

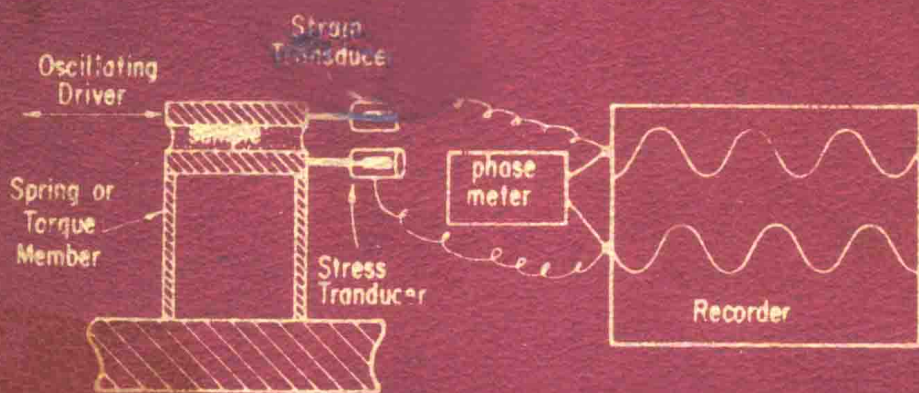
高分子流變學

Polymer Rheology

Lawrence E. Nielsen

Monsanto Company
St. Louis, Missouri

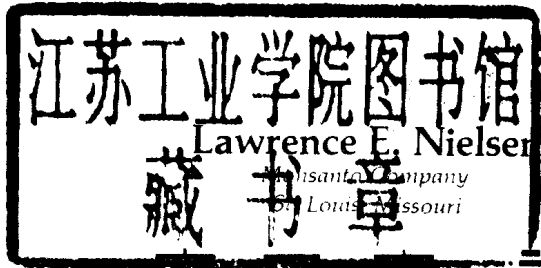
廖平喜 譯



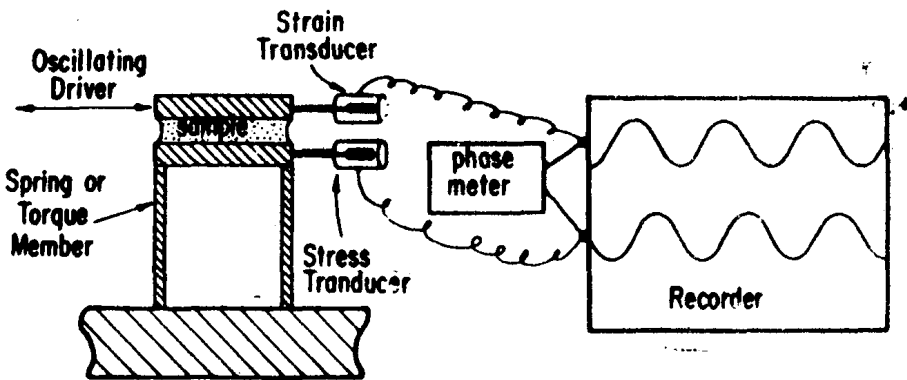
新竹黎明書店經銷

高分子流變學

Polymer Rheology



廖平喜 譯



新竹黎明書店經銷

版權所有
翻印必究

高分子流變學

中華民國七十一年五月初版

編著者：廖 平 喜

發行人：楊 國 藩

新竹市西門街262號

電話：(035) 223129 號

行政院新聞局局版台業字第0465號

總經銷：黎 明 書 店

新竹市中正路 72 號

電話：(035) 229418 號

郵政劃撥七〇二七三號

實價：180 元

編譯序

環顧台灣石化工業的前途，目前正值經濟不景氣之時，尤以加工業最為敏感，是故產品的銷售，必須提昇加工層次，增加產品的競爭，以獲取高附加價值的利潤，才有突破當前困境，而與工業先進國家相競、併存之可能。

本人就讀清華大學高分子研究所期間，對高分子的合成、物性與加工工程兼併研讀，深感其關係密不可分，相輔相成，而“流變學”更是維繫上述三者關係的橋樑，其重要性自不待言，但是坊間有關流變學的專書却微乎其微，大多僅佔高分子書籍中的一、二章，不夠詳盡，縱有流變學專書，則又太流於數學化，過於抽象、艱深，不適合正從事高分子工業——塑膠、橡膠、纖維與塗料等——的技術人員在職進修用，難湊其功。然而 L.E. Nielsen 所著“Polymer Rheology”乙書，即爲了上述所需，特著該書，以嘉惠高分子界人士，此點著者於原著序中已說明，本人乃不揣淺漏，將其編譯成本書，以供化學、化工科系學生以及高分子界人士參考，雖已費盡心血，但疏漏失誤之處，實所難免，尚祈 吾師、國內外專家以及諸位讀友不吝指正，裨求原

意之表達無遺是禱。

本書編譯有成，首先感謝吾師 胡德教授、薛敬和教授、李育德教授兩年來的諄諄教誨。同時，愛妻郭玉梅小姐的鼓勵，並協助完成原稿的繕寫、校正等工作，以及國興出版社發行人楊國藩先生的多方幫忙，本書有幸付梓，在此亦一併致謝。

一九八二年三月

廖平喜 謹識

TSRC, R & D.

原著序

爲何需要另外寫一本流變學呢？答案是沒有任何一本書的題材適合於實際從事高分子工作，而需要瞭解流變學的一些現象，以適當地完成職務者。除了高分子流變學專家外，普通科學家、工程師或學生要瞭解的範疇是什麼呢？我相信這些工作者或多或少要瞭解下列的範圍。

1. 工作者或學生要瞭解高分子在流動時的一般行爲，以及現象學對該行爲的解說，因此對這範圍產生了“感覺 (feeling)”。
2. 他要許多影響高分子流變學的因素資料。
3. 他需要能完成實際的計算與性質的估計，所以必須提供所需的方程式，但他對詳細地數學導衍並沒有多大興趣。
4. 最後，流變學者或學生對任何獲得的流變學觀點要更加注意地選擇參考文獻。

因爲大部份流變學書籍是如此的基本膚淺，以致於在分子流動行爲上少有實際用途，或者是如此的高深且數學化，以致於只有專家才能有所獲益，因此，滿足這些需要是本書的目的。本書係爲了實際從事塑膠與橡膠工

作者，以及需要瞭解這些材料的流動性質者而寫的。這些人有研究科學家、高分子加工工程師、裝置設計師、塑膠部門的製造者與塑造者，以及高分子與材料科學的研究生。

本書所強調的是全面高分子流變學的一般原理與實際含意，儘量少用數學式，而以中等程度來處理。一般而言，只給予能用於實際計算的最後方程式而已。除了稀薄溶液粘度外，幾乎涵蓋了高分子流變學的全部概念，範圍甚廣。

本書是唯一涵蓋大多數高分子流變學書籍裡未考慮的一些主題。除儀器、粘度、融體流變學、正應力與其他流動現象外，其餘各章討論了懸浮液、乳化液、乳膠與塑溶膠樹脂的流變學，在許多生產與製造程序裡，以及在複合材料、聚摻物與其他兩相系統的流動中，這些主題是相當重要的。尚有一章討論粉末流變學，在高分子粉末與小丸（ pellets ）的輸送，以及在射出成型與擠壓成型機器的第一區域操作中，這個很少被討論的題目是很重要的。

在流變學範疇裡，雖衆多文獻的內容廣泛，但並不企圖將其完全寫出來，寧可整理參考文獻而讓讀者能迅速地熟悉任何主題中的一些文章，使讀者能容易地由所列參考資料中增進知識。

感謝許多協助我完成本書的人。Richard L. Ballman, Robert A. Mendelson, Eli Perry

和Murray Underwood 等同事們讀完原稿之後提供極富有價值性的建議，Bobbie Kaplan 小姐完成原稿打字的艱難工作，愛妻 Deanne 校對了原稿並協助編輯索引，均一併致謝意。

Lawrence E. Nielsen

目 錄

第一章 簡介高分子流變學	1
I 流變學	1
II 單位	3
III 粘度的測定	4
IV 正應力	8
V 一般性參考資料	9
第二章 儀 器	11
I 緒 論	11
II 毛細管粘度計	12
III 共軸圓柱粘度計	16
IV 錐板流變計	19
V 平行板粘度計	21
VI 伸張或伸展粘度儀	21
VII 動態或振盪流變計	22
VIII 參考資料	25
第三章 溫度與壓力的效應	28
I 溫度對粘度的效應	28
II 溫度對主曲線的效應	33
III 壓力對粘度的效應	38

IV	參考資料.....	40
第四章	切變率對高分子流變學的效應	43
I	高分子融體的一般非牛頓型行爲	43
II	交纏的角色	44
III	闡述切變率對粘度的效應理論	47
IV	動態性質	49
V	乳化液、聚摻物與團聯聚合物的流變學 ...	51
	A. 乳化液.....	51
	B. 聚摻物、團聯與接枝聚合物	56
VI	參考資料	59
第五章	分子量與結構的效應	65
I	分子量對粘度的影響	65
II	分子量分佈對粘度的影響	69
III	分子量對動態機械性質的影響	71
IV	結構對高分子流變學的影響	75
	A. 分枝	75
	B. 其他結構因素	77
V	參考資料	78
第六章	溶劑、可塑劑與潤滑劑的效應	83
I	含有溶劑與可塑劑的高分子流變學	83
	A. 緒論	83
	B. 粘度與溶劑濃度的關係	85
	C. 溫度與切變率對高分子溶液粘度的影響	90
	D. 溶液的動態流變性質	90
II	潤滑劑	94

III 參考資料	96
第七章 正應力與模口膨脹	99
I 正應力 (Normal stress)	99
II 模口膨脹	105
III 參考資料	110
第八章 伸展流動與融體斷裂現象	115
I 伸展或伸長流動	115
II 融體斷裂與流動不穩定性	119
III 參考資料	123
第九章 懸浮液、乳膠與塑溶膠	126
I 堅硬填充劑—牛頓型行爲	126
II 堅硬填充劑—非牛頓型行爲	135
III 乳膠的流變學	143
IV 塑溶膠的流變學	144
V 參考資料	147
第十章 粉末與粒狀材料的流變學	151
I 粉末流變學的重要性	151
II 儀器	152
III 粉末的一般流動行爲	155
IV 以聚氯乙烯塑溶劑樹脂爲高分子粉末的例子	165
V 參考資料	168
附錄—符號表	170
作者索引	176
題材索引	196

第一章 簡介高分子流變學

I、流變學	1
II、單位	3
III、粘度的測定	4
IV、正應力	8
V、一般性參考資料	9

I 流變學 (Rheology)

流變學的定義為研究材料流動與變形 (deformation) 的科學。本書中流變學的意義一般限制於流體流變學。對許多簡單流體 (simple fluid) 而言，流變學的研究，包括了粘度的測定。此種流體的粘度首先決定於溫度與靜壓 (hydrostatic pressure)。因為高分子流體表現非理想型行爲 (nonideal behavior)，所以高分子流變學是相當複雜的。除具有複剪切粘度 (complex shear viscosity) 行爲外，高分子流體也表現了彈性性質、正應力 (normal stress) 現象，與顯著的伸張粘度 (tensile viscosity)。所有這些流變性質均決定於切變率 (the rate of shear)、高分子的分子量與結構、各種添

加劑 (additive) 的濃度，以及決定於溫度。

對高分子而言，流變學的題材是極為重要的。一般在高分子使用期間，重要的是機械性質，但如果不能先行迅速且便宜地製造物品，則很少對物品的機械性質感到興趣。幾乎所有情況，此種材料的加工與製造均包括流動，以做成有用的物品。在射出成型 (injection molding)、壓縮成型 (compression molding)、吹氣成型 (blow molding)、壓延 (calendaring)、冷成型 (cold-forming) 與纖維的紡絲 (spinning of fiber) 中，流動行為均是重要的。對製造程序而言，流變學在高分子材料配方的製備裡也是重要的，典型例子有碾磨滾動 (mill rolling) 與擠壓程序 (extrusion process)。

高分子科學的許多其他觀點包括了流變學，諸如：許多高分子係在攪拌式反應器 (stirred reaction vessel) 中由單體乳化液 (emulsion) 製得，最後的乳膠 (latex) 流經管線而直接當塗料 (paint)，以某些程序應用於表面上，在該程序中，必須仔細地控制乳膠的流變性質。塑溶膠 (plastisol) 為高分子在液體中的懸浮液 (suspension)，可以旋轉成型法 (rotational molding) 製成有用的物品，粉末或粒狀高分子必須流出貯藏器 (bin)，且在旋轉成型的製造程序與粉末塗佈 (coating) 時必須適當地操作。在擠壓機 (extruder) 的第一區域 (first

section) 內與在射出成型的機器內高分子軟化成液體之前，高分子粉末的流變學也是重要的。

流變行為會影響最後物品的機械行為。諸如：分子順向 (orientation) 會有趣地影響模造物品、薄膜與纖維的機械性質。高分子的流變行為與製造程序中流動的本質大大地影響順向種類與順向度。

高分子流變學的顯著特徵是彈性現象，這些現象本身顯示於彈性剪切模數 (elastic shear modulus)、正應力效應，以及紡絲與擠壓程序中的模口膨脹 (die swell)。在流動時分子鏈段 (segment) 的順向是彈性的基本原因。高分子的分子量與分子量分佈也是高分子融體 (polymer melt) 流變學全部範圍之首要因素。

II 單位 (Units)

粘度的傳統單位是 poise，因次為 dyne-sec / cm² 或 g-cm/sec。水的粘度約為 0.01 poise，典型高分子融體的粘度大小一般為 10³ ~ 10⁴ poise。目前核准的單位係基於 MKS 單位或 SI 單位，粘度的 SI 單位是 Pa·s，Pa 是 Pascal 的縮寫，因次為 N/m²，而牛頓單位為 kg·m/s²。poise 乘 0.100 可轉換成 Pascal second。彈性模數 (elastic modulus) 的 cgs 單位為 dyne / cm²，而 SI 單位是 Pascal 或 N/m²。dyne/cm² 乘 0.100 可轉換成

Pascal。力的SI單位是牛頓，而壓力與應力應表示成Pascal。以往模數(modulus)的英制單位為 lb/in^2 或psi。 lb/in^2 乘 6.895×10^3 可轉換為Pascal。

III 粘度的測定

理想型流體稱為牛頓型(Newtonian)，其粘度不隨切變率而改變。牛頓型剪切粘度(shear viscosity)的測定略示於圖1上半部，流體界限於兩平直板間，相距D，平板面積為A，相對於下層板以一固定速度推動上層板所需的力為F，此力直接與液體的粘度成正比。測定剪切粘度時，可借助圖1來定義下列的重要性質：

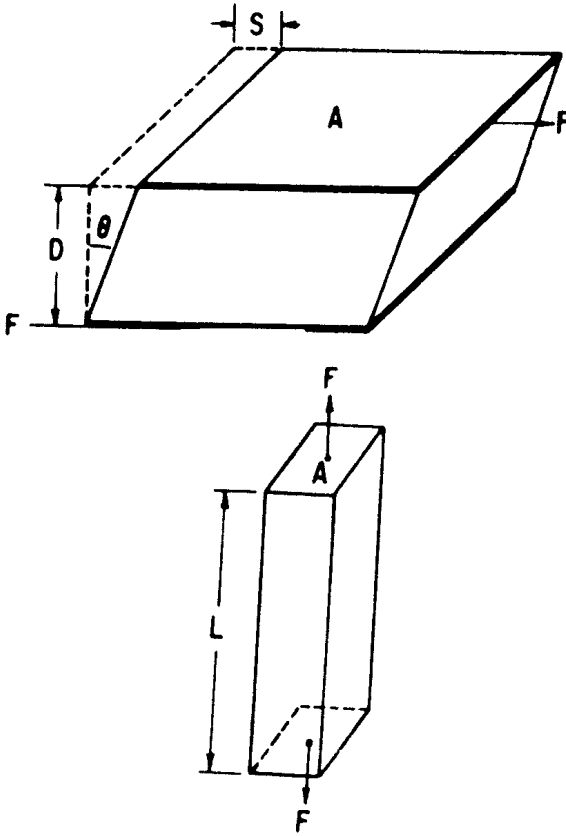


圖 1 測定剪切粘度（上半部）與伸長或伸張粘度（下半部）的略圖。

$$\text{剪切應力 (shear stress, } \tau) = \frac{\text{剪切力 (F)}}{\text{剪切面的面積 (A)}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{剪切應變 (shear strain, } \gamma) &= \frac{\text{剪切位移量 (S)}}{\text{剪切表面間的距離 (D)}} = \tan \theta \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{粘度 } (\eta) = \frac{\text{剪切應力}}{\text{切變率}} = \frac{\tau}{d\gamma/dt} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

如果不為牛頓型的流體，則剪切應力 (τ) 對切變率 ($\dot{\gamma}$) 作圖不為一直線，如圖 2 實線所示。在非常低的切變率時，液體可為牛頓型，由 $\tau \sim \dot{\gamma}$ 曲線的起始斜率 (initial slope) 可得到極限粘度 (limiting viscosity, η_0)。當 $\tau \sim \dot{\gamma}$ 曲線為非線性時，任一已知切變率的粘度可以兩種方式來定義，如圖 2 所示。由原點到已知切變率的剪切應力的割線 (secant line) 斜率為視粘度 (apparent viscosity, η_a)，

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (4)$$

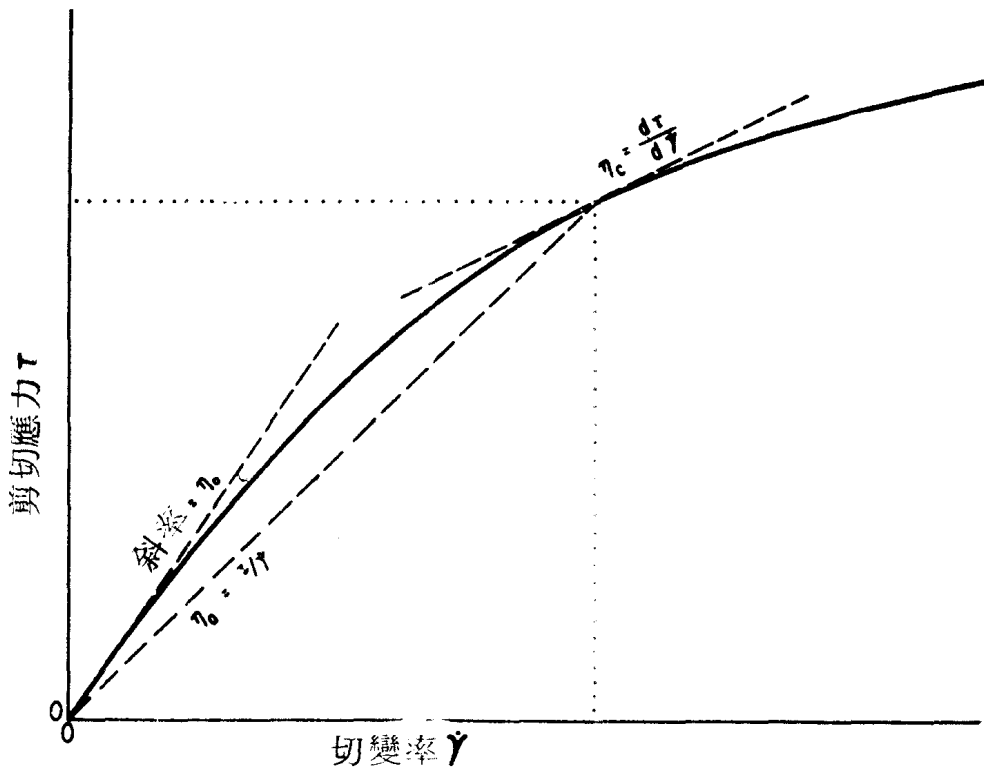


圖 2 由剪切應力~切變率曲線測量粘度。