

高聚物流变学及其 在加工中的应用

金日光 主编
化学工业出版社



9 549 519 8-201173

高聚物流变学及其在 加工中的应用

金日光 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书较系统地介绍当前一门新型学科——高聚物流变学的基本原理，并立足于应用，较详细地探讨了各种成型方法中所涉及的流变学问题。内容分三篇。第一篇为高聚物流变学理论基础，其中第一章高分子材料的流变行为，第二章高聚物流变学必备的数学基础，第三章流变体的应力、应变及应变速率的一般规律；第四章高聚物流变学的四大方程，第二篇为熔体高聚物的流变行为，其中第五章加工过程中典型口模的流变行为，第六章多相体系的流变行为，第七章高聚物熔体破裂；第三篇为聚合物加工中流变学的应用，其中第八章至第十二章分别介绍注塑、挤出、压延、密炼、纺丝过程中的流变学问题；最后第十三章流变过程的量纲分析与模拟理论及其在聚合物加工中的应用，为从事成型机械的设计人员提供类比放大的可靠依据。

本书可供从事高分子材料科学、工程、加工模具设计、加工机械及测试人员作必要的参考书，也可供大专院校高分子材料专业师生、研究生作教学参考书。

本书由北京化工学院金日光、周彦豪、程源、黄钟、王培华、阎琦及中国科学院化学研究所陈一弘、长春应化所秦汶等同志分工编写，金日光同志主编。

高聚物流变学及其在 加工中的应用 金日光 主编

责任编辑：刘师学

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $24 \frac{1}{4}$ ，字数668千字印数1—2,670

1986年6月北京第1版1986年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3719定价6.00元

引 言

流变学是研究物质流动及同时发生形变规律的一门科学。近年来，它广泛渗透到许多技术领域，如：地球大板块的漂移、气象、地震、石油开采、化工过程、食品加工、污水处理等等，就连人体新陈代谢过程，像细胞染色体的变形和体内血液流动，也都涉及到了流变学过程。可见，在当代科学发展中，流变学已成为非常重要的学科。

在分子物理学领域中，原有的塑性、弹性、粘流、变形等内容，已逐渐发展扩充，形成本领域里的一个重要分支，通称为“高聚物流变学”。近二十年来，随着各种高分子材料的发展，尤其是新型共混材料的出现，带来了如何使其易于加工成型的问题。大量的生产实践证明，高分子材料的成型工艺过程，如化纤抽丝、橡胶加工、塑料成型等等，都离不开物料的流动加变形。因此，对从事高聚物成型加工的人员而言，深刻了解加工过程中的流变行为及其规律，对成型工艺的合理选择、正确操作、优化控制，都具有相当重要的现实意义；特别对获得性能良好的制品，实现高产、优质、低耗等方面，无疑都会取得更大更多的效益。

高聚物流变学已成为高分子物理专业及高分子材料工程技术人员必修的一门课程。近年来，随着高聚物流变学的深化与发展，并不断地以之用于生产实践，对许多成型工艺的最佳参数的选取，最适宜操作条件的确定以及成型加工设备的优化设计，在一些国内外的期刊中，都列举了一系列的应用实例。因而，为了能够读懂当代有关的科技论文，以防止知识老化，对七十年代以前毕业的高分子材料工程技术人员，补学一点高聚物流变学，对自己知识的更新换代，亦是必不可少的一环。

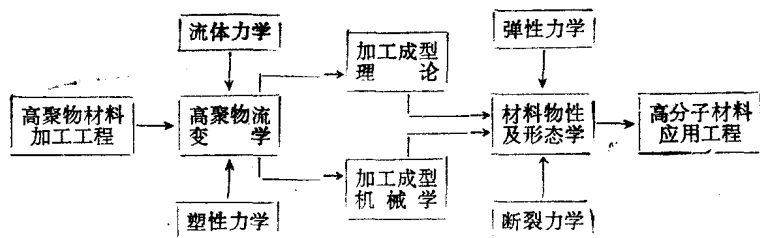
为使读者了解这门学科的发展与演变，在此，不妨简单介绍一

下流变学的历史概况：

根据当今所发现的古代遗物的记载得知，早在公元前1500年，人们对流变学已有了很肤浅的认识，其中最先有历史记载的是埃及的Amenemhet，他发明了一种称为水钟的陶器制品，其形状是一个圆锥形容器，底部开有一个小孔，与我国故宫中的铜壶滴漏颇为相似。他利用这种简单仪器，测定了器内水层高度与时间关系及温度对流体粘度的影响。以后，又有许多希腊、罗马人，在这方面继续作了若干工作。但总的来说，在16世纪以前，流变学的发展还是很缓慢，积累的知识也十分贫乏。16世纪之后，流变学获得较为迅速的发展，主要是Galileo提出了液体具有内聚粘性概念；Hooke建立了弹性体应力和应变关系；Newton解释了流体流动阻力和应变速率之间有正比关系等。这些发现，特别是牛顿流动定律，对流变学的发展起着十分重要的作用。但是在流变学发展史中，最明显的标志则是19世纪中叶Poiseuille定律的发现。它指出了水（或其它液体）通过管子时，其流量与管径、管长、粘度及压差之间的数量关系。19世纪以后，又有许多学者作出很多可贵的贡献，其中最著名的是Bingham，他不但发现了润滑油、乳油等通称Bingham流体的流动规则，同时他还把以往流变学积累的零散知识进行系统归纳，并且正式命名为流变学（Rheology）。

当前流变学研究有两个方面的问题：即稳态流动和非稳态流动。其中，后者同高聚物的加工及长期使用性能有密切的关系，所以现在研究的中心越来越偏向于非稳态的处理上。流变学在研究方法上也有两种：一是唯象理论（即表象论），如通常所采用的粘弹模型理论一样，是从现象出发，解释宏观的实验结果。但是，这种理论既不能具体揭示高聚物的流体本质，也不能把高聚物流变过程与形态结构学联系起来，因此，人们才提出了另一种理论——亚微观流变理论，这一理论是当前流变学研究的主要方向。然而，应当指出，这两种理论并不互相排斥，更不能只重视其中一种理论，两种理论都要研究。从材料加工的工程角度来看，表象论往往更能解决实际问题。下面将这一学科与其他学科之间的相互关系用方框图予

以说明。



由上述关系中可以看出“高聚物流变学”所研究的问题，首先来自于高聚物加工工程的实际需要，而从学科角度来说，流体力学、塑性力学是流变学理论的基础，而“高聚物流变学”的主要功能在于它可用来建立各种加工成型方法的理论基础，并为设计加工成型机械提供必要的设计参数。上述关系还表明了一定的加工成型工艺及成型方法，必然导致高分子材料的特定物性及亚微观形态，而这一问题又涉及到高分子材料的弹性力学及断裂力学。通过这一系列的研究，为高分子材料应用工程提供最佳制品，并使制品具有长期稳定性及使用性能。

目前，高聚物流变学在分子物理学理论的“指导”下，结合高分子结构及高聚物形态学的一系列信息，又以崭新的形式和内容，展现在我们面前。为了学好本学科的内容，至少应具有下列基础知识：第一、对高聚物流动的种种行为有个感性认识；第二、对现代的数学方法，如对矩阵、场论、张量及数理方程等内容有个基本的了解。

本书包括三篇。第一篇的第一章讨论一些高聚物粘流态的基本特征、流变类型以及影响流变性能的各种因素，使读者对流变学研究对象有个初步了解。第二章讨论学习高聚物流变学基本原理时，所必需的一些数学方法，如向量、矩阵及张量的基本知识，由此，使读者掌握有关各种坐标变换的方法，为流变学方程的具体应用打下必要的基础。第三章讨论有关应力、应变及应变速率之间的关系，先建立有关应力、应变不变值概念，进而介绍雷纳方程式、流

变力学模型理论；并为了解释流变力学状态方程（本构方程）的微分和积分形式的由来，简略地讨论了时-温等效原理和波兹曼叠加原理。第四章比较详细地讨论了有关流变学基础方程式，其中包括流变场的连续方程、纳维-斯托克斯运动方程、能量守恒方程及流变状态（本构）方程式，接着介绍这些方程式在圆柱管和平行板流动过程中的应用，使读者较全面地掌握这些方程式的来龙去脉，并可看到初步的应用。

第二篇讨论熔融高聚物在各种挤出口模里流动时所出现的各种现象，其中第五章重点地讨论熔融高聚物在毛细管和缝模中的流动行为，较详细地分析了入口压力降的流变学本质，并通过光弹和双折射，介绍流动过程中的应力分布图案；本章还较详细地讨论了口模内流动速度分布及熔体出口膨胀的有关理论和实验结果。第六章结合炭黑胶料的补强体系及聚烯烃的碳酸钙填充体系的具体实例，讨论了两相高分子材料的流变行为；并指出这种两相体系流变过程的复杂性以及如何应用的问题。第七章较详细地介绍了高聚物流动的不稳定性——高聚物熔体破裂，收集了有关这方面的许多实例以及所涉及的有关理论的分析，这些内容对从事加工成型的人员来说将是有益的。

第三篇较详细地举例讨论了流变学在注射、挤出、压延、密炼、纺丝等加工成型中的应用，本篇最后一章，是因为考虑到流变学在高分子材料加工机械方面的应用，特开辟有关流变过程的量纲分析及模拟理论的内容。本篇可使那些从事高分子材料加工工程技术的人员，更好地了解高分子材料制品化过程中所涉及的一系列流变实例，这对控制最终制品的质量以及提高生产率都具有一定的指导意义。

应当指出，本书所提出的各种方程式并不是一下子就可以用来直接解决具体问题的，但它能够给读者提供基本理论和分析问题及解决问题的思路。所以，还希望读者在这些基本原理的基础上，针对各自遇到的具体问题，进行大量的研究工作，从而得到更有实际意义的应用结果。相信，在广大读者和流变工作者的努力下，这门科学将会不断地深化、充实和更新。

目 录

引言

第一篇 高聚物流变学理论基础

第一章 高聚物流变性能的一般特征	2
第一节 高聚物粘流态表征及某些特征	2
一、高聚物流动性的表征方法	3
二、粘流态特征	7
第二节 流变类型	25
一、自然界流变类型的概述	25
二、高聚物流变的主要类型	29
三、高聚物流变普适曲线的描述	40
第三节 影响流变性能的各种因素	44
一、分子量的影响	45
二、支化度的影响	49
三、温度的影响	50
四、分子量分布的影响	55
五、静压力的影响	57
六、流变物组成的影响	58
参考文献	61
本章符号说明	62
第二章 高聚物流变学数学基础	63
第一节 向量	63
一、向量的表示	63
二、向量运算的基本法则	69
三、向量的微分算符	75
四、向量的积分表示法	78

第二节 矩阵	79
一、行列式与联立方程	79
二、矩阵的表示法	85
三、矩阵的某些性质和特殊矩阵	86
四、逆矩阵的求法	90
五、坐标变换与矩阵关系	92
第三节 张量	102
一、张量的六大性质	103
二、两种基向量(基矢)和三种度量张量的表示方法	119
三、在三维欧氏空间中度量张量的实例	132
四、向量和张量的微分	137
五、梯度、散度、旋度的张量表达式	147
六、各种算符的坐标变换	151
参考文献	168
本章符号说明	169
第三章 应力、应变及应变速率之间关系	171
第一节 应力平衡方程和应力不变值	172
一、控制元概念	172
二、第二种控制元的应力平衡微分方程	175
三、第三种控制元的应力平衡及不变量	177
第二节 应变平衡方程和应变不变值	181
第三节 位移—应变—形变关系的 Reiner 方程	186
一、用图解法得 Reiner 方程	186
二、Reiner 方程的对称形式	189
第四节 应力—应变—应变速率之间关系	195
一、流变状态方程的物理意义	195
二、应力—应变状态方程式	196
三、应力—应变速率的流变状态方程式	206
四、可压缩性流动过程的流变状态方程式	213
第五节 流变力学模型理论	214
一、流变模型的实验根据	214
二、简易流变力学模型	216
三、二元动态模型的数学表达式	224

四、高聚物的多元粘弹流变模型	228
五、松弛时间谱与材料函数关系	236
六、影响流变松弛时间谱的各种因素	240
第六节 流变体的时间-温度等效原理	243
一、实验考察	244
二、指定温度的叠合曲线	245
三、WLF方程的考察	246
四、实验数据的处理方法	249
五、影响“四区”粘弹性的各种因素	251
第七节 流变体的Boltzmann叠加原理	257
第八节 流变体的力学损耗	260
第九节 流变力学状态方程式的三种类型	269
一、三种形式的流变状态方程式	269
二、张量导数型流变状态方程的实例	271
三、因果型流变状态方程	277
参考文献	279
本章符号说明	280
第四章 流变学基础方程式	282
第一节 流动场的连续方程	282
一、连续方程的推导	282
二、连续方程的向量表示法	285
三、连续方程的物理意义	287
第二节 Navier-Stokes运动方程	288
一、动量衡算	288
二、运动守恒方程的分量表示法	292
第三节 流动场的能量守恒方程	294
一、预备知识	294
二、流动场能量守恒方程的推导	297
第四节 流变状态(本构)方程及基本性质	308
一、本构方程的必要性	308
二、物料的分类和Deborah数	310
三、有限形变	312
四、本构方程的性质	315

第五节 本构方程的模型理论简介	320
一、纯粘性流体本构方程	320
二、粘弹性流体本构方程	324
第六节 流变学基础方程的坐标变换	335
一、流变场守恒方程的坐标变换	335
二、流变状态方程的坐标变换	341
第七节 流变学基础方程的某些应用	346
一、双平板之间流变过程的分析	346
二、圆柱管中流变过程的分析	349
三、高分子熔体(包括浓溶液)粘度的测定	360
参考文献	372
本章符号说明	375

第二篇 高聚物熔体流变行为的分析

第五章 熔融高聚物通过圆形口模和缝模的流动	378
第一节 导言	378
一、研究的意义	378
二、圆形口模和缝模三个区的特点及压力分布概况	379
第二节 入口区的流动	381
一、入口压力降及其流变学本质	381
二、应力分布	391
三、速度分布	408
第三节 全展流区的流动	414
一、圆形口模中的流动	414
二、用毛细管流变仪测定粘度的原理与方法	420
三、缝模中的流动	429
第四节 出口区的流动	439
一、挤出物胀大行为及其流变学本质	439
二、出口压力及其流变学本质	448
三、出口压力与法向应力差的关系	454
参考文献	468
第六章 两相聚合物体系的流变行为	470
第一节 填充聚合物的流变行为	471

一、炭黑基本性质简介	471
二、填充聚合物的屈服现象	476
三、填充聚合物的粘性	477
四、填充聚合物的弹性	483
第二节 两相聚合物共混体的一些流变行为	490
一、粘弹性实验研究结果	490
二、粘弹性的唯象论解释	498
参考文献	501
✓ 第七章 高聚物熔体破裂	503
第一节 流变曲线与压力、流速振荡	505
第二节 各种因素对熔体破裂的影响	508
一、口型形状的影响	508
二、温度的影响	510
三、分子量、分子量分布及支化程度的影响	512
四、添加物的影响	516
第三节 流动的直接观察	516
一、直接观察法	516
二、流动双折射	517
三、激光多普勒测速仪	521
第四节 熔体破裂的机理	521
一、基本概念	521
二、目前有关机理的看法	523
三、本构方程内含的不稳定性	530
参考文献	531

第三篇 流变学在聚合物加工中的应用

第八章 流变学在注射(塑)成型中的应用	534
第一节 注射成型的三个主要程序	536
第二节 注射成型中的流变学	539
第三节 熔体充模过程中的机理	546
第四节 两相高聚物体系的注射模塑	549
参考文献	554
本章符号说明	554

第九章 流变学在挤出成型中的应用	556
第一节 挤出机内的熔融	557
一、熔融机理	557
二、熔融的牛顿模型	560
三、熔融的非牛顿模型	566
第二节 熔融模型的基本方程——固体床分布函数	569
一、固体床分布函数 $X=X(Z)$	570
二、固体床分布函数的特性	571
三、熔融区总长度的分析估算	573
第三节 单螺杆挤出机的熔融计算实例	574
一、计算的任务和已知条件	575
二、解——固体床分布函数的计算	576
三、结果的讨论	581
参考文献	582
本章符号说明	583
第十章 压延的流变分析	585
第一节 压延过程的微分方程与基本假定	586
第二节 Gaskell的解析解	588
第三节 横压力的计算	592
第四节 功率计算	596
第五节 非牛顿型流体的压延分析	598
第六节 压延的有限元分析	603
参考文献	609
本章符号说明	610
第十一章 流变学在密炼过程中的应用	613
第一节 概述	613
第二节 密炼过程流变理论分析	614
一、凸棱顶端的流动分析	614
二、驻点与回流问题	628
三、渐变间隙的剪切替换	630
四、功率计算与理论修正	634
第三节 密炼过程的相似类比与流变模拟	638
一、模拟目的与类比准则	638

二、粘弹性相似与热相似	639
三、流变模拟的新发展	640
第四节 流变理论在转子造型上的应用	641
一、胶料流动分析	641
二、转子最佳曲率	642
第五节 流变理论与高效密炼途径	644
参考文献	647
本章符号说明	648
第十二章 高聚物熔体在纺丝过程中的流变行为	651
第一节 概述	651
一、熔体的流变性质和纺丝成形过程的关系	651
二、纺丝熔体的本构方程	662
第二节 熔体拉伸流动和拉伸粘度	673
一、恒拉伸速率试验法	673
二、等温纺丝实验法	677
三、纺丝熔体拉伸流变行为的分析	682
第三节 拉伸流动中的不稳定现象	690
一、拉伸共振现象	690
二、熔体的拉伸断裂行为	699
第四节 熔融纺丝方程	703
参考文献	713
本章符号说明	713
第十三章 流变过程的量纲分析与模拟理论及其在聚合物加工中的 应用	717
第一节 引言	717
第二节 量纲分析简介	718
一、单位制和量纲	718
二、量纲齐次性原理和 π 定理	720
三、实例分析	721
第三节 相似准则	724
第四节 等温操作与熔融过程的相似准则	727
第五节 非几何相似的模拟理论	731
第六节 流变模拟在模具口型设计中的应用举例	735

第七节 流变模拟在开炼机上的应用举例	738
第八节 流变模拟在密炼过程中的应用举例	740
第九节 塑炼挤出机的流变模拟	743
第十节 螺杆功率的流变模拟应用举例	747
第十一节 螺杆混炼段的流变模拟应用举例	751
第十二节 流变模拟在压延过程中的应用举例	757
参考文献	760
本章符号说明	761

第一篇 高聚物流变学理论基础

高聚物流变学作为研究高聚物材料的流动和形变的一门学科应该有它的理论基础。本篇首先从高聚物粘流状态的基本特征及流变类型入手比较概括地介绍影响高聚物材料流变性能的各种因素，使读者定性地了解这门学科所涉及的各个方面。在此基础上，试图引导读者了解该学科所涉及的基本数学方法。在介绍这一部分内容时，我们并没有采取一般数学专著的那种论述方法，而只着重地介绍同高聚物流变学理论有直接关系的数学部分——向量、矩阵、张量，最终使读者了解一系列坐标变换的方法及某些流变本构方程的来龙去脉。读者学习这一部分时也许会觉得困难，但是只要稍稍思考每一公式前后的关系，掌握这一部分内容还是不难。作者相信这一难关一经突破，本篇的其他章节，如应力，应变及应变速率之间关系以及有关流变学基础方程式等内容就不难理解了。本篇还介绍时温等效原理，波兹曼叠加原理以及力学损耗等内容，其目的是使读者了解各种流变状态方程式的积分型和微分型的根据以及了解流动及形变过程中所发生的力学损耗的某些机制。

在本篇的最后一部分中介绍了流变场的连续方程、运动方程、能量方程及流变状态（本构）方程，特别是用相当大的篇幅来介绍了各种粘弹体类型的本构方程的形式，接着通过圆柱管道和平板中流变过程，初步地介绍了上述各种方程式的应用，从而为第二篇的深入学习提供基础知识。

第一章 高聚物流变性能的一般特征

在过去的二、三十年中，有大量的高分子材料进入了国民经济各个领域，但这些材料都要通过一系列加工过程才能以具体的制品形式出现，所以高分子材料的加工工业显得越来越重要。这里所说的加工工业不同于金属加工工业，因为高聚物具有不同于金属的一系列流动性能所致。所以本章首先介绍高分子材料所具有的粘流态的特征及其影响因素。

第一节 高聚物粘流态表征及某些特征^[1~3,6,14]

所谓粘流态，是指高聚物在流动温度(T_f)和分解温度(T_d)范围内出现的一种力学状态。粘流态的基本特征是在外力作用下，发生永久的不可逆形变，亦即分子间相对位置发生显著的改变。现在已经证明了绝大部分高聚物都具有这种粘流态，但是，如硫化的橡胶，交联高聚物及体型高聚物，如酚醛、环氧和聚酯等热固性树脂的固化产物，不可能实现粘流状态。另外一些高聚物，如纤维素，成熟的蛋白质、聚四氟乙烯等，它们虽然是线型聚合物，但由于高度的刚性，也不易发生流动。还有分解温度低于粘流温度的高聚物，如聚丙烯腈、聚乙烯醇等当然也不存在粘流态。

聚合物粘流态对实际加工具有很大的意义，许多塑料产品的成型都借助于流动过程，这类材料的名称，即“塑料”一词也由此而来。橡胶的密炼、混炼过程也是使它成为粘流态。合成纤维及人造纤维的抽丝成型也是通过熔融或溶液的粘流态经纺丝来实现的。此外，薄膜的吹塑及压延成型也是如此，而且还可利用粘流态的某些特征来改善这些制品的各种性能(如机械强度、弹性、伸长率等)。因此高聚物的成型绝大多数都必须通过粘流态来实现，当然也有个别例外，如超高分子量聚乙烯和聚四氟乙烯等不能通过流动态来