	61
3.4 流变模型对聚合物加工问题的应用	68
习题	71
第四章 聚合物材料的流变性质与分子参数之间的关系	73
4.1 引言	73
4.2 聚合物的分子粘弹理论	74
4.3 流变性质对分子参数的依赖性	81

4.4 松弛谱与其它粘弹性质之间的关系	96
习题	101

第二部分 熔融聚合物的流变行为

第五章 熔融聚合物通过圆形和缝式口模的流动	103
5.1 引言	103
5.2 入口区中的流动	105
5.3 完全发展区中的流动	122
5.4 出口区的流动	130
习题	148
第六章 熔融聚合物通过几何形状复杂的口模的流动	151
6.1 引言	151
6.2 熔融聚合物通过恒定截面矩形管道的流动	154
6.3 熔融聚合物通过收敛管道的流动	164
6.4 在几何形状复杂的口模中熔融聚合物的应力分布	186
习题	191
第七章 两相聚合物体系的流变行为	193
7.1 引言	193
7.2 两相聚合物共混体的流变行为	197
7.3 填充聚合物的流变行为	214
习题	222

第三部分 一些代表性的聚合物加工操作 和熔体流动不稳定性

第八章 纤维纺丝	226
8.1 引言	226
8.2 成纤材料的流变行为	228
8.3 纺丝过程的原理	243
8.4 两相聚合物体系的纺丝	267
习题	276

第九章 薄膜吹塑	278
9.1 引言	278
9.2 薄膜吹塑过程的流变问题研究	280
9.3 薄膜吹塑过程的加工特征	295
习题	307
第十章 共挤出	309
10.1 引言	309
10.2 通过缝式口模共挤出	311
10.3 通过圆形口模共挤出	322
习题	333
第十一章 注塑	334
11.1 引言	334
11.2 熔融聚合物在注塑过程中的流变行为和传热特征	337
11.3 注塑时的残余应力和分子取向	343
11.4 两相聚合物体系的注塑	348
习题	354
第十二章 聚合物加工操作中熔体流动的不稳定性	356
12.1 引言	356
12.2 挤出中的熔体破坏现象	357
12.3 熔体纺丝和平膜挤出中的拉伸共振现象	370
12.4 薄膜吹塑中的膜泡不稳定性	381
习题	385
附录 A 张量分析介绍	386
A.1 张量定义和符号	386
A.2 张量运算	388
A.3 笛卡尔坐标系中的变换律	389
A.4 二阶张量的性质	392
A.5 张量微积分	399
习题	403

附录 B 测定流体粘弹性的方法.....	405
B.1 稳态流动测量	406
B.2 振荡流动测量	413
参考文献.....	417
符号.....	434
主题索引.....	436

第一章 引 论

1.1 在聚合物材料流动中的一些不寻常特性

在聚合物材料的流动中有一些不寻常的特性。有的可在简单的实验中观察到，例如：液体围绕旋转棒的上爬现象和挤出物的出模膨胀(此后称为挤出物胀大)。其它特性需要通过细心控制的实验才能观察到，例如：在流动终止时的应力松弛，在应力消除后分子链的解缠和流体出模后保留的残余应力(此后称为出模压力)。在低分子量或短链分子的流体中观察不到这些不寻常的特性。在过去几十年中，为研究这些不寻常的特性与流体的流动性质之间的关系，费了许多精力。

图 1.1 说明了两类液体在爬杆行为上的差异给人的印象十分深刻，图中的聚丙烯酰胺与聚异丁烯 [见图 1.1(a) 和 1.1(b)] 为一类，聚丁烯 [图 1.1(c)] 为另一类。可以看出，在聚丙烯酰胺和聚异丁烯溶液中，液体爬上溶液中旋转的棒，而在聚丁烯中没有看到液体上爬。液体的爬杆现象与从离心力效应所预料的现象完全相反，棒的旋转越快，液体上爬越高。Gavner 和 Nissan^[1] 首先观察到这一现象，后来 Weissenberg^[2] 对此进行了合理的解释，认为是法向应力效应。这一现象有时称为“*Weissenberg* 效应”。问题在于，液体的什么性质引起液体上爬？现在普遍认为，液体的弹性是这一效应的起因。

在第三章和第五章我们将从理论和实验两个方面详细讨论流体的弹性。

图 1.2 是聚合物熔体挤出物胀大行为的照片。应该注意，

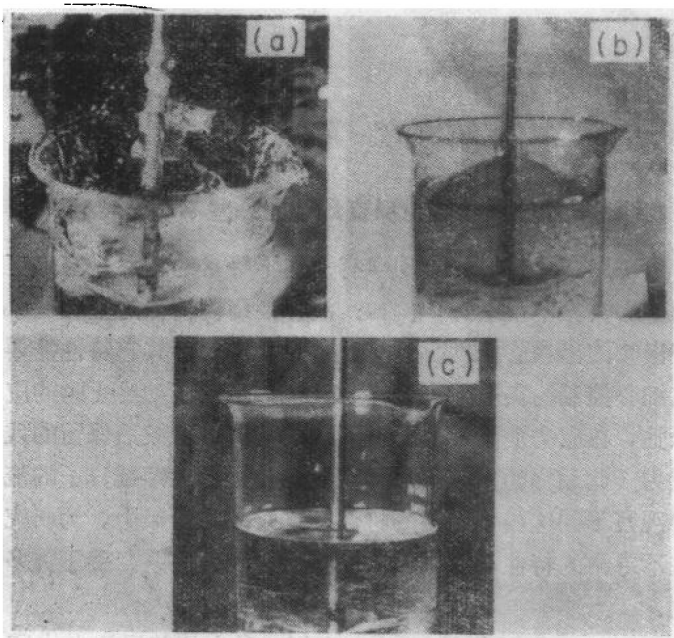


图 1.1 爬杆效应

(a) 6% (重量) 聚丙烯酰胺水溶液 (粘弹流体) (b) 10% (重量) 聚异丁烯萘烷溶液 (粘弹流体) (c) 低分子量的聚异丁烯 (Indopol H300) (牛顿流体)

一是挤出物直径大于毛细管本身的直径，其次是挤出物直径随熔体离开毛细管出口的距离而增大。这两种现象都不是低分子量的液体(如水和甘油)所共有的。过去，一些研究者试图用流体性质解释挤出物胀大的原因。与以上讨论过的液体爬杆行为一样，现在认为，流体的弹性是产生挤出物胀大的原因。

如图 1.3 所示，挤出物对毛细管的直径比，或挤出物胀大比，随流动速率的增加而增大，亦即流动速率越大，挤出物胀大比越大。从图 1.3 可知，经过三分钟挤出物胀大比即达到

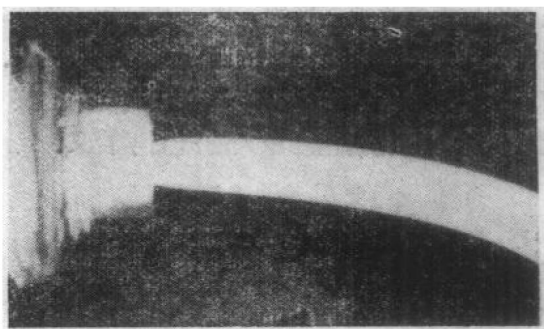


图 1.2 挤出物从圆管挤出后的胀大
高密度聚乙烯, 180°C

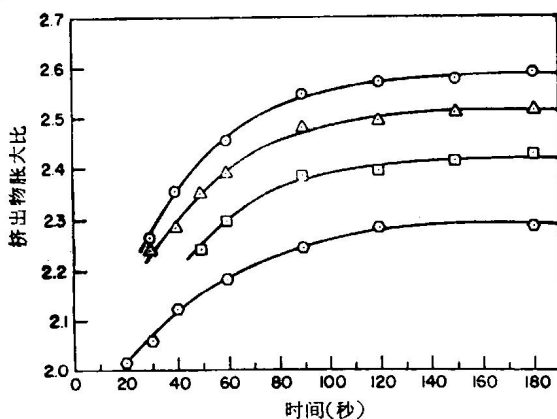


图 1.3 180°C 时不同的剪切速率下高密度
聚乙烯的挤出物胀大比与时间的函数关系
○ 734 △ 610 □ 370 ◇ 174(秒⁻¹)

一个平衡值，这一点也是很有意思的。挤出物胀大比对时间的这一依赖行为相当于流体从毛细管流出后出现的滞后的“弹性回复”。显示滞后弹性的流体形变单元，从毛细管流出