

✧ 高等院校材料科学与工程专业规划教材 ✧

# 聚合物材料



# 加工流变学



梁基照 编著



RHEOLOGY



国防工业出版社

National Defense Industry Press

高等院校材料科学与工程专业规划教材

# 聚合物材料加工流变学

梁基照 编著

国防工业出版社

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书内容分为十三章。第一章绪论;第二章流变学基础;第三章聚合物流体的本构方程;第四章简单模型流动分析;第五章聚合物流变测量学;第六章聚合物熔体的流变行为及表征;第七章聚合物共混及复合体系的流变性质;第八章聚合物挤出流变学;第九章聚合物注塑流变学;第十章聚合物密炼流变学;第十一章聚合物压延流变学;第十二章聚合物纺丝流变学;第十三章聚合物吹塑流变学。

本书内容覆盖橡胶、塑料及其共混和复合材料的加工工程原理,既可作为理工科院校相关专业的研究生教材和本科生的教学用书,又适合于从事聚合物材料加工行业的工程技术人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

聚合物材料加工流变学/梁基照编著. —北京:国防工业出版社,2008. 1

高等院校材料科学与工程专业规划教材

ISBN 978-7-118-05373-9

I. 聚... II. 梁... III. 高分子材料-加工-流变学  
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 147740 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787 × 1092 1/16 印张 16¼ 字数 373 千字

2008 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 29.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

流变学是研究材料流动及变形规律的科学,是涉及多学科(如力学、化学、材料学和工程科学)交叉的一门边缘学科。本书阐述了流变学的基本原理和方法,分析和讨论了聚合物材料(包括共混物和复合材料)加工及成型过程中的黏弹性行为及机理,介绍了流变特性的测量方法及原理,典型黏弹特性的定量描述(如入口收敛边界流线、入口和出口压力损失、第一法向应力差、挤出物胀大、壁面滑移、不稳定流动与熔体破裂等),聚合物熔体黏度对流动条件(如温度、流动速率、压力及口模流道几何结构)的依赖性,以及流变学在聚合物加工机械设计中的应用等,反映了聚合物材料加工流变学领域最新的研究进展和成果。

本书内容分为十三章。第一章绪论;第二章流变学基础;第三章聚物流体的本构方程;第四章简单模型流动分析;第五章聚物流变测量学;第六章聚合物熔体的流变行为及表征;第七章聚合物共混及复合体系的流变性质;第八章聚合物挤出流变学;第九章聚合物注塑流变学;第十章聚合物密炼流变学;第十一章聚合物压延流变学;第十二章聚合物纺丝流变学;第十三章聚合物吹塑流变学。在本书中,力图从工程应用的角度出发,注意概念的阐释和方法的介绍,尽量避免繁杂的理论论证和数学推演,以便于读者加深对理论和方法的理解、消化和掌握。

本书内容覆盖橡胶、塑料及其共混和复合材料的加工工程原理,既可作为理工院校相关专业的研究生教材和本科生的教学用书,又适合于从事聚合物材料加工行业的工程技术人员使用。

在本书的撰写过程中,得到华南理工大学研究生院教学研究基金资助,同事和研究生也付出了辛勤的劳动。在出版过程中,国防工业出版社的编辑提出了不少宝贵的意见。在此,谨向所有曾经帮助过本书编写和出版的人士致以最衷心的感谢。

作者

2007年7月



# 目 录

第一章 绪论 .....	1	习题与思考题 .....	77
第一节 流变学及其历史沿革 .....	1	第五章 聚物流变测量学 .....	78
第二节 聚合物的流变现象及分析 .....	2	第一节 概述 .....	78
第三节 聚合物加工过程中的流动 机理及黏流态特征 .....	7	第二节 毛细管流变仪 .....	80
第四节 聚合物材料加工流变学研 究的内容和意义 .....	10	第三节 缝模流变仪 .....	88
习题与思考题 .....	11	第四节 锥—板流变仪 .....	89
第二章 流变学基础 .....	12	第五节 组合式转矩流变仪 .....	91
第一节 概述 .....	12	第六节 拉伸流变仪 .....	94
第二节 矢量和张量初步 .....	12	习题与思考题 .....	97
第三节 应力与应变 .....	20	第六章 聚合物熔体的流变行为 及表征 .....	98
第四节 守恒定律及其定量描述 .....	30	第一节 概述 .....	98
第五节 边界条件 .....	36	第二节 入口收敛流动 .....	98
习题与思考题 .....	40	第三节 剪切黏度 .....	102
第三章 聚物流体的本构方程 .....	41	第四节 末端压力损失 .....	113
第一节 概述 .....	41	第五节 挤出物胀大 .....	114
第二节 黏性流体的本构方程 .....	42	第六节 法向应力效应 .....	116
第三节 聚物流体黏弹性参数 .....	45	第七节 剪切模量 .....	118
第四节 黏弹性流体微分型本构 方程 .....	47	第八节 不稳定流动与熔体破裂 .....	120
第五节 黏弹性流体积分型本构 方程 .....	52	习题与思考题 .....	131
第六节 聚物流体本构方程的 发展与应用 .....	57	第七章 聚合物共混及复合体系的 流变性质 .....	132
习题与思考题 .....	59	第一节 概述 .....	132
第四章 简单模型流动分析 .....	60	第二节 聚合物共混体系的流动 性质 .....	133
第一节 概述 .....	60	第三节 聚合物共混体系的黏弹 性质 .....	138
第二节 拖曳流动 .....	60	第四节 聚合物填充体系的流动 性质 .....	143
第三节 压力流动 .....	65	第五节 聚合物填充体系的弹性 性质 .....	151
第四节 组合流动 .....	74		

习题与思考题 .....	155	第一节 概述 .....	208
<b>第八章 聚合物挤出流变学</b> .....	156	第二节 压延过程的基本方程 ...	209
第一节 概述 .....	156	第三节 Gaskell 理论 .....	210
第二节 固体物料输送分析 .....	156	第四节 横压力及功率的确定 ...	212
第三节 塑化过程流变分析 .....	158	第五节 非牛顿型流体的压延	
第四节 熔体输送流变分析 .....	159	分析 .....	217
第五节 双螺杆挤出流动分析 .....	164	习题与思考题 .....	220
第六节 共挤出口模内的流动 .....	167	<b>第十二章 聚合物纺丝流变学</b> .....	221
习题与思考题 .....	172	第一节 概述 .....	221
<b>第九章 聚合物注塑流变学</b> .....	173	第二节 稳态单轴拉伸流动 .....	222
第一节 概述 .....	173	第三节 稳态单轴拉伸流动的	
第二节 注塑成型阶段分析 .....	173	本构模型 .....	224
第三节 充模过程流变分析 .....	175	第四节 单轴拉伸黏度及测量 ...	226
第四节 冷却过程分析 .....	180	第五节 聚合物的可纺性与分子	
第五节 反应注射 .....	185	参数的关系 .....	229
习题与思考题 .....	190	习题与思考题 .....	230
<b>第十章 聚合物密炼流变学</b> .....	191	<b>第十三章 聚合物吹塑流变学</b> .....	231
第一节 概述 .....	191	第一节 概述 .....	231
第二节 密炼室壁与凸棱间隙区		第二节 薄膜吹塑成型过程 .....	232
流动分析 .....	192	第三节 薄膜吹塑过程的双向	
第三节 基于流变理论的凸棱		拉伸流动 .....	239
楔入区轮廓曲线设计 .....	199	第四节 双向拉伸黏度及测量 ...	242
第四节 基于流变理论的凸棱		第五节 中空吹塑过程流变分析 ...	245
螺旋角设计与优化 .....	202	习题与思考题 .....	249
习题与思考题 .....	207	<b>参考文献</b> .....	250
<b>第十一章 聚合物压延流变学</b> .....	208		

# 第一章 绪 论

## 第一节 流变学及其历史沿革

### 一、流变学概念

在时间长河中,万物皆流,万物皆变。流动可视为广义的变形,而变形也可视为广义的流动。两者的差别主要存于外力作用时间的长短及观察时间的不同。例如,若按地质年代计算,坚硬的地壳也在流动;而以极快速瞬间打击某种液体,甚至连水都表现出一定的反弹性。广义而言,流动与变形是两个紧密相关的概念。

流变学是研究材料流动及变形规律的科学,是涉及多学科(如力学、化学、材料学和工程科学)交叉的一门边缘学科。流动是液体材料的属性,流动时表现出黏性行为,其形变不可恢复并耗散能量;而变形是固体(晶体)材料的属性,其弹性形变能储存能量且能够恢复。因而,流动与变形是属于两个范畴的概念。通常,牛顿流体流动时遵从牛顿流动定律  $\sigma = \eta_N \dot{\gamma}$ ,且流动过程总是一个时间过程,只有在一段有限时间内才能观察到材料的流动。而一般固体弹性变形时遵从虎克定律  $\sigma = G \dot{\gamma}$ ,其应力、应变之间的响应为瞬时响应。

牛顿流体与虎克弹性体是两类性质简化的抽象物体,而实际材料往往表现出远为复杂的力学性质。如沥青、玻璃、混凝土、聚合物、石油、泥石流、地壳、糖浆、血液等,尤其是聚合物熔体与溶液,在载荷作用下既能流动,又能变形,既有黏性,又有弹性,变形中有黏性损耗,流动时有弹性记忆效应,黏弹性结合,流变性并存。对于这类材料,仅用牛顿流动定律或虎克弹性定律已无法全面描述其力学响应规律,故统称为非牛顿流体。

### 二、流变学的创立与发展

尽管中国和古希腊的哲学家早已有“万物皆流”的思想萌芽,然而作为一门科学,流变学自诞生至今仅近 80 年的时间。1928 年,美国物理化学家 E. C. Bingham 正式命名“流变学(Rheology)”,其概念取自于古希腊哲学家 Heraclitus 所说的“ $\pi\alpha\upsilon\tau\alpha\rho\epsilon\iota$ ”,意即万物皆流。在希腊文中,Rheo(或 Rhein)意为流动、流变,logy(或 logos)意为科学。次年成立了流变学会,创办了流变学报,学术界认定为流变学的创始年。

流变学是一门理论深邃、实践性强且涉及多学科交叉的边缘科学。例如,聚合物流变学的研究内容与高分子物理、聚合物加工工程及原理、连续介质力学、非线性传热理论等密切相关,研究对象的力学性质十分复杂。聚合物流体(含熔体和溶液)本身就是黏弹性材料,且这种黏弹性并非牛顿黏性和虎克弹性的简单加和,而是属于非线性黏弹性,即其应力与应变并非一一对应,且不呈线性关系。现时应力状态往往与全部形变历史有关,流体流动时有弹性记忆效应,且记忆能力随时间进程而衰退,记忆程度与“受刺激”程度有

关;高分子流体的流变性与材料的内部结构与组分相关,特别与材料在流动过程中内部结构的变化相关(结构流变学)。对所有这些问题的研究,经典理论显得无能为力,甚至连传统的“无穷小应变”的概念都无法使用,而必须代之以“有限大应变”的概念。

几十年来,随着工业发展的迫切需要以及科学理论的日趋成熟,流变学得以迅速的发展。在科学理论研究方面,1945年,Reiner指出,欲使爬杆现象(Weissenberg效应)不出现,必施以正比于转速平方的压力。而后,Rivlin得到了著名历史难题,Poynting效应——不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长——的精确解。这两方面的成功极大地鼓舞了流变学家,从而开展了对材料的非线性黏弹性和本构方程理论的广泛研究,并取得显著的进展。在工业发展方面,自20世纪中叶以来,地质勘探领域、化学工业、食品加工、生物医学、国防、航天、石油工业、大规模地下建筑工程,尤其是高分子材料工业的大规模发展,为流变学研究带来极其丰富的课题和素材,提供了广阔的研究领域,使流变学成为20世纪发展得最快的新科学分支之一。

国际流变学学术会议每4年举行一次。我国则为每3年举行一次,迄今已举办过八届全国流变学学术会议。据统计,在大型综合性的流变学学术会议上,涉及聚物流变学方面的论文均占半数以上。

## 第二节 聚合物的流变现象及分析

聚物流体(熔体和溶液)在外力或外力矩作用下,表现出既非虎克弹性体,又非牛顿流体的奇异流变性质。它们既能流动,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,例如高黏度与“剪切变稀”行为、Weissenberg效应、挤出物胀大现象、不稳定流动和熔体破裂现象、各种次级流动、孔压误差、湍流减阻与渗流增阻效应、触变性和震凝性以及无管虹吸等。这些力学响应十分复杂,而且这些响应还与诸多内外因素相关,主要的因素包括高分子材料的结构、形态、组分、温度、压力、时间及外部作用力的性质、大小及作用速率等。

### 一、高黏度与剪切变稀行为

一般低分子液体的黏度较小,温度确定后黏度基本不发生变化,如室温下 $H_2O$ 的黏度约为 $10^{-3} Pa \cdot s$ (1cP)。而聚物流体的黏度绝对值一般很高,表1-1列出部分聚合物熔体的零剪切黏度 $\eta_0$ 值。而且对大多数聚物流体而言,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,呈现典型的“剪切变稀”行为。

表1-1 部分聚合物的零切黏度值

聚合物	温度/°C	$\bar{M}_w$	$\eta_0/Pa$	聚合物	温度/°C	$\bar{M}_w$	$\eta_0/Pa$
高密度聚乙烯	190	$10^5$	$2 \times 10^5$	聚氯乙烯	190	$4 \times 10^4$	$4 \times 10^5$
低密度聚乙烯	170	$10^5$	$3 \times 10^3$	聚乙酸乙烯酯	200	$10^5$	$2 \times 10^3$
聚丙烯	220	$3 \times 10^5$	$3 \times 10^4$	聚甲基丙烯酸甲酯	200	$10^5$	$5 \times 10^5$
聚异丁烯	100	$10^5$	$10^5$	聚丁二烯	100	$2 \times 10^5$	$4 \times 10^5$
聚苯乙烯	220	$2.5 \times 10^5$	$5 \times 10^4$	聚异戊二烯	100	$2 \times 10^5$	$10^5$



(续)

聚合物	温度/°C	$\bar{W}_w$	$\eta_0/\text{Pa}$	聚合物	温度/°C	$\bar{W}_w$	$\eta_0/\text{Pa}$
聚氧乙烯	70	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^3$	聚碳酸酯	300	$3 \times 10^4$	$10^4$
聚对苯二甲酸乙二醇酯	270	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^3$	聚二甲基硅氧烷	300	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^4$
聚酰胺 6	270	$3 \times 10^4$	$10^3$				

如图 1-1 所示,两种黏度相等静止的液体,一种为牛顿型液体(N),如甘油的水溶液,一种为聚合物溶液(P),如聚丙烯酰胺水溶液。若令其从短管中流出时,由于黏度相等,几乎同时流尽;而令其从长管中流出时,会发生高聚物液体先流尽的现象,这是因重力作用形成剪切变稀的缘故。

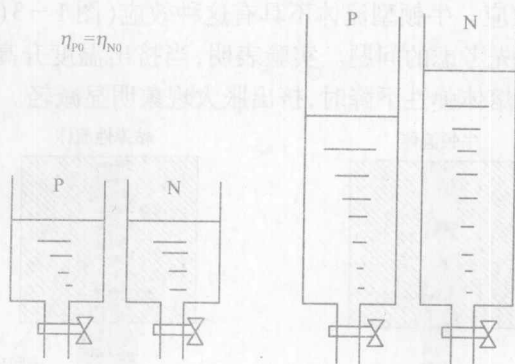


图 1-1 重力作用引起聚合物液体剪切变稀的现象

在聚合物材料加工时,随着工艺条件的变化及剪切应力或剪切速率(转速或线速度)的不同,黏度往往会发生 1 个~3 个数量级的大幅度变化,这是加工工艺中需要十分关注的问题。

## 二、Weissenberg 效应

在分别盛有低分子液体和高分子液体的两烧杯里,旋转一根棒,则对于低分子液体,由于离心力的作用,液面将形成凹形,如图 1-2(a)所示;但对于具有黏弹特性的高分子液体,液面却是凸形的,如图 1-2(b)所示。这个现象被称为 Weissenberg 效应,也被称为

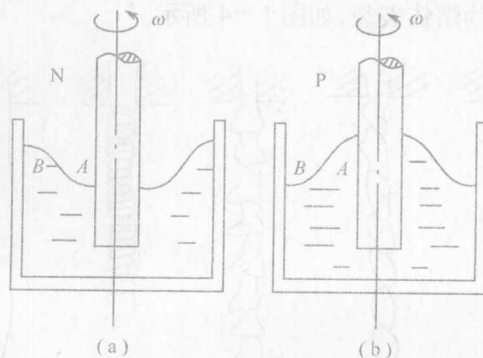


图 1-2 高分子液体的 Weissenberg 效应

(a) 低分子液体; (b) 高分子液体。

爬杆或包轴现象。出现这一现象的原因被归结为高分子液体是一种弹性液体。在剪切流场中除有剪切应力外(表现为黏性),还存在法向应力差(表现为弹性)。测量容器中A、B两点的压力,可以测得,对牛顿型流体有 $p_A > p_B$ ,对高分子液体有 $p_A < p_B$ 。显然,这是被拉伸了的大分子链所引起的法向应力差造成的。

### 三、Barus 效应

当聚合物熔体从一口模中挤出时,挤出物的截面尺寸往往大于口模尺寸,如图1-3(b)所示,称之为挤出物胀大、出口膨胀或离模膨胀。一般说来,挤出物胀大主要是由于拉伸了的大分子链的弹性记忆特性所引起的。聚合物熔体具有的这种记忆特性称为 Barus 效应或 Merrington 效应。牛顿型流体不具有这种效应(图1-3(a))。在模具设计中,挤出物胀大是个必须预先考虑的问题。实验表明,当挤出温度升高,或挤出速度下降,或加入填料而导致聚合物熔体弹性下降时,挤出胀大现象明显减轻。

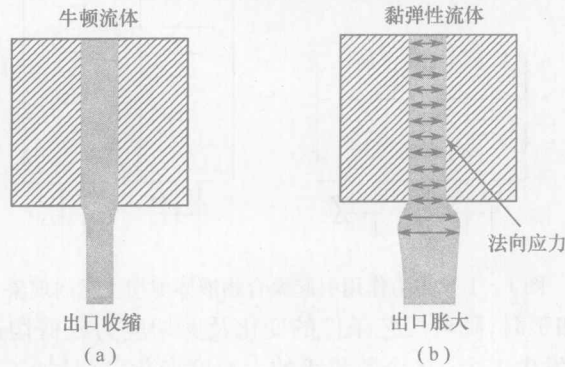


图1-3 聚合物挤出胀大现象

### 四、不稳定流动与熔体破裂

在聚合物熔体挤出实验时发现,当挤出速率(或应力)过高,超过某一临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ (或临界剪切应力 $\sigma_c$ ),就容易出现弹性湍流,导致流动不稳定,挤出物表面粗糙。随着挤出速率的增大,可能先后出现波浪形、鲨鱼皮形、竹节形、螺旋形畸变,最后导致完全无规则的挤出物断裂,称之为熔体破裂,如图1-4所示。

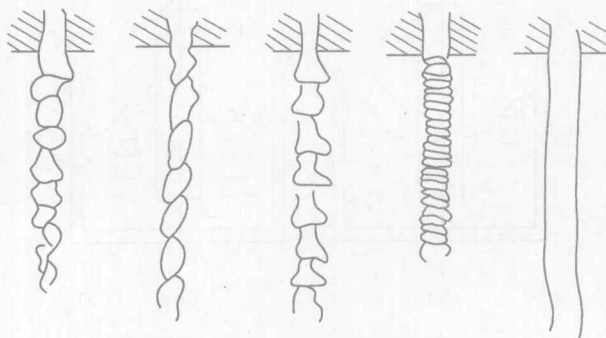


图1-4 聚合物熔体不稳定流动时的挤出物外观

虽然目前关于发生熔体破裂的机理尚无统一的认识,但各种假定都认为,熔体破裂现象也是聚合物熔体弹性行为的典型表现。熔体破裂现象影响着聚合物材料加工的质量和产率的提高。

## 五、次级流动

研究发现,当聚物流体在均匀压力梯度下通过非圆形管道流动时。往往在主要的纯轴向流动上,附加出现局部区域性的环流,称为次级流动,或二次流动(图1-5),在通过截面有变化的流道时,有时也发生类似的现象(图1-6),甚至更复杂的还有三次、四次流动等。实验证实,第二法向应力差的存在是出现二次流动的必要条件。第二法向应力差与聚合物大分子链被拉伸的程度相关。在锥—板流变仪中,当锥与板间的缝隙不是很小时,将出现二次流动。对于聚合物共混过程来说,为了更好地达到均匀混合的目的,二次流动的出现是有利的。

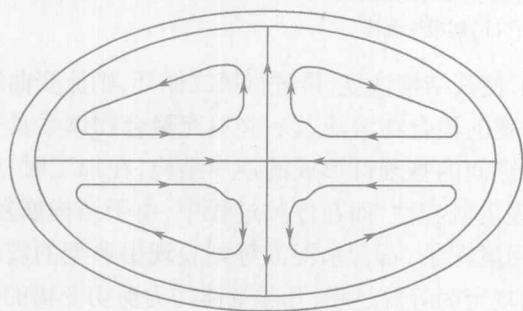


图1-5 聚物流体在椭圆形管子中的二次流动

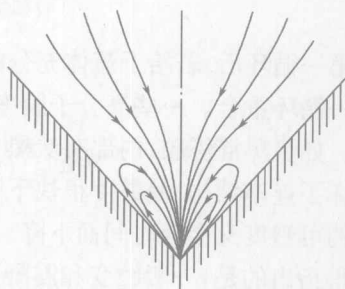


图1-6 聚物流体在锥形口模中的二次流流谱

一般认为,牛顿型流体旋转时的次级流动是离心力造成的,而聚物流体的次级流动方向往往与牛顿型流体相反,是由黏弹力和惯性力综合形成的。这种反常的次级流动在流道与模具设计中十分重要。

## 六、触变性和震凝性

触变性(thixotropic)和震凝性(rheopectic)指某些液体的流动黏度随外力作用时间的长短发生变化的性质。黏度变小的称触变性,变大的称震凝性,或称反触变性。一般来说,流体黏度的变化与体系内的化学、物理结构的变化相关。因而发生触变时,可以认为液体内部有某种结构遭到破坏,或者认为流动时体系结构的破坏速率大于其恢复速率。而发生震凝时,应当有某种结构形成。

图1-7(a)为触变性流体的流变曲线。在第一循环( $t_1$ )中,剪应力上升时,流体中有某种结构遭到破坏,表现出“剪切变稀”的性质(假塑性)。剪应力下降时,由于触变体的结构恢复过程相当慢,因此下降曲线与上升曲线不重合,为一条直线(表现出类牛顿型液体的性质)。再进行第二循环( $t_2$ )时,由于破坏的结构尚未恢复,上升曲线不能重复第一循环的上升曲线。反而与第一循环的下降曲线重合,剪应力下降时,又沿新的直线恢复,形成一个个滞后圈,而作用时间越长( $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ ),材料的黏度越低。图1-7(b)则为震凝性流体的流变曲线。

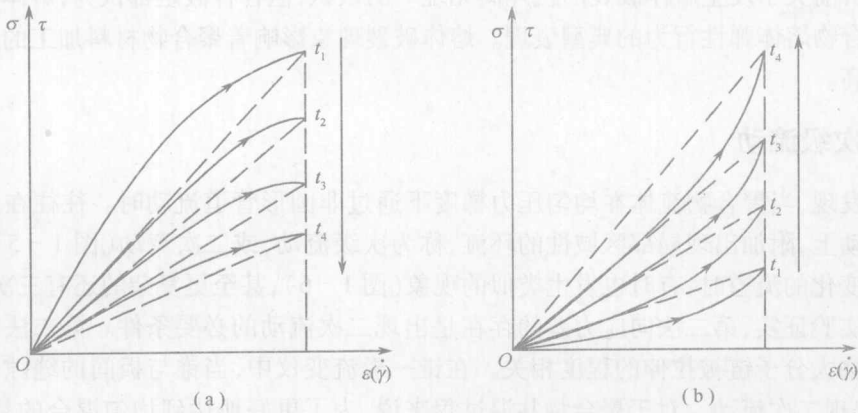


图 1-7 非牛顿流体的流变曲线

(a) 触变性流体; (b) 震凝性流体。

在第一循环后,若给予流体充分的静置,使其结构恢复,再进行第二循环,则流变曲线会与第一循环重合。一些高分子胶冻、高浓度的聚合物溶液及一些填充聚合物体系具有触变性。如炭黑混炼胶,内部有炭黑与分子链间的物理键形成的连串结构,在加工时,切应力破坏了连串结构,使黏度很快下降,表现出触变性,而在停放过程中,由于结构恢复,混炼胶的可塑性又会随时间而下降。工业用淤泥浆、石膏水溶液等则表现出典型的震凝性。值得指出的是,一般触变和震凝过程均规定为等温过程,凡触变体均为剪切变稀的假塑性体,但假塑性体未必为触变体;凡震凝体均为剪切变稠的胀塑性体,但胀塑性体未必为震凝体。

某些非牛顿流体的黏度不仅依赖于剪切速率,而且依赖于剪切作用的持续时间。如果剪切速率不变,流体黏度随时间的增加而减小,称为触变流体,凝胶漆就是触变流体的一种;反之,在恒定剪切速率下,流体的黏度随着时间的增加而增加,称为震凝流体,碱性丁腈乳胶悬浮液就是震凝流体的一个例子。

## 七、湍流减阻与渗流增阻效应

湍流减阻效应指在高速的湍流管道中,若加入少许高分子物质,如聚氧化乙烯(PEOX),聚丙烯酰胺(PAAm)等,则管道阻力将显著减少的现象,又称 Toms 效应。湍流减阻的机理目前尚不完全清楚,但肯定与聚合物长链柔性分子的拉伸特性有关,即①具有弹性的大分子链的取向改变管流内部的湍流结构,使流动阻力大大减少;②由于高分子链在水溶液中有很大流体动力学体积,从而减小了湍流强度;③大分子在器壁上形成了一层较光滑的新壁层,降低了输送能耗。

渗流增阻现象可能基于另一种机理。渗流可使流体经历拉伸流动,产生较大的拉伸黏度,从而起到了阻流的作用。

## 八、孔压误差

测量流体内压力时,若压力传感器端面安装低于流道壁面,形成凹槽,则测得的聚



合物流体的内压力将低于压力传感器端面安装得与流道壁面相平时测得的压力,如图 1-8 中有  $p_h < p$ , 这种压力测量误差称孔压误差。牛顿型流体不存在孔压误差,无论压力传感器端面安装得与流道壁面是否相平,测得的压力值相等。聚合物流体有孔压现象,其产生原因被认为在凹槽附近,流线发生弯曲,但法向应力差效应有使流线伸直的作用,于是产生背向凹槽的力,使凹置的压力传感器测得的液体内压力值小于平置时测得的值。在实施流变测量时,应当注意这一效应。

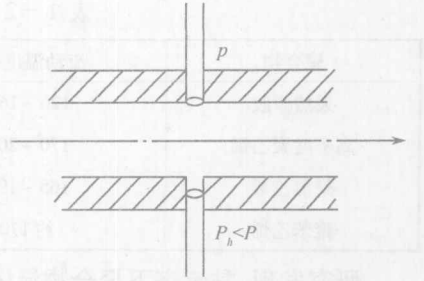


图 1-8 孔压误差图

### 九、无管虹吸

如图 1-9 所示,将一根管子插入盛有黏弹性流体的容器里,并将流体吸入管中。在流动过程中,将管子慢慢地从容器中提起,当管子离开液面后,仍然有液体流入管子。这种拉伸流动现象可归因于聚合物流体的弹性。正是由于聚合物流体的弹性令拉伸流动的自由表面相当稳定,能产生稳定的连续延伸形变,具有良好的纺丝和成膜特性。

据此,黏弹性流体的拉伸作用也可以用无管虹吸方法近似地测定。

此外,还可以举出其他一些特殊流变现象,多相聚合物体系(如共混和复合体系)也有许多奇特性质,这将在后面的有关章节中介绍。

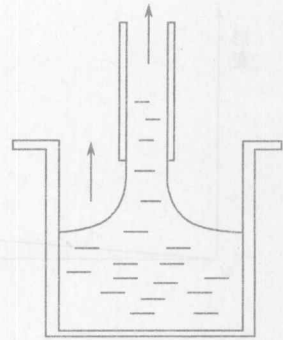


图 1-9 无管虹吸

## 第三节 聚合物加工过程中的流动机理及黏流态特征

### 一、流动机理

聚合物材料的加工成型大多是在黏流态下进行。所谓黏流态,指聚合物在流动温度( $T_f$ )和分解温度( $T_d$ )之间表现的一种力学状态。从宏观看,黏流态的主要特征是在外力场作用下熔体会产生不可逆的永久变形(流动);从微观看,黏流态时大分子链能产生整链相对运动。

绝大多数线型聚合物具有黏流态。对无定形聚合物而言,温度高于流动温度即进入黏流态。对结晶聚合物而言,相对分子质量低时,温度高于熔点( $T_m$ )即进入黏流态;相对分子质量高时,熔融后可能存在高弹态,待温度高于流动温度( $T_f$ )后才进入黏流态(图 1-10)。交联聚合物和体型聚合物不具有黏流态,如硫化橡胶及酚醛树脂、环氧树脂、聚酯等热固性树脂,分子链间有化学键联系,不破坏这些联系分子链就无法移动。某些刚性分子链聚合物,如纤维素酯类,聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯醇等,其  $T_d < T_f$ ,也不存在黏流态。表 1-2 所列为一些聚合物的流动温度  $T_f$  值。

表 1-2 部分聚合物的流动温度

聚合物	流动温度/°C	聚合物	流动温度/°C
天然橡胶	126 ~ 160	聚丙烯	200 ~ 220
高密度聚乙烯	170 ~ 200	聚甲基丙烯酸甲酯	190 ~ 250
聚氯乙烯	165 ~ 190	尼龙 66	250 ~ 270
聚苯乙烯	约 170	聚甲醛	170 ~ 190

研究发现,黏流态下聚物流体流动的基本单元结构不是分子整链,而是链段,即分子整链的运动是通过链段的相继运动实现的。对于聚合物熔体,当相对分子质量很低时,其黏流活化能  $\Delta E_\eta$  随相对分子质量增大而增大;当相对分子质量达到一定值后, $\Delta E_\eta$  趋于恒定,与该恒定值对应的最低相对分子质量相当于由 20 个 ~ 30 个 C 原子组成的链段的大小(图 1-11),这说明熔体流动的基本单元结构是链段。

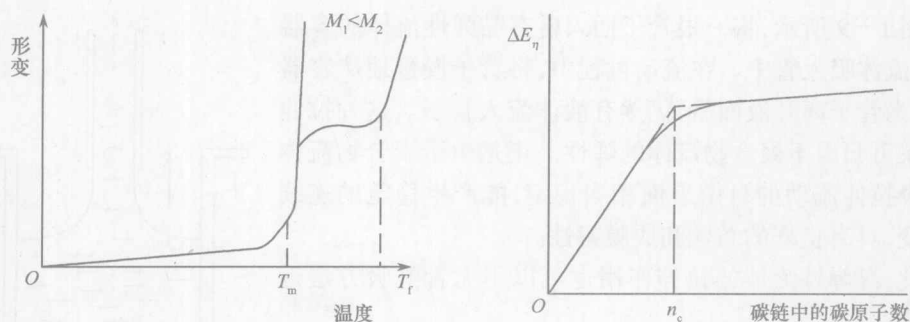


图 1-10 结晶聚合物的熔融—流动曲线 图 1-11 直链型烷烃的  $\Delta E_\eta$  与其链长的关系

从结构看,聚合物熔体内自由体积(空穴)的尺寸远比分子整链的体积小,而与链段体积相当,这种空穴只能提供链段跃迁所需要的空间。所谓大分子的整链运动,是通过链段相继跃迁,分段位移实现的。运动形态如同蚯蚓的蠕动。按照这种运动图像就不难理解,为何相对分子质量越大的聚合物,黏流温度越高;分子链柔性好的聚合物,黏流活化能较低;极性大、分子间相互作用很强的聚合物,如聚丙烯腈,分段位移困难,流动温度高,以致于  $T_f > T_g$ ,根本不存在黏流态。

除上述流动方式外,还有一种流动形式称为化学流动。化学流动对体型结构的聚合物有特殊的意义。有些聚合物如聚氯乙烯、聚氯乙烯二烯,高温下会形成交联结构。但实际上它们仍能混炼和挤出,说明仍具有流动性。这是由于在强外力场作用下,大分子发生了机械裂解,产生相对分子质量较小的自由基,这些自由基黏度小,在外力作用下能够流动。流动过程中,自由基又能进行再化合,形成新的体型结构。这种结构的破坏和重建在一定的外部条件下达到动态平衡,决定着此时的流动性质。

实际上,线型聚合物流动时,也存在化学流动方式,只是视具体条件不同,分段位移与化学流动两种方式各自所占的地位不同而已。当分子链较柔顺,相对分子质量不太大,或体系中加入增塑剂时,聚合物黏度小,分段位移为主要的流动机理,化学流动方式几乎不存在。但当体系黏度很高,或外力作用速率很快时,流动中体系内发生复杂的力化学反应,此时化学流动将很突出,甚至起主要的决定性作用。

## 二、黏流态特征

不同类型的聚物流体,其黏流态特征也不尽相同,这可在流动曲线上体现出来。

以剪切应力  $\tau$  对剪切速率  $\dot{\gamma}$  作图可得到流动曲线。不同类型流体的流动曲线如图 1-12 所示。如果以黏度  $\eta$  对剪切速率  $\dot{\gamma}$  作图,可得图 1-13。

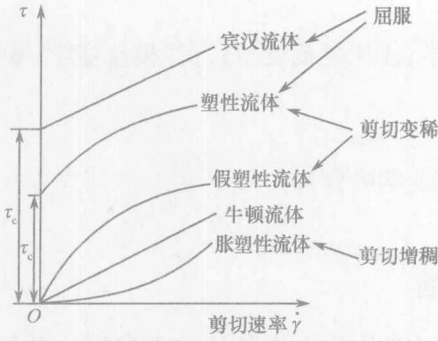


图 1-12 不同类型流体的流动曲线

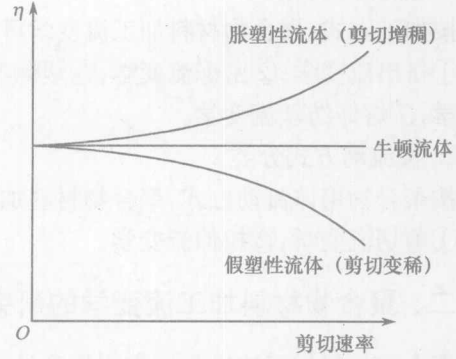


图 1-13 黏度与剪切速率的关系

相对分子质量高的聚合物熔体多呈现剪切变稀行为,属于假塑性流体。宾汉流体所受的剪切应力超过临界剪切应力  $\tau_c$  后,才能变形流动,但其黏度保持不变,呈现牛顿行为。如果超过临界剪切应力  $\tau_c$  后,呈现剪切变稀的非牛顿行为,则称此流体为广义宾汉流体。填充聚合物复合体系往往表现出此种行为,因此应属于广义宾汉流体范畴。

## 三、应力过冲与应力松弛

对聚物流体突然加上一个剪切速率  $\dot{\gamma}$ ,其剪切应力  $\tau$  不是单调地达到它的稳定值,而是先趋向一个最大值,然后再减小至它的稳定值,这称之为应力过冲现象。达到应力最大值的时间随着  $\dot{\gamma}$  的提高而缩短,但这个最大值随  $\dot{\gamma}$  提高而提高(图 1-14)。剪切应力在趋向稳定值前,还在稳定值上下振荡若干次。实验证明,法向应力也存在应力过冲现象,另外,在稳定情况下突然停止流动,聚物流体的应力不会立即等于零,而是有一个应力松弛过程。应力松弛与聚合物制品的残余应力有很大关系。

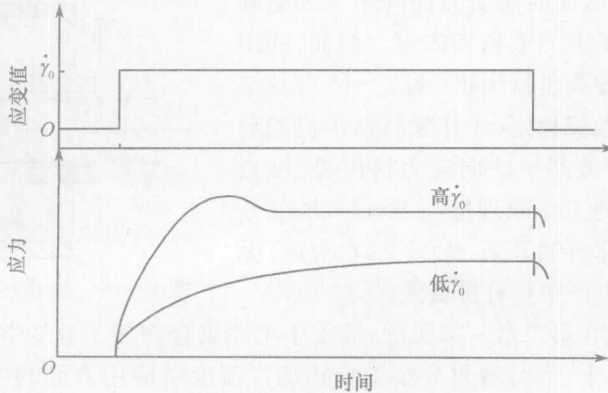


图 1-14 剪切应力增长示意图

## 第四节 聚合物材料加工流变学研究的内容和意义

### 一、聚合物材料加工流变学分类

#### 1. 按加工方式分类

按加工方式,聚合物材料加工流变学可分为

①挤出流变学;②密炼流变学;③塑炼流变学;④压延流变学;⑤注模流变学;⑥吹塑流变学;⑦熔体纺丝流变学。

#### 2. 按流动方式分类

按聚合物熔体流动方式,聚合物材料加工流变学可分为

①剪切流变学;②拉伸流变学。

### 二、聚合物材料加工流变学的研究内容

聚合物材料加工流变学属宏观流变学,其研究的内容十分丰富,主要研究与聚合物材料加工工程有关的理论与技术问题,诸如研究加工条件变化与产品力学性质及流动性质之间的关系,流动性质与材料分子结构及组分之间的关系,加工成型过程中异常的流变现象如挤出胀大现象、不稳定流动及熔体破裂现象发生的规律及其机理,聚合物材料典型加工操作单元(如挤出、注射、纺丝、吹塑)过程的流变学分析,多相聚合物体系(如共混物及复合材料等)的流变性规律,以及模具与机械设计中遇到的各种与材料流动性与传热性有关的问题等。聚合物材料在成型加工中加工力场与温度场的作用不仅决定了制品的外观形状和质量,而且对分子链结构,超分子结构和织态结构有极其重要的影响,是决定聚合物材料最终结构和性能的中心环节。流变学设计已成为聚合物分子设计、材料设计、制品设计以及模具与机械设计的重要组成部分。

由上所述,聚合物材料加工流变学的研究内容可主要分为基础研究和应用研究两大方面,前者侧重于流变行为机理及表征的研究,后者侧重于流变学在加工成型工艺过程调控和设备及模具设计中的应用。这两者相互之间联系十分紧密,基础研究提供的流变模型将为模具和设备的设计以及最佳加工工艺条件的确定提供理论基础,而应用研究的问题又为基础研究的进展提供了丰富的素材和内容。例如,利用包轴现象设计的一种圆盘挤出机(图1-15),其结构简单、制造方便、性能稳定,用作螺杆挤出机的喂料装置,可提高混合效果。法向应力挤出机、锥板与平行板流变仪等的工作原理都与 Weissenberg 效应相关。管流减阻在石油开采、输运、抽水灌溉、循环水系统等工农业生产中具有重要意义。

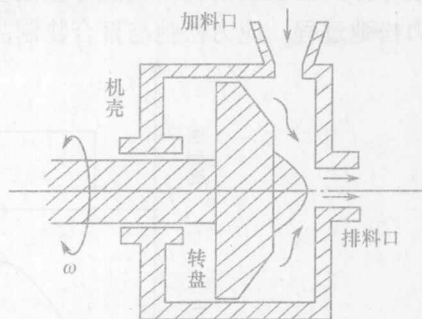


图1-15 圆盘挤出机的工作原理

本书将在前几章(第二章~第四章)偏重于阐述聚合物加工流变学基础方面的内容,后几章(第八章~第十三章)着重介绍聚合物加工流变学应用方面的内容。与这两部分均有联系并自成体系的还有流变测量、流变性质及其表征等内容(第五章~第七章)。作



为一门实验性强的科学,正确地实施科学的有价值的定量测量无疑对理论发展和科学实验均具有重要的意义。流变测量不仅涉及到一般材料流动中与质量、动量和能量传递相关的问题,而且由于聚合物材料复杂的流动行为,使流变测量不仅在实验技术上、而且在测量理论本身都有许多值得研究的课题。在测量理论上,要建立不可测流变量( $\dot{\gamma}$ 、 $\sigma$ 、 $\eta$ 、 $\psi_1$ 、 $\psi_2$ )与可测量的物理量( $Q$ 、 $\Delta p$ 、 $\omega$ 、 $M$ )之间恰当的数学关系,设计实验,以保证测得的信息正确地可靠地反映材料在流动过程中黏弹性质的变化。在测量技术上,要能够在跨越几个数量级变化范围内,准确地测量流速、流量、压力差、扭矩、转速的变化,正确地分析测量误差并加以校正,这在技术实施上也是一道难题。有关聚物流变测量学的内容将在第五章中详细介绍。

### 三、聚合物材料加工流变学的研究意义

聚合物材料加工流变学作为一门新兴的研究材料结构与性能关系的科学,与成型加工工艺、机械及模具的设计均有密切关系。就聚合物材料成型加工而言,流变学与工艺原理结合在一起,成为设计和控制材料配方及加工工艺条件,以获取制品最佳的外观和内在质量的重要手段。对聚合物加工模具和机械的设计而言,流变学为设计提供了必需的数学模型和被加工材料的流动性质,是进行计算机辅助设计(CAD)与优化的重要理论基础之一。总而言之,作为一门活跃的蓬勃发展的既具理论价值,又有实践意义的新兴学科,聚合物材料加工流变学在聚合物材料科学中的地位日趋重要。尽管目前尚有不少争议和疑难问题有待解决,以及在运用流变学理论解决某些实际问题时尚存在一定困难,然而,在推动聚合物科学和加工工业的发展方面,聚合物材料加工流变学无疑扮演着一个日益重要的角色。

### 习题与思考题

1. 何谓流变学?
2. 列举聚合物几种典型的流变现象。
3. 聚合物加工过程中的流动机理是什么?
4. 试述聚合物材料加工流变学研究的内容和意义。