

# 高分子材料加工

## 机械设计理论基础及应用

15.02  
3

翟淦波 黄有发 主编

华南理工大学出版社

# 高分子材料加工机械设计 理论基础及应用

翟淦波 黄有发 主编

江苏工业学院图书馆  
藏书章

华南理工大学出版社  
· 广州 ·

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料加工机械设计理论基础及应用/翟淦波, 黄有发主编. —广州: 华南理工大学出版社, 1995. 11

ISBN 7-5623-0802-0

I. 高…

I. ①翟…②黄…

Ⅱ. ①高聚物—化工机械—机械设计—高分子材料②高聚物—加工—流变学

Ⅳ. TQ315.02

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮码 510641)

责任编辑 潘宜玲

各地新华书店经销

东盛印刷厂印装

1995年11月第1版 1995年11月第1次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 14.25 字数: 350千

印数: 1—1000册

定价: 15.00元

## 前 言

高分子材料加工机械(或称橡胶、塑料机械)专业既是一个与通用机械有相同之处,但又具有自己特点的专业。它不但要求学生掌握机械设计的一般原理,还要掌握高分子材料(橡胶、塑料)成型加工过程对机械的要求。即是说,要设计出适用的、高水平的橡胶塑料加工机械,除了掌握通用机械设计的基本理论知识外,掌握与聚合物加工特性密切相关的理论基础乃是不可缺少的。本书就是针对本专业的特点,根据橡胶、塑料机械专业教学计划的安排而编写的。

橡胶、塑料机械是橡胶、塑料工业的组成部分,是橡胶、塑料制品生产的重要工具。橡胶、塑料制品加工工艺技术的发展与橡胶、塑料机械技术的发展是相辅相承的,而橡胶、塑料机械技术的发展又离不开橡胶、塑料的加工过程及机械设计的理论和设计方法的发展。所以我们必须重视与上述相关的理论基础的研究。

根据专业培养目标的要求,结合我们长期的教学实践,本书较为系统地介绍了与聚合物加工特性密切相关的、且又是在进行橡胶、塑料机械设计时所必需掌握的理论基础知识,而对那些与机械工程学有关的设计理论(包括压延机辊筒挠度补偿原理、注射成型机的机械锁模力计算等)则不作为本书阐述范围之列。即本书阐述的重点是聚合物加工流变学基础知识、聚合物加工机理及其在橡胶、塑料机械设计中的应用,并结合不同章节介绍诸如涉及到传热学、摩擦学应用的一些理论知识。而且对模拟理论在橡胶、塑料加工机械中的应用及机械设计的一般方法也进行了介绍。编写过程中力求做到既加强基础理论,又要理论联系实际,尽量反映最新的理论成果,在文字上力求通俗易懂,便于自学。

近四十年的橡胶、塑料加工理论的研究已取得很大的进展。但由于橡胶、塑料加工过程的复杂性而给其理论研究造成较大的困难,所以,到目前为止,尽管在某些理论的一些方面已接近定量分析的程度,但就大多数理论而言,对橡胶、塑料加工技术及其加工机械的设计还只能起到定性或半定量的指导作用。即使如此,理论对于橡胶、塑料加工技术及其加工机械设计的指导作用已显示出其重要性。而随着理论研究的不断深入和发展,可以预见,橡胶、塑料加工技术及其加工机械设计技术的水平将会得到迅速的提高。

本书由华南理工大学翟淦波、黄有发主编,由华南理工大学吴舜英主审。书中第一、四、五章由翟淦波编写,第二章由王喜顺编写,第三章第一、二节由黄有发编写,第三、四节由陈可娟编写。

本书主要供高分子材料加工机械(橡胶塑料机械)专业的本科生使用。通过学习,使学生掌握橡胶塑料机械设计所必须的理论知识,以及进行橡胶塑料机械设计的基本方法,也可为学生进一步深入研究橡胶塑料机械的设计理论打下必要的基础。

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第一章 概论 .....                  | 1  |
| 第一节 橡胶塑料加工机械的作用和地位 .....      | 1  |
| 第二节 橡胶塑料加工及其机械设计理论的发展概况 ..... | 1  |
| 第三节 橡胶塑料机械设计的理论基础 .....       | 3  |
| 第二章 聚合物加工流变学基础 .....          | 4  |
| 第一节 聚合物的流动特性 .....            | 4  |
| 一、流动类型 .....                  | 4  |
| 二、影响聚合物剪切粘度的因素 .....          | 7  |
| 三、拉伸流动 .....                  | 13 |
| 四、流变性能的测定 .....               | 15 |
| 第二节 聚合物熔体的粘弹行为 .....          | 20 |
| 一、巴拉斯效应(离模膨胀) .....           | 21 |
| 二、熔体破裂 .....                  | 23 |
| 三、粘弹性的力学模型 .....              | 25 |
| 四、时间-温度等效原理 .....             | 31 |
| 五、波尔兹曼叠加原理 .....              | 33 |
| 第三节 流变学基本方程 .....             | 34 |
| 一、哈密尔顿算子和张量初步 .....           | 34 |
| 二、守恒方程 .....                  | 37 |
| 三、流体的运动和变形 .....              | 45 |
| 四、本构方程和奈维-斯托克斯方程 .....        | 49 |
| 第四节 典型流道的流动分析 .....           | 53 |
| 一、拖曳流动 .....                  | 53 |
| 二、压力流动 .....                  | 57 |
| 三、平行板间的两相压力流动 .....           | 65 |
| 四、平行板间的组合流动 .....             | 66 |
| 第三章 聚合物加工机理及其在机械设计中的应用 .....  | 68 |
| 第一节 开炼、压延 .....               | 68 |
| 一、概述 .....                    | 68 |
| 二、开炼机的工作原理 .....              | 69 |
| 三、开炼、压延理论 .....               | 70 |
| 四、在机械设计中的应用 .....             | 83 |
| 第二节 混炼 .....                  | 84 |
| 一、概述 .....                    | 84 |
| 二、密炼机混炼 .....                 | 85 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 三、挤出机螺槽中的层流混合 .....       | 94  |
| 四、在机械设计中的应用 .....         | 101 |
| 第三节 挤出 .....              | 102 |
| 一、概述 .....                | 102 |
| 二、加料段 .....               | 105 |
| 三、塑化段 .....               | 127 |
| 四、挤出段 .....               | 148 |
| 五、挤出理论在挤出机设计中的应用 .....    | 163 |
| 第四节 注射成型 .....            | 169 |
| 一、概述 .....                | 169 |
| 二、注射成型过程的物料流动分析 .....     | 172 |
| 三、保压冷却阶段 .....            | 189 |
| 第四章 模拟理论的应用 .....         | 192 |
| 第一节 概述 .....              | 192 |
| 第二节 模拟理论简介 .....          | 193 |
| 一、量纲分析法 .....             | 193 |
| 二、相似论 .....               | 197 |
| 第三节 模拟理论在橡胶塑料机械中的应用 ..... | 199 |
| 一、在开炼机上的应用 .....          | 200 |
| 二、在密炼机上的应用 .....          | 202 |
| 三、在压延机上的应用 .....          | 206 |
| 四、在螺杆挤出机上的应用 .....        | 207 |
| 第五章 设计的基本方法 .....         | 211 |
| 第一节 设计的基本步骤与传统的设计方法 ..... | 211 |
| 一、设计的基本要求 .....           | 211 |
| 二、设计的基本步骤 .....           | 212 |
| 三、传统的设计方法 .....           | 212 |
| 第二节 计算机辅助设计 .....         | 214 |
| 一、概述 .....                | 214 |
| 二、设计过程 .....              | 214 |
| 三、计算机辅助设计系统的组成 .....      | 215 |
| 第三节 机械最优化设计 .....         | 218 |
| 一、概述 .....                | 218 |
| 二、基本步骤和方法 .....           | 218 |
| 参考文献 .....                | 221 |

# 第一章 概 论

## 第一节 橡胶塑料加工机械的作用和地位

橡胶和塑料是聚合物中的两大类(或称高分子材料、高分子化合物、高聚物)。由于它们具有独特的性能,其制品已广泛应用于工农业生产、交通运输、航天、航空、航海、国防、医疗卫生和生活用品等国民经济各个领域,塑料橡胶工业已成为现代工业体系中的一个重要的行业,而且也是一个具有广阔的发展前景的工业部门。

橡胶与塑料加工机械(简称橡胶塑料机械)是橡胶塑料制品生产过程中的重要工具,是橡胶塑料工业的组成部分。它对提高橡胶塑料制品的质量、产量和劳动生产率,降低制品的成本和能源消耗,降低劳动强度,改善劳动环境等都起着重要的作用。橡胶塑料机械的技术水平的高低也标志着橡胶塑料工业生产的技术水平的高低。

自 19 世纪 20 年代开始出现橡胶机械、随后又出现塑料机械以来,直到本世纪 50 年代以后,橡胶塑料机械才获得迅速的发展。在这个发展过程中,橡胶塑料加工工艺技术水平的发展与橡胶塑料加工机械技术水平的发展,它们之间有着密切的联系,而且又是互相促进的。随着橡胶塑料加工工艺技术的发展,它必然要求加工机械具有相应的技术水平与之相适应;而随着高水平的橡胶塑料机械的出现,也必然会促进橡胶塑料制品加工工艺技术水平的提高。所以说,橡胶塑料机械是橡胶塑料工业中的一个不可忽略的、重要的组成部分。

尽管我国的橡胶塑料机械行业从解放前的空白发展到现在已成为一个工业体系,而且不少的机械产品已接近或达到(个别甚至已超过)世界先进水平,但整个行业的总体水平(尤其是自动化程度和工艺技术水平)与世界先进水平相比目前仍存在较大的差距。但随着我国橡胶塑料机械技术水平的不断发展,我国的橡胶塑料工业跻身于世界先进行列之日也必将是为期不远了。

## 第二节 橡胶塑料加工及其机械设计理论的发展概况

随着橡胶塑料工业的产生和发展,橡胶塑料加工及与其有关的机械设计理论也在发展中。

早在 1928 年,美国成立了“流变学会”,并创刊了“流变学杂志”,到 1953 年成立了国际流变学会(ICR),流变学作为一门涉及到应用数学、物理学、弹性力学、流体力学以及其他学科的边缘学科,现已在许多工业部门得到广泛的应用。在橡胶塑料加工业中应用流变学也已有 30 多年的历史,并取得一定的成果。在应用研究中,已涉及到开炼、压延、混炼、挤出、注射成型等各个方面,在流变性能的测定方法和测试仪器的研究方面也取得进展。但由于橡胶塑

料加工成型的影响因素较复杂,故在目前,聚合物加工流变学的研究成果主要是用在定性分析上,还未能对聚合物成型加工工艺条件的选定以及为其加工机械设计时选定主要技术参数提供充分准确的指导作用。然而它却有助于我们弄清加工机理,推测最佳加工工艺条件和指导加工机械的正确设计和使用。而随着研究工作的深入进行,聚合物流变学的研究必将在某些方面逐渐接近于定量分析,对橡胶塑料加工及加工机械的设计和使用起到更大的促进作用。

首先对压延过程进行理论研究始于本世纪 30 年代,直至 1950 年才由 R·E·戈斯卡拉(Gaskell)提出了压延的流体动力学理论,此后不少学者对牛顿流体和幂律流体作了进一步的深入研究,并推导出在辊筒间的压力分布、分离力和功率消耗等理论计算式。在 70 年代以后,则有采用有限元分析法等方法来研究压延过程。开炼机、压延机辊筒间的横压力的理论计算,最早的理论是借助于轧金属的理论而推导出的,它假设生胶和混炼胶为具有明显屈服极限的塑性材料,它们在辊距内捏炼时的变形过程与塑性金属的变形相似。后来则分别应用模拟理论和建立在流体动力学捏炼理论的基础上对横压力的理论计算进行了研究。

对物料在密炼机中的混炼机理的研究,大多数是基于流体动力学的原理,提出物料在密炼机中的流动机理的模型,以分析物料在机内的流动,并按此推导出物料所受到的剪切应力、剪切变形,以及体积流量和功率消耗等理论计算公式。首先应用流体动力学对橡胶密炼机进行分析的是班哈特(Bernhardt),而此后又由波伦(Bolen)和科威尔(Colwell)提出了另一牛顿流体等间隙的简化模型,以及尤道尔特索夫(Udaltsov)提出的镰刀状区域模型等。后来的研究中其他学者又考虑到物料是幂律流体、转子棱顶与室壁间的间隙不是等间隙的情况,但由于通常要假设一些条件在整个混炼过程中是不变以简化推导,而混炼操作又是一个间歇的过程,从而往往使得理论分析与实际情况存在一定的差异。

此外,用模拟理论研究密炼机间的比例放大和卸料准则,也是对密炼机进行研究的又一个重要课题,并已有不少成果。

在本世纪 40 年代,将物料在螺杆挤出机中的运动比作螺栓-螺母间的相对运动,并推导出生产能力的计算式,由于它没有考虑到聚合物的固有特性,故与实际情况差异很大。

1922 年,一些学者从雷诺(Regnold)的普通润滑原理出发,提出了粘性流体流动理论后,到现在已进行了深入的研究。开始以研究建立在浅螺槽内流动基础上的模型为主,而在本世纪 60 年代又开始研究深螺槽内物体流动的模型;物料则由开始的牛顿型发展到非牛顿型,并推导出容积流量、功率消耗等计算式。

1956 年,达尼尔(Darnell)和莫尔(Mol)提出了根据固体对固体摩擦的静力平衡为基础建立起来的固体输送理论,后由克·斯奇内德(K·Schneider)、布罗格(Broger)和塔莫尔(Tadmor)等人提出了修正,更于 1977 年由琴·艾·钟(C·I·Chung)等人在模拟挤出机操作条件的实验时提出了粘性剪切机理而对固体输送理论加以修正。

马多克(Maddock)和斯特里特(Street)分别于 1959 年和 1961 年提出了典型的熔融过程模型。在 60 年代后期,则由塔莫尔和克莱恩(Klein)等人对该模型进行了深入的研究,进而发展成为熔融理论。

1966 年,克莱恩和马歇尔(Marshall)建立了塑化挤出机的模型,综合考虑了在挤出成型过程中固体输送、熔融和流体输送同时发生的情况。

对注射成型机理的研究,则多注重于对物料在成型模具中的流动(包括在模具的入口、

充模过程和充模结束阶段)的研究上。在本世纪 50 年代,已开始了对充模过程的研究,到 70 年代开始把充模过程作为动量和热量传递问题来进行分析,到 80 年代则开始用计算机模拟充模过程的研究;对充模结束阶段的研究的开始时间要更早一些,在 50 年代,开始用数学解析法来进行分析,到 70 年代则把热和质量的传递现象引入到研究中,求解出模腔内的压力分布,80 年代后,研究又进一步深入。

### 第三节 橡胶塑料机械设计的理论基础

橡胶塑料加工及其加工机械技术水平的发展,是与其加工过程的理论的发展相联系的,而且,橡胶塑料机械的设计与橡胶塑料加工的理论是密切相关的,橡胶塑料的加工机理,直接对加工机械的设计起着重要的指导作用。

在橡胶塑料机械出现的早期,橡胶塑料生产技术水平不高,这与当时的理论研究水平低有着密切的关系。比如,将橡胶塑料在开炼机、压延机辊筒间的运动表示为钢材在轧钢机辊筒间的运动;将橡胶塑料在螺杆挤出机中的运动比拟为螺栓-螺母间的运动等等,均无考虑到橡胶塑料这类聚合物固有的特性,所以都不能正确解析橡胶塑料加工过程的机理,因而在相当程度上也束缚了橡胶塑料加工及其机械技术水平的发展。

随着理论的深入研究和进一步的发展,橡胶塑料加工工艺及其加工机械设计的水平也得到进一步提高。比如,粘性流体输送理论、固体输送理论和熔融理论的相继出现以及理论研究的不断深化,使挤出技术得以快速的发展,这就说明理论与加工技术及加工机械设计水平的发展是密不可分的。所以我们必须对橡胶塑料加工和橡胶塑料机械设计所依据的理论的研究给予高度的重视。

由于橡胶塑料这类聚合物具有与一般低分子化合物所不同的固有特性,所以橡胶塑料加工机械设计较之一般机械的设计,它所依据的基础理论将更为广泛,而且要复杂得多。

橡胶塑料机械设计的基础理论与一般的机械设计的基础理论有其相同的一面,即它也涉及到机械设计领域中的机械工程的理论,包括理论力学、材料力学、机械原理、机械零件等,但除此之外,它还有与聚合物加工特性密切相关的、而且还是不可缺少的一面,即其基础理论还涉及到高分子物理、高分子化学、聚合物加工流变学、传热学、摩擦学等学科范畴。

橡胶与塑料同为高分子化合物,它们在物性方面有许多相同之处,因而塑料和橡胶的加工有许多相似的地方,甚至所使用的加工机械的名称、机械的基本结构也是相同的。例如,无论是塑料机械还是橡胶机械,都有开炼机、密炼机、压延机、螺杆挤出机、注射成型机等。然而,它们毕竟是两种不同的聚合物,有着各自的固有特性,因而使得塑料加工工艺技术及其加工机械与橡胶加工工艺技术及其加工机械之间也有不同之处。随着橡塑共混技术的发展,及既具有塑料特性也具有橡胶特性的新型聚合物的出现,将会在不同程度上减少两者加工工艺技术和加工机械间的差异,何况它们所依据的基础理论往往是共同的。就多数的加工机理而言,以塑料或以橡胶为研究对象的加工机理,经稍加变化(即结合加工对象的特性),就可以适用橡胶或塑料的加工及其机械的设计。所以在本书中,我们就将橡胶和塑料加工机械设计的基础理论一起来加以阐述。

## 第二章 聚合物加工流变学基础

流变学是研究物质流动与变形的科学。它是一门涉及面很广的学科。现代工业的发展和科技进步促进了这一新的学科的综合与发展,从而形成了各个边缘领域学科的流变学,如聚合物流变学、食品流变学、石油流变学、生物流变学等等。

聚合物流变学是现代流变学中主要分支之一。它主要以聚合物(如塑料、橡胶)的粘流态(本文为叙述方便而称为熔体)为研究对象,应用流变学的基本原理,分析和处理聚合物加工过程中的工艺和工程问题,这对合理地设计加工机械,正确选择聚合物加工工艺条件均具有指导意义。

本章将重点介绍聚合物熔体的流动类型及特点、守恒方程和本构方程以及这些流变基础方程在典型流道上的应用。

### 第一节 聚合物的流动特性

#### 一、流动类型

##### (一) 流动类型的划分

对流动类型的划分有许多不同的分类方法。就聚合物熔体而言,通常可根据雷诺准数的大小、流线的形式、剪切应力与剪切速率的关系来分类。

在圆管流动中,若雷诺准数  $Re < 2\,000$ ,流体的流动类型属于层流(稳定流动);若  $Re > 12\,000$ ,则属于湍流;当  $2\,000 < Re < 12\,000$  时,则有可能是层流,也有可能是湍流,但都是不稳定的流动。聚合物由于粘度大(如:国产镍系顺丁生胶的粘度约为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,低密度聚乙烯的粘度约为  $0.3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,而水在室温下的粘度

约为  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,气体的粘度仅为  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ),流速低,在加工过程中剪切速率一般不大于  $10^4 \text{ s}^{-1}$ (见表 2-1),故通常  $Re \ll 1$ ,不易产生湍流。在聚合物的加工过程中,聚合物的熔体流动一般为层流(除由于剪切应力过大等原因所出现弹性湍流,使挤出物破裂或不规则外)。

按流线形式,可将流动分为剪切流动和拉伸流动。所谓流线就是这样一条曲线,对某一固定时刻而言,曲线上任一点的速度方向和曲线在该点的切线方向重合。流线一般为曲线,有时也可以为直线,流线密的地方速度大,流线稀的地方速度小。若流线始终平行,则为剪切

表 2-1 几种重要成型加工中的剪切速率范围

| 成型加工方法   | 剪切速率范围( $\text{s}^{-1}$ ) |
|----------|---------------------------|
| 压制       | $1 \sim 10$               |
| 开炼、密炼、压延 | $10 \sim 10^2$            |
| 挤出       | $10^2 \sim 10^3$          |
| 注射       | $10^3 \sim 10^4$          |

流动, 否则为拉伸流动。

剪切流动按其流动的边界条件还可以分为: 由边界的运动而产生的流动, 这种流动称为库埃特(Couette)流动, 也叫拖曳流动; 而边界固定不动, 由外压力作用于流体上而产生的流动称为泊肃叶(Poiseuille)流动, 也叫压力流动。

在剪切流动中, 根据剪切应力  $\tau$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系(将  $\tau$  对  $\dot{\gamma}$  作图所得到的  $\tau \sim \dot{\gamma}$  关系曲线叫做流动曲线), 可以分为: 牛顿型流动和非牛顿型流动两大类。

## (二) 牛顿型流动

流体流动时其内部抵抗流动的阻力称为粘度。这种抵抗流动的阻力表现为流体的内摩擦力。流体流动时, 其粘度愈大, 内摩擦力愈大, 流动阻力愈大, 克服其摩擦阻力所消耗的功就愈大。

如果在流动着的流体中, 取面积为  $A$ , 距离为  $\Delta y$  的二个平行的运动液面进行分析(见图 2-1), 上层流体受到剪应力  $\tau$  ( $\tau = F/A$ ) 的作用, 以速度  $v_1$  向右移动, 由于流体的内摩擦力的存在, 促使下层流体也向右移动, 其流动速度  $v_2$  比  $v_1$  小。二层流体间的速度差为  $\Delta v = v_1 - v_2$ , 其单位距离间的速度差(即速度梯度或剪切速率)为  $\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y}$  或  $\frac{dv}{dy}$ 。

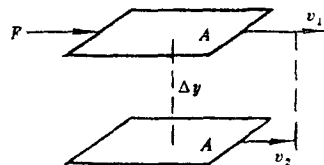


图 2-1 流体的流动

理想粘性流体的流动符合牛顿粘性定律, 称为牛顿型流体, 其剪切应力和剪切速率成正比:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2-1)$$

式中  $\tau$  —— 剪切应力, Pa;

$\dot{\gamma}$  —— 剪切速度,  $s^{-1}$ ;

$\mu$  —— 比例常数, 即粘度,  $Pa \cdot s$ ;  $1 Pa \cdot s = 1 N \cdot s/m^2$ 。

剪切应力和剪切速率的关系曲线(即流动曲线)(见图 2-2), 可以用来描述流体的流动行为。

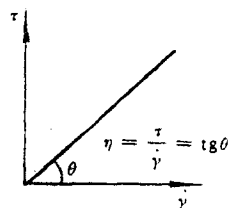


图 2-2 牛顿型流体的流动曲线

牛顿流体的流动称为牛顿型流动, 其流动曲线是通过原点的直线, 如图 2-2。该直线与  $\dot{\gamma}$  轴夹角  $\theta$  的正切值是流体的牛顿粘度值:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \operatorname{tg} \theta \quad (2-2)$$

实践证明, 真正属于牛顿流体的只是低分子化合物的液体或溶体。对于聚合物熔体, 除聚碳酸酯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物等少数几种材料与牛顿流体相近外, 绝大多数的聚合物熔体都属于非牛顿型流体。

## (三) 非牛顿型流动

凡不服从牛顿粘性定律的流体统称为非牛顿型流体。非牛顿型流体的流动称为非牛顿型流动。其基本特征是, 在一定温度下, 其剪切应力与剪切速率不成正比关系, 其粘度不是常数, 而是随剪切应力或剪切速率的变化而变化。此时剪切应力和剪切速率之间的关系一般呈非线性关系。根据这一非线性关系的不同特征, 非牛顿型流体可分为三类: 粘性系统、有时间依赖性系统和粘弹性系统。

粘性系统的流体(非牛顿型性流体), 其剪切速率只依赖于所施加的剪切应力, 即剪切速

率是剪切应力的函数关系,而与剪切应力施加时间长短无关,即和应力过程无关。有时把这类非牛顿型粘性流体称为广义牛顿流体。根据流动曲线的不同,这一系统的流体可分为:宾汉(Bingham)流体(宾汉塑性流体)、假塑性流体和膨胀性流体(胀塑性流体)。

有时间依赖性系统的流体,其剪切速率不仅依赖于所施加的剪切应力的大小,而且同剪切应力施加的时间长短有关。有时也把这类流体称为有时效的非牛顿流体。这类非牛顿流体有两种:粘度随剪切应力的持续时间而下降的流体称为触变性流体;粘度随时间而增加的流体称为震凝性流体。如涂料、油墨、油煤浆、高分子浓溶液等属于触变性流体,而石膏水溶液、某些工业淤浆、石油工业中的一些钻探泥浆等属于震凝性流体。

粘弹性系统的这种流体既具有固体的弹性行为,又具有液体的粘性行为,在变形后弹性能部分恢复。这种兼有粘性效应和弹性效应的流体也称为粘弹流体,它具有蠕变现象和应力松弛等重要的粘弹行为。

#### (四) 非牛顿型粘弹性流体的主要特征

这一类流体的流动曲线如图 2-3 所示。

##### (1) 宾汉流体(图 2-3 中 D 线)

这种流体与牛顿型流体(图 2-3 中 A 线)比较,既有相同之处,又有不同之处。相同处为剪切应力与剪切速率之间呈线性关系,它们的流动曲线为一直线。不同之处是宾汉流体的流动曲线不通过原点,且只有当剪切应力达到一定值  $\tau_y$  之后才开始流动。使流体流动所需的最小剪切应力  $\tau_y$ ,称为屈服应力。宾汉流体的流动行为可用下式描述:

$$\left. \begin{aligned} \text{当 } \tau < \tau_y \text{ 时, } \dot{\gamma} &= 0 \\ \tau > \tau_y \text{ 时, } \tau &= \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

式中  $\tau_y$ ——屈服应力,它为流动曲线(直线)在  $\tau$  轴上的截距;

$\eta_p$ ——塑性粘度,它为流动曲线的斜率。

宾汉流体所以有这样的流变行为,是因为这种流体在静止时内部存在凝胶性结构。当外加剪切应力超过  $\tau_y$  时,这种结构才完全崩溃,从而产生流动(塑性流动)。如牙膏、下水污泥、某些聚合物浓溶液及凝胶性糊塑料等属于或近似于宾汉流体。

##### (2) 假塑性流体(图 2-3 中 B 线)

这种流体没有屈服应力。其特征是粘度随剪切速率(或剪切应力)的增大而降低,故称为“剪切变稀的流体”。如橡胶、大多数塑料以及聚合物溶液等都属于假塑性流体。

##### (3) 膨胀性流体(图 2-3 中 C 线)

这种流体的流动曲线是一条曲线。其特征是粘度随剪切速率(或剪切应力)的增大而升高,故称为“剪切增稠的流体”。如玉米面糊、碳酸钙填充的塑料熔体等属于膨胀性流体。

#### (五) 非牛顿型流体的幂律方程

在处理非牛顿流动时,常采用一个经验的幂律方程(又称指数方程)来描述它们的流动行为:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2-4)$$

式中  $K$ ——流体稠度;

$n$ ——流动指数。对于牛顿流体  $n = 1$ ,这时  $K$  与  $\mu$  相当;对于假塑性流体  $n < 1$ ;对于

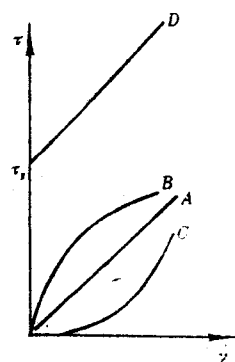


图 2-3 几种流动曲线的比较

膨胀性流体  $n > 1$ 。

当流体的  $K$  值愈大, 流体愈粘稠。而流动指数  $n$  则是判断流体与牛顿型流体的差别程度。当  $n$  值比 1 越小, 则流体偏离牛顿型越远, 呈非牛顿型性能越明显。为了和式(2-1)作对比, 将式(2-4)化为:

$$\tau = (K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2-5a)$$

$$\text{令} \quad \eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2-5b)$$

则式(2-4)可写成:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2-6)$$

式中  $\eta$  称为非牛顿型流体的表观粘度, 单位为  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。以后如无特别说明, 则一般就是指表观粘度而言。

幂律方程还可以有其他的表达形式, 如工程上还常用如下变换的形式:

$$\text{把} \quad \tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

$$\text{变化为:} \quad \dot{\gamma} = \left( \frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \tau^{\frac{1}{n}} \quad (2-7)$$

$$\text{令} \quad m = \frac{1}{n}$$

$$\text{则} \quad \left( \frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{n}} = \left( \frac{1}{K} \right)^m = \left( \frac{1}{K^m} \right)$$

$$\text{令} \quad k = \left( \frac{1}{K^m} \right)$$

则式(2-7)可写成:

$$\dot{\gamma} = k \cdot \tau^m \quad (2-8)$$

式中  $k$  —— 流动度;

$m$  —— 为流动指数  $n$  的倒数。对于橡胶,  $m = 3 \sim 7$ ; 对于塑料,  $m = 1 \sim 4$ , 如低密度聚乙烯  $m = 2$ , 聚丙烯  $m = 3$ , 聚氯乙烯  $m = 3 \sim 4$ 。

这里必须指出, 流动指数  $n$ 、稠度  $K$  与温度有关。流动指数  $n$  值随温度的增加而增大, 而稠度随温度的增加而减小, 在所有可能的剪切速率范围内,  $n$  不是常数。此外, 幂律方程没有很好地反映流体的弹性变形。但在工程实际应用中, 根据解决问题的具体情况, 熔体流动范围不是很宽广, 只取流动曲线上相对应的剪切速率范围上某一小段来处理, 故  $n$  就接近常数。幂律方程在工程上可用于分析非牛顿型流体的流变行为, 计算简单的流动的速度分布, 估算加工成型的能量等。在聚合物加工机械设计及模具流道设计中也可用它来作粗略的计算。

## 二、影响聚合物剪切粘度的因素

大多数聚合物熔体属于假塑性流体, 在粘性剪切流动中, 受各种因素的影响, 其粘度的变化极为复杂。如果我们能计算出全体流变方面的一切关系, 就可以获得完整的流动特征。最普通的函数关系是:

$$\eta = F(\dot{\gamma}, T, p, M, \dots) \quad (2-9)$$

式中  $\dot{\gamma}$  为剪切速率, 它是剪切应力的函数;  $T$  为温度;  $p$  为静压力, 它本身是体积的函数;  $M$  为聚合物的分子参数, 如相对分子质量( $M_w$ )、相对分子质量分布(MWD)等; 省略号包括各种

助剂和添加剂,如增塑剂、填料等。显然,这样的方程是不现实的,因此我们必须在假定其他变量保持不变的情况下,分别研究每一个主要变量。

#### (一) 剪切速率的影响

聚合物熔体的一个显著特征是具有非牛顿行为,其粘度随剪切速率的增加而下降。这种粘度的下降趋势,可以延续到剪切速率变化多个数量级。在高剪切速率下的粘度,可比在低剪切速率下的粘度小几个数量级。不同聚合物在流动过程中随剪切速率的增加,粘度下降的程度是不相同的(见图 2-4)。如在低剪切速率下低密度聚乙烯和聚苯乙烯的粘度比聚砜和聚碳酸酯大;但在高剪切速率下低密度聚乙烯和聚苯乙烯的粘度比聚砜和聚碳酸酯小。

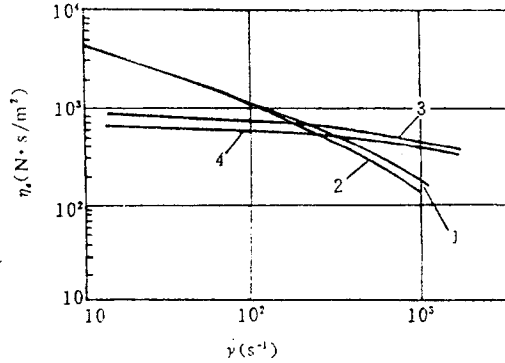


图 2-4 聚合物熔体粘度与剪切速率的关系

1—低密度聚乙烯(210℃);2—聚苯乙烯(200℃)  
3—聚砜(375℃);4—聚碳酸酯(315℃)

从粘度对剪切速率的依赖性来说,一般橡胶对剪切速率的敏感性要比塑料大。不同的塑料敏感性也不一样。从图 2-4 可见,聚苯乙烯粘度变化对剪切速率的敏感性比聚碳酸酯大。

了解和掌握聚合物熔体粘度对剪切速率的依赖性,对于聚合物成型加工过程中选择合适的剪切速率是很有意义的。如对剪切速率敏感性大的塑料,可采用提高剪切速率的方法使其粘度下降。而粘度降低使聚合物熔体容易通过浇口而充满模腔,同时还可使大型注塑机能耗降低。

#### (二) 温度的影响

随着温度的升高,聚合物分子间的相互作用力减弱,所以聚合物熔体的粘度降低,流动性增大(图 2-5)。

在研究粘度与温度的关系时,既可在恒定的剪切应力下,也可以在恒定的剪切速率下进行。在恒定剪切速率或恒定的剪切应力下,聚合物熔体粘度对温度的依赖性(温度范围为  $T > T_g + 100^\circ\text{C}$ )可用含有粘流活化能的阿累尼乌斯(Arrhenius)方程来表示。视不同情况,粘度可表示为。

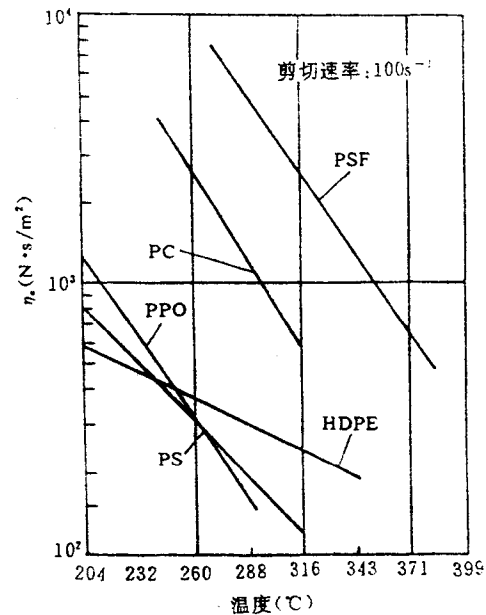


图 2-5 聚合物熔体粘度与温度的关系

$$\eta = A \exp(E_s/RT) \quad (2-10a)$$

$$\eta = A' \exp(E_r/RT) \quad (2-10b)$$

式中  $A, A'$  ——与材料性质、剪切速率和剪切应力有关的常数；

$E_s, E_r$  ——在恒定剪切速率和恒定剪切应力下的粘流活化能, J/mol；

$R$  ——气体常数；

$T$  ——绝对温度, K。

对于服从幂律方程的流体,  $E_s$  和  $E_r$  与流动指数  $n$  有以下关系：

$$\frac{E_s}{E_r} = \frac{1}{n} \quad (2-11)$$

粘流活化能是分子链流动时用于克服分子间作用力以便更换位置所需要的能量, 或每摩尔运动单元流动时所需要的能量。如果粘流活化能越大, 则粘度对温度越为敏感。温度升高, 其粘度下降得就越多。

一些聚合物的粘流活化能见表 2-2。

表 2-2 几种聚合物的粘流活化能

| 聚合物  | $E_s \times 10^{-3} (\text{J/mol})$<br>$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ | 聚合物    | $E_r \times 10^{-4}$<br>(J/mol) | 聚合物  | $E_r \times 10^4$<br>(J/mol) |
|------|---------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------|------|------------------------------|
| 聚丙烯  | 22.6                                                                      | 高密度聚乙烯 | 2.5                             | 聚氯乙烯 | 14.7                         |
| 天然橡胶 | 1.1                                                                       | 低密度聚乙烯 | 4.6~7.1                         | 醋酸纤维 | 29.2                         |
| 顺丁橡胶 | 9.6                                                                       | 聚丙烯    | 4.2                             | 顺丁橡胶 | 2.5                          |
| 丁苯橡胶 | 12.9                                                                      | 聚苯乙烯   | 10.5                            | 丁苯橡胶 | 4.2                          |
| 丁腈橡胶 | 22.6                                                                      | 聚碳酸酯   | 10.9~12.6                       |      |                              |

将式(2-10)取对数, 则有:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_s}{RT} \quad (2-12a)$$

或

$$\ln \eta = \ln A' + \frac{E_r}{RT} \quad (2-12b)$$

以  $\ln \eta$  对  $\frac{1}{T}$  作用, 在温度不太大的范围内, 可根据所得的直线的斜率求出相应的  $E_s$  或  $E_r$ 。

在同一剪切速率或剪切应力下, 若温度为  $T_0$  时粘度为  $\eta(T_0)$ , 则温度为  $T$  时的粘度  $\eta(T)$  可分别由下式得出:

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \exp \left[ \frac{E_s}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2-13a)$$

或

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \exp \left[ \frac{E_r}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2-13b)$$

在较低的温度 ( $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ ) 下, 人们发现聚合物熔体的粘度与温度的关系已不再符合阿累尼乌斯方程。在这一温度范围内, 聚合物熔体的粘度对温度依赖性可用维廉斯、兰特和费里 (Williams, Landel 和 Ferry) 方程 (即 WLF 方程) 来表示:

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (2-14)$$

式中  $\eta(T_g)$  是在温度为  $T_g$  (玻璃化温度) 时的粘度。

### (三) 压力的影响

聚合物熔体是可压缩的“液体”，在压力的作用下其体积会收缩。在聚合物加工成型过程中熔体所受的压力一般为 1~10 MPa，其体积压缩量小于 1%。某些加工工艺，如注塑加工时，所使用的加工压力可达 100 MPa 以上，此时就会有明显的体积压缩。这种体积压缩必然引起自由体积减少、分子间的距离缩小，其结果将导致分子流动性降低，具体表现为粘度的增加。例如有时同一聚合物，在通常压力下是可以成型的，但当压力增大时就不易成型，或生产率下降，其中粘度变化是一个原因。

粘度随压力的增大而增加，这一关系可用下式表示：

$$\eta_p = \eta_0 \exp[b(p - p_0)] \quad (2-15)$$

式中  $\eta_p, \eta_0$  —— 分别表示压力  $p$  和大气压  $p_0$  下的粘度；

$b$  —— 为压力系数。

人们在测定恒压力下粘度随温度的变化和恒温下粘度随压力的变化后，发现压力增加  $\Delta p$  与温度下降  $\Delta T$  对粘度的影响是等效的。

在处理熔体流动的工程问题时，通常会遇到粘度的压力效应和温度效应叠加在一起的情况，压力与温度对粘度影响的等效关系可用换算因子“ $-(\Delta T/\Delta p)_\eta$ ”来处理，这一换算因子可以确定出与产生熔体粘度所施加的压力增加量相当的温度下降量。一些聚合物熔体的换算因子见表 2-3。

表 2-3 几种聚合物熔体的换算因子

| 聚 合 物     | $-(\Delta T/\Delta p)_\eta \times 10^{-7}$<br>[ $^{\circ}\text{C}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$ ] | 聚 合 物  | $-(\Delta T/\Delta p)_\eta \times 10^{-7}$<br>[ $^{\circ}\text{C}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$ ] |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 聚氯乙烯      | 3.1                                                                                                 | 共聚聚甲醛  | 5.1                                                                                                 |
| 尼龙(耐伦)-66 | 3.2                                                                                                 | 低密度聚乙烯 | 5.3                                                                                                 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯  | 3.3                                                                                                 | 聚有机硅氧烷 | 6.7                                                                                                 |
| 聚苯乙烯      | 4.0                                                                                                 | 聚丙烯    | 3.6                                                                                                 |
| 高密度聚乙烯    | 4.2                                                                                                 |        |                                                                                                     |

例如，220℃ 和 100 MPa 压力下的高密度聚乙烯的粘度，要在 0.1 MPa 压力下保持其粘度不变，温度必须降低多少度？

查表 2-3 得换算因子为  $4.2 \times 10^{-7} ^{\circ}\text{C}/\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，温度必须下降为：

$$\Delta T = 4.2 \times 10^{-7} \times (100 - 0.1) \times 10^6 \approx 42^{\circ}\text{C}$$

换言之，熔体在 220℃ 和 100 MPa 时的流动行为与在 178℃ 和 0.1 MPa 时的相同。

挤出成型加工的压力要比注塑成型小一个数量级或更小些，其效应也将小一个数量级。虽然由于压力的增加至多也不过相当于有效温度降低了几度，但这对温度敏感性大的聚合物来说，温度下降几度可能起到很大的作用。

### (四) 分子参数和结构的影响

#### (1) 相对分子质量 ( $M_w$ )

聚合物熔体的粘性流动虽是各个链段运动的总和,但归根结底还是分子链之间发生了相对位移的结果。所以相对分子质量的大小对粘性流动行为有着很大的影响。相对分子质量越大,粘度就越大,流动性变差;反之,相对分子质量低,粘度也低,流动性好。

聚合物熔体粘度与相对分子质量的关系如图 2-6 所示。从图可见,熔体粘度与相对分子质量的关系存在一个临界相对分子质量  $M_c$ ,在低于或高于临界相对分子质量时,零剪切粘度  $\eta_0$  与重均相对分子质量  $\bar{M}_w$  之间的关系为:

$$\eta_0 \propto \bar{M}_w^x \quad (2-16)$$

当  $\bar{M}_w \leq M_c$  时:  $x = 1 \sim 1.5$

$\bar{M}_w > M_c$  时:  $x = 3.4$

表 2-4 几种聚合物的临界相对分子质量  $M_c$

| 聚 合 物    | $M_c$  |
|----------|--------|
| 聚乙烯      | 4 000  |
| 尼龙(耐伦)-6 | 5 000  |
| 天然橡胶     | 5 000  |
| 聚异丁烯     | 17 000 |
| 硅橡胶      | 30 000 |
| 聚甲基丙烯酸酯  | 30 000 |
| 聚苯乙烯     | 35 000 |

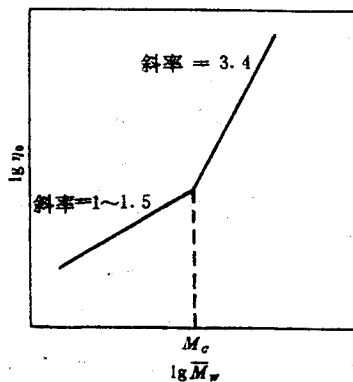


图 2-6 聚合物熔体粘度与相对分子质量的关系

## (2) 相对分子质量分布(MWD)

聚合物在平均相对分子质量相同的情况下,其相对分子质量分布可以不相同,这说明聚合物存在着相对分子质量的多分散性。

在平均相对分子质量相同而相对分子质量分布不同时,聚合物熔体的流动曲线如图 2-7 所示。从图可见,相对分子质量分布宽的聚合物,粘度对剪切速率的依赖性增加,且非牛顿区出现在比较低的剪切速率下。所以从成型加工的观点看,具有相对分子质量分布宽的聚合物,其流动性较好,容易加工,但相对分子质量分布宽时,抗张强度降低,需要综合加以考虑。

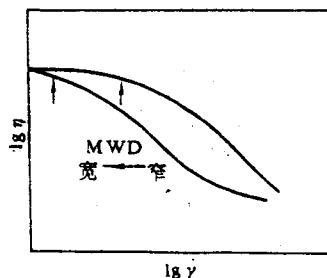


图 2-7 相对分子质量分布对聚合物熔体粘度的影响

洛卡蒂(Locati)及其同事通过研究,认为相对分子质量分布为正态分布的聚合物,其零剪切粘度  $\eta_0$  可表示为:

$$\log \eta_0 = \log k + \alpha \log \bar{M}_w + \beta \log (HI) \quad (2-17)$$

式中  $k, \alpha, \beta$ ——由实验得出的常数;

$HI$ ——为多分散性指数,是重均相对分子质量与数均相对分子质量之比。

## (3) 支化

值得提出的是,当相对分子质量相同时,分子链是直链型,还是支链型,对粘度的影响很大,从而影响聚合物的加工性能。这已是当今研究塑料、橡胶加工的重要课题。