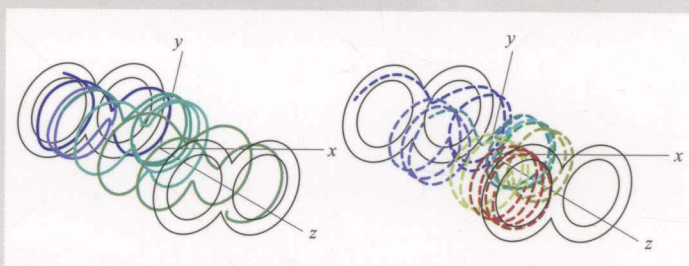




中国轻工业“十三五”规划立项教材
高分子材料与工程专业系列教材

聚物流变学 及其应用

POLYMER RHEOLOGY AND ITS APPLICATIONS



陈晋南 何吉宇 编著

“三五”规划立项教材
工程专业系列教材

聚合物流变学及其应用

Polymer Rheology and Its Applications

陈晋南 何吉宇 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚物流变学及其应用/陈晋南, 何吉宇编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2018. 11

中国轻工业“十三五”规划立项教材. 高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-5184-2076-6

I. ①聚… II. ①陈…②何… III. ①聚合物-高分子材料-流变学-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 194742 号

内 容 简 介

本书以外文原著为主组织内容, 面对高分子材料及相关专业的本科生、研究生和工程技术人员, 从流变学的数学物理和流体力学的基础知识、聚物流体的流变特征和流动的控制方程、流变性能的测量和表征、聚物流变学的应用共四大部分, 系统地介绍聚物流变学及其应用。用编著者的科研实例介绍聚物流变学的具体应用。

本书选材合理、结构严谨, 符合认知规律, 尊重知识产权。具有一定理论深度, 公式推导和分析问题的步骤清晰便于自学, 每章有练习题。本书每章内容伸缩性很大, 每节内容相对独立便于筛选, 可以用于本科生或研究生的教学, 可供高分子材料及相关专业的教师、研究生和工程技术人员参考。

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 河北鑫兆源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2018 年 11 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 28

字 数: 820 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-2076-6 定价: 69.00 元

邮购电话: 010-65241695

发行电话: 010-85119835 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请与我社邮购联系调换

171511J1X101ZBW

前 言

本书是中国轻工业“十三五”规划立项教材，面对高分子材料及相关专业的本科生、研究生和工程技术人员，从流变学的数学物理和流体力学的基础知识、聚合物流体的流变特征和流动的控制方程、流变性能的测量和表征、聚合物流变学的应用四大部分，系统地介绍聚合物流变学及其应用。本书也为缺乏聚合物流变学基础知识的工程技术人员提供一本便于自学的科技书，为工作在行业第一线的工程技术人员提供一本专业的参考书。

首先感谢中国轻工业出版社的林媛编辑推荐我编著这本教材。2017年5月，在广州我参加第三届中国塑料/化工研究院所发展论坛。林媛动员我编写流变学的教材。我以年纪大、写教材难度大和太耗精力为由拒绝了。林媛一再动员我，6月1日发给我《教材编写选题表》，我同意先学习相关教材和确定合伙者后再做决定。

我阅读聚合物流变学的相关书籍时，回忆自己的学习和工作经历，于1980年和1981年两次考研。第二次考研时，我是报考专业的第一名，由于我不是77级、78级毕业生和大龄问题而名落孙山，为了当个好老师，1986年5月，38岁的我辞掉北京理工大学的公职自费到美国留学。由于我是工农兵大学生没有学士学位，我补了本科生的课，打工交学费和养活自己，过了一段非常艰苦的“洋插队”生活。

1988年，我40岁以优异成绩获得硕士学位和奖学金开始攻读博士。1994年我获得物理学硕士和博士学位，到美国约翰·霍普金斯大学化学工程系做博士后，研究化工过程的动量、热量和质量传递过程和机理。1995年年底，我被引进北京理工大学回国工作，直至2013年退休。在这期间，先后承担国家自然科学基金和聚合物行业纵向和横向的科研项目，研究聚合物材料加工成型技术和单聚合物复合材料。如果没有聚合物流变学相关知识，我们无法完成任务。聚合物流变学知识使我们课题组受益匪浅。



博士毕业与女儿傅悦合影

我决定利用这次编著工作，系统地学习聚合物流变学，认真总结留学回国以来的科研工作，为国家高等教育贡献余热。我邀请我校材料学院何吉宇教授与我共同编写本书。由于聚合物流变学是外来引进的学科，我们以我校本科生使用10多年的内部讲义为基础，以国外原著为主认真组织了本书的内容。我们一起制订了编写工作的计划，讨论确定了编写教材必须坚持的原则。我们将整个编写过程分为4个阶段：

第一个阶段学习聚合物材料和流变学的专著，编写教材的大纲和目录。我阅读了第一章所列的国内外聚合物流变学的专著、研究生和本科生的教科书，我和何吉宇讨论编写大纲和目录。本书分为4部分，包括聚合物加工和数学物理及流体力学的基础知识、聚合物流变学、流变仪测试的基本原理及其应用、用实例介绍聚合物流变学的具体应用。2017年10月16日，林媛、何吉宇和我开会确定了大纲和目录。

第二阶段编写教材的初稿。每天早上5点起床，我就伏案在计算机上写作，亲力亲为写书忙到半夜。在编写过程中，我认真推导了流变学的控制方程、典型加工成型过程的流动求解，比较聚合物流变学与典型黏性流体力学的不同，也 compares 国外几个著名专著数学模型和描述的不同。我们详细分析讨论问题，一起决定如何筛选内容。何吉宇花了不少时间落实本

书引用的所有实验数据图的出处，以避免误引。

第三阶段修改调整教材的初稿。2018年3月1日，我们三人开会讨论了教材的初稿。我介绍教材初稿的详情。何吉宇分析了该专业学生基础。林媛介绍国内大学的相关专业的教学情况和对本教材的要求。按照会议的讨论，我全面修改初稿整合内容。2018年4月10日，我和何吉宇向林媛编辑提供纸质版和电子版书稿。

第四阶段编辑修改定稿。林媛编辑认真编辑校对书稿。我们使用微信、电话和邮件一起核对修改完善全书的描述和推导过程，编辑修改发现的编写问题，统一使用国标，方便读者阅读和学习。

在编写这本教材中，我们一直坚持了以下编写原则：

(1) 符合人的认知规律，有利于教学使用。根据国内相关专业大学本科生的课程设置情况，有针对性地组织教材内容。本书按照数学物理—流体力学—聚合物流变性质—流变本构方程—聚合物加工过程流动分析—流变测量—流变学应用的顺序编写。

(2) 在内容叙述上，本书尽量做到基本概念解释详尽，数学理论和传递过程的经典定律力求简明扼要、条理清晰，不进行严密的推导和证明。对于各种问题的讨论，本书立足于介绍如何将工程问题简化成数学物理模型，如何精简现有的控制方程描述具体的工程问题。每章第一个问题的推导过程尽量详尽，便于读者自学。

(3) 本书公式推导步骤清晰，方便读者学习。本书中间推导过程的公式给出小序号，重要公式给出二级标题的序号。为了留给读者自学和思考的空间，我们有意将书中的有些问题留给读者在练习中完成，不少练习题是学习内容的延续。根据每章学习要求，给出自编和引用的练习题。附录2中给出计算题答案，以供读者核对自己练习的结果。

(4) 本书保留部分英文原著的内容，在练习题中安排英文作业，增加学生在专业课中用英语和学习专业词汇的空间，以利于学生提高阅读外文文献和国际交流能力。

(5) 本书紧密联系实际，有利于工程技术人员参考使用。最后两章总结了我们的课题组聚合物加工过程的数值模拟、单聚合物复合材料的研究工作。用大量科研实例介绍聚合物流变学的具体应用。

(6) 本书每一章精选的参考文献分别列在每章后面，并标注相应的页码。我们学习国外专著给出所有实验数据图出处的做法，本书给出引用的绝大多数实验数据图的第一出处。一是尊重保护知识产权，二是方便读者的学习。

今年我们申请《中国轻工业“十三五”规划教材》，整个课程大致需要48学时。为了实现本书的多种用途，我们有意使每章内容伸缩性很大，每节内容相对独立便于筛选，可以用于本科生或研究生的教学。不同类型层次的大学可以根据学生基础，决定如何讲授该课程。

在即将完成书稿的核对修改工作之际，我学习了2018年5月28日，在中国科学院第十九次院士大会、中国工程院第十四次院士大会上习近平主席的讲话。习主席指出：“实现建成社会主义现代化强国的伟大目标，实现中华民族伟大复兴的中国梦，我们必须具有强大的科技实力和创新能力。”我学习了国家标准委签发的《2018年国家标准立项指南》，该指南确定了服务经济社会发展、实施重大战略规划、扎实推进改革任务、推动创新成果转化、瞄准国际提高水平5个立项重点。

在国民经济发展中，聚合物材料处于重要的地位，我国已成为世界塑料制品的生产、消费和出口大国。但是，我国塑料制品存在低端产品过剩、高端产品依赖进口等问题，亟须加快塑料加工业的转型升级，提高自主创新能力，努力缩小与发达国家的差距。正如习主席强调指出：“中国要强盛、要复兴，就一定要大力发展科学技术，努力成为世界主要科学中心

和创新高地。”“基础研究是整个科学体系的源头。”我国要从塑料大国发展成为塑料强国，必须创新发展、攻克聚合物领域的种种技术难关。从事聚合物材料科研和工程技术开发的科研人员，掌握有关现代聚合物材料流变学的理论，才能适应聚合物新材料、新技术、新装备、新工艺研究发展的需要。

习近平主席的讲话：“一代人有一代人的奋斗，一个时代有一个时代的担当”，使我受到极大鼓舞和鞭策。编著者期望，这本教材为祖国的高等教育和行业的发展添砖加瓦。我们每一个有理想有抱负的科技工作者和未来的科技工作者，投身国家科学技术和经济建设中，为实现中国强国梦添砖加瓦，奉献人生。

在出版之际，我由衷感谢何吉宇教授认真工作和林媛编辑出色、专业地审核编辑工作，以减少书的疏漏和错误。感谢中国轻工业出版社编审认真审核提出的终审修改意见。

由衷地感谢从 Virginia Polytechnic Institute and State University 大学退休，从事流变学研究近 40 年的美籍华人陈栋荣博士的帮助和解惑。我很遗憾，他由于身体原因拒绝了审核本书的邀请。他寄给我外文原著。每当我遇到疑问时，我请教他。他带病与我一起推导公式，确认比较外文和中文书中的公式。让我十分感动。

致谢所有对本书做出贡献的人。课题组彭炯和王建两位博士、副教授分别认真核对了第 9 章和第 10 章，代攀和赵增华两位博士核对了第 10 章，认真提出了修改建议。王建的硕士在美国 Texas Tech University 读博士的陈东杰落实早期外文参考文献的具体信息，杜自然硕士落实单聚合物复合材料应用实例的出处。

我衷心感谢北京理工大学胡海岩院士修改了本书的前言。

我衷心感谢国家和人民对我的培养和给我的荣誉。感谢我的父亲核潜艇元勋陈右铭在天之灵激励我为国家和人民多做奉献。谢谢 90 岁高龄的抗日老战士我的母亲胡志江和女儿傅悦博士对我多年来工作的全力支持。

编著者深感水平有限，不免有疏漏或不妥之处，真诚地恳请广大读者批评指正。

北京理工大学 陈晋南

2018 年 6 月底

目 录

第1章 绪论	1
1.1 聚物流变学的发展和基本概念	2
1.1.1 聚物流变学的发展史	2
1.1.2 聚物流变学的基本概念	3
1.2 流变学研究的意义和内容	4
1.2.1 聚合物现代加工成型过程	5
1.2.2 流变学研究的具体内容	9
1.3 本书的内容框架和学习方法	11
第1章练习题	14
参考文献	15
第2章 流变学的数学物理基础	16
2.1 矢量分析	16
2.1.1 矢量函数概念	17
2.1.2 矢量函数的基本运算	18
2.2 二阶张量	22
2.2.1 二阶张量的性质	22
2.2.2 张量的基本运算	24
2.3 流体运动的描述和基本定律	26
2.3.1 描述流体运动的基本知识	26
2.3.2 传递过程的重要定律和通量	32
2.3.3 物理量的质点导数	36
2.4 场论概述	41
2.4.1 数量场	41
2.4.2 矢量场	44
2.4.3 张量场	52
2.4.4 正交曲线坐标系中场的变化率	54
第2章练习题	58
参考文献	59
第3章 黏性流体动力学问题的数学表述	61
3.1 流体运动的形式和本构方程	61
3.1.1 流体运动的分类和分解	61
3.1.2 力的分类和应力张量	68
3.1.3 表述应力与应变关系的本构方程	73
3.2 黏性流体流动的控制方程	80
3.2.1 工程问题数理模型建立的步骤	81
3.2.2 连续性方程	83
3.2.3 运动方程	88

3.2.4 能量方程	94
3.3 控制方程组与定解条件	102
3.3.1 黏性流体传递过程的控制方程组	102
3.3.2 工程问题的初始条件和边界条件	106
第3章练习题	110
参考文献	112
第4章 聚物流体的流动特性和影响因素	113
4.1 流体的流动特性和分类	113
4.1.1 牛顿流体	114
4.1.2 非牛顿流体	115
4.1.3 黏弹性流体的弹性参数	120
4.2 聚合物分子参数和配合剂对熔体流变性的影响	123
4.2.1 聚合物相对分子质量及其分布对流体黏度的影响	123
4.2.2 分子结构对流体黏度的影响	127
4.2.3 配合剂对聚物流体黏度的影响	130
4.3 聚合物加工工艺条件对材料流变性的影响	134
4.3.1 温度对流体黏度的影响	135
4.3.2 剪切速率对流体黏度的影响	140
4.3.3 压力对流体黏度的影响	144
第4章练习题	146
参考文献	147
第5章 流变本构方程	149
5.1 黏性流体本构方程的概述	149
5.1.1 本构方程的定义和分类	150
5.1.2 本构方程的确定和判断	150
5.2 黏性流体的本构方程	153
5.2.1 广义牛顿流体的本构方程	154
5.2.2 黏弹性流体的本构方程	160
5.3 本构方程的比较和选择	163
5.3.1 本构方程选择的方法和原则	163
5.3.2 本构方程特性的比较	167
第5章练习题	169
参考文献	170
第6章 简单截面流道聚物流体的流动分析	171
6.1 流体的压力流动	172
6.1.1 平行平板流道流体的压力流	172
6.1.2 圆管流道流体的压力流	180
6.2 流体的拖曳流动	185
6.2.1 两平行板流道流体的拖曳流动	185
6.2.2 圆管流道流体的拖曳流动	187
* 6.3 流体的非等温流动	190
6.3.1 平行平板流道流体的非等温拖曳流动	191

6.3.2 圆柱管流道流体的非等温压力流	192
6.4 流体的非稳态流动	194
6.4.1 两平行板流道流体的非定常流动	195
6.4.2 流体非稳态流动的斯托克斯问题	196
第6章练习题	202
参考文献	203
第7章 聚合物材料典型加工成型过程的流动分析	204
7.1 挤出成型过程	204
7.1.1 单螺杆挤出过程流体的流动	205
7.1.2 机头口模流道物料的流动	209
7.1.3 挤出加工熔体流动的不稳定性	210
7.1.4 稳定挤出过程的方法	217
7.2 注塑成型过程	218
7.2.1 注塑成型设备工作原理	218
7.2.2 充模压力和制品残余应力的分析	221
7.3 压延成型过程	226
7.3.1 压延机的基本结构	226
7.3.2 辊筒缝隙黏性流体的流动	228
7.4 纺丝成型过程	232
7.4.1 纺丝成型工艺	232
7.4.2 稳态单轴拉伸聚合物的流动	235
7.4.3 单轴拉伸黏度的实验测定	237
7.4.4 物料的可纺性与分子参数的关系	240
7.4.5 拉伸流动的不稳定现象	241
第7章练习题	243
参考文献	244
第8章 流变仪测量的基本原理及其应用	245
8.1 流变测量学导论	246
8.1.1 流变测量的意义	246
8.1.2 流变测量的原理和分类	247
8.2 毛细管流变仪	249
8.2.1 毛细管流变仪工作原理	249
8.2.2 完全发展区流场的分析	250
8.2.3 入口区流场的分析和 Bagley 修正	254
8.2.4 出口区流体流动的分析	258
8.3 其他类型流变仪的测量原理	260
8.3.1 旋转黏度计	261
8.3.2 落球式黏度计	264
8.3.3 混炼机型转矩流变仪	265
8.3.4 聚合物液体的动态黏弹性测量	268
8.4 流变测量仪的选择使用和数据处理	273
8.4.1 流变测量仪选择使用的基本原则	273

8.4.2	流变测试数据的拟合和本构方程的确立	278
8.4.3	聚合物的流变主曲线	283
第8章练习题		286
参考文献		287
第9章 聚合物加工成型过程流体流动的数值分析		288
9.1	数值模拟聚合物加工成型过程的基础知识	289
9.1.1	聚合物常用商业软件和基本结构	290
9.1.2	数值模拟聚合物加工成型过程的基本方法	294
9.2	聚合物螺杆挤出加工成型过程的数值模拟	300
9.2.1	同向旋转双螺杆挤出机聚合物熔体输送的数值模拟	305
9.2.2	啮合同向旋转三螺杆挤出机聚合物熔体流动的数值模拟	307
9.2.3	机筒销钉单螺杆挤出机混炼段混合性能的数值分析	311
9.2.4	左右旋螺筒结构对单螺杆挤出机性能的影响	319
9.3	聚合物模具挤出成型过程的数值模拟	322
9.3.1	流率和牵引速度对两种聚合物熔体共挤出影响的数值研究	325
9.3.2	数值模拟汽车密封圈口模内的非等温流动	327
9.3.3	数值模拟硬质聚氯乙烯双螺杆模具挤出过程	331
9.3.4	数值研究双螺杆挤出平行孔模具聚物流场	335
9.4	聚合物挤出注塑成型过程的数值模拟	338
9.4.1	塑化过程螺杆计量段三维流场的数值模拟	340
9.4.2	螺杆转速和机筒温度对加工聚丙烯的影响	342
9.5	聚合物挤出吹塑成型过程的数值模拟	345
9.5.1	流速和温度对挤出吹塑型坯挤出胀大和垂伸影响的数值研究	347
9.5.2	带把手HDPE油桶挤出吹塑型坯壁厚的数值模拟优化	350
9.5.3	多层聚合物包装容器吹塑过程的数值研究	352
第9章练习题		355
参考文献		355
第10章 单聚合物复合材料成型制备新技术		359
10.1	单聚合物复合材料的研究进展	359
10.2	单聚合物复合材料的研发与聚物流变性能	362
10.2.1	基于聚合物熔体过冷性质制备单一聚合物复合材料	364
10.2.2	冷模压烧结法制备聚四氟乙烯单聚合物复合材料	371
10.2.3	PEN单聚合物复合材料的热压制备工艺与性能	375
10.3	单聚合物复合材料注塑成型制备与其性能	380
10.3.1	注塑制备聚丙烯单聚合物复合材料	381
10.3.2	高密度聚乙烯单聚合物复合材料的注塑工艺	387
10.3.3	用低分子量聚丙烯熔融纺丝高强度纤维	395
10.4	单聚合物复合材料挤出成型制备与其性能	401
10.4.1	挤出辊压制备聚乙烯单聚合物复合材料	402
第10章练习题		411
参考文献		411
附录1 公式表		414

附录 1.1 不可压缩黏性流体流动微分型控制方程.....	414
附录 1.2 简单截面流道流体流动的计算公式	417
附录 1.3 张量的不变量	423
附录 1.4 拉普拉斯变换	423
附录 2 练习题答案	426
附录 3 物理量符号说明.....	428
附录 4 索引	430

第1章 绪 论

在20世纪20年代,随着土木建筑工程、机械工程和化学工业的发展,开发和应用了油漆、塑料、润滑剂和橡胶等很多聚合物材料。由于聚合物制品具有成本低、可塑性强等优点,在当今世界上占有极为重要的地位。随着聚合物材料的发展,相应发展了聚合物加工成型的不同方法和各种设备。

在聚合物加工成型过程中,大多数聚合物材料要被熔化成黏流态,即材料处于流动温度和分解温度之间的一种凝聚态。聚合物流体(熔体和溶液)流动体系兼有液、固双重性质,表现出比经典力学复杂得多的性质。一是聚合物流体体系受外力作用后,既有黏性流动,又有高弹变形。当外力释去时,仅有弹性变形可恢复,而黏性流动造成的永久变形不能恢复。二是聚合物流体流动表现出的黏弹性,偏离由虎克定律和牛顿黏性定律所描述的线性规律,模量和黏度均强烈地依赖于外力的作用速率,而不是恒定的常数。此时应力与应变之间的响应,不是瞬时响应,即黏性流体流动的力学响应不是唯一的决定于变形速率的瞬时值,弹性变形中的力学相应也不是唯一决定于变形量的瞬时值。

材料的多样性和流变现象的普遍性,使流变学在当代材料科学技术的发展中成为一门重要的学科。英国伦敦南班克工学院伦克^[1]教授指出,虽然流变学是一门新兴的学科。但是,发展十分迅速,分支日益具体,研究日趋深入。

中国科学院颜德岳院士指出^[2]:“材料是现代科学技术和社会发展的物质基础,聚合物材料具有许多其他建筑材料不可比拟的突出性能。在尖端技术、国防建设和国民经济领域已成为不可缺少的支柱材料之一。”聚合物材料的发展需要新技术、新装备、新工艺,需要科技人员掌握和运用聚合物流变学的基本知识。从事聚合物材料工程的科学工作者,如果不掌握有关现代聚合物材料流变学的理论,必将在日后聚合物工程科学化和新材料开发激烈的科技竞争中处于被动的地位。

聚合物流变学是非牛顿流体力学在聚合物领域的应用科学。聚合物流变学研究聚合物熔体流动状态的非线性黏弹行为,以及这种行为与聚合物结构、物理和化学性质的关系。从聚合物材料问世以来,流变学科学家发行出版了大量的专著,科技工作者发表了大量的论文,其中不少专著多次再版,增添新的内容。本章仅给出了部分代表作的文献目录^[1-29]。除第1章引用的[1-7]文献外,其他按照出版时间排序。

本书面对高分子材料及相关专业的本科生、研究生和工程技术人员,从流变学的数学物理和流体力学的基础知识、聚合物流体的流变特征和流动的控制方程、流变性能的测量和表征、聚合物流变学的应用四大部分,系统地介绍聚合物流变学及其应用。为未来和现职工程技术人员进行聚合物材料及其制品的设计优化、加工工艺和加工设备的选择改良提供必要的基础知识。本章分为3节,包括聚合物流变学的发展和基本概念、流变学研究的意义和内容、本书的内容框架和学习方法。

1.1 聚合物流变学的发展和基本概念

古中国和古希腊的哲人们早已有“万物皆流 (Everything flows)”的思想萌芽。为了新材料发展的需要, 1928年, 美国化学会专门组织了“塑性讨论会”, 美国物理化学家 E. C. Bingham 倡议正式命名“流变学 (rheology)”的概念, 字头取自于古希腊哲学家 Heraclitus 所说的“πανταρετ”, 意即万物皆流。以便在广泛的意义上研究材料的变形和流动问题。1929年成立了流变学会, 创办了流变学报 (*Journal of Rheology*), 被公认为流变学诞生日。按照创始人 Bingham 的定义, “流变学是研究材料变形和流动的科学”。1985年11月隶属于中国力学学会和中国化学会的中国流变学专业委员会 (Chinese Society of Rheology) 成立, 对外称中国流变学学会。流变学科学自诞生至今接近一个世纪的时间, 国内外定期举行流变学的学术会议。

本节分为2小节, 包括聚合物流变学的发展史、聚合物流变学的基本概念。

1.1.1 聚合物流变学的发展史

古大治^[3]介绍了流变学发展的历史。20世纪40年代, 化学工业的发展提供了大量新材料, 尤其是聚合物材料工业的兴起, 几个经典本构模型已不能解释新材料科学面临的复杂力学响应。一则由于工业发展的迫切需要, 二则由于科学理论的日趋成熟, 几十年来聚合物流变学得以突飞猛进的发展。

在科学理论方面, 现代连续介质流变学理论是从 M. Reiner 开始的。1945年, M. Reiner 研究流体的非线性黏弹性理论和有限弹性形变理论指出, 施以正比于转速平方的压力, 可以不出出现爬杆现象的 Weissenberg 效应。1947年, Weissenberg 收集了发表的复杂流体非线性力学响应的一些实验结果。时隔不久, R. S. Rivlin 解决了著名历史难题 Poynting 效应, 得到了不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长的精确解。这两方面成就鼓舞流变学家开始深入研究聚合物材料的非线性黏弹性和流变本构理论, 取得了巨大进展。1947—1949年, Rivlin 唯象处理了高弹性橡胶的形变问题, 系统展开了不可压缩 Reiner 流体的动力学, 开创了有限弹性应变的现代理论。20世纪50年代, 非牛顿本构模型的研究是流变学的现代连续介质力学理论发展的重要阶段。1950年, Oldroyd 发表的重要论文是这个阶段的一个里程碑, 在方法论上奠定本构理论的基础。20世纪50年代中后期, Rivlin, Erickson 和 Green 为代表与 Truesdell, Noil 等为代表的两个学派, 差不多同时独立地对现代连续介质流变学理论体系的形成做出了巨大贡献。



在工业发展方面, 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, 以及大规模地上和地下建筑工程, 特别是聚合物材料合成和加工工业的大规模发展, 为流变学研究带来丰富的内容和素材, 提供了广阔的研究领域, 使流变学成为20世纪中叶以来发展最快的新科学之一。

1991年, 在研究聚合物浓厚体系的非线性黏弹性理论方面, 诺贝尔物理学奖得主法国科学家 de Gennes 以“软物质” (soft matter) 为题作为颁奖仪式的演讲题目。他以天然橡胶树汁为例,

在树汁分子中平均每 200 个碳原子中有一个与硫发生反应，就会使流动的橡胶树汁变成固态的橡胶。他首次提出在固体和液体之间存在着“软物质”的概念，提出大分子链的蛇行蠕动模型，讨论了“缠结”（entanglement）对聚合物浓厚体系黏弹性的影响，揭示了聚合物这类物质因弱外力作用而发生明显状态变化的软物质特性。软物质是指施加给物质瞬间的或微弱的刺激，都能做出相当显著响应和变化的那类凝聚态物质。流变学研究的主要对象就是这类“软物质”，尤其是聚合物溶液和熔体。

近 30 年来，结构流变学（分子流变学）研究获得了长足的进步，可以根据分子结构参数定量预测溶液的流变性质。由于 de Gennes 和 Doi-Edwards 对聚合物浓厚体系和亚浓体系的出色研究工作，将多链体系简化为一条受限制的单链体系，熔体中分子链的运动视为限制在管形空间的蛇行蠕动，得到较符合实际的本构方程。结构流变学的进展对流变学和聚合物凝聚态物理基础理论研究具有重要的价值。

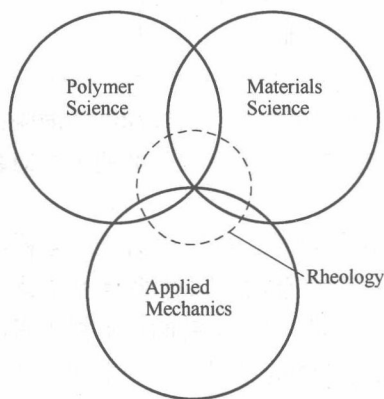
2004 年，Denn^[4]在“非牛顿流体力学五十年”的综述文章中，介绍了非牛顿流体力学发展和工作，包括非线性流体、弹性数、湍流减阻、熔体细丝破裂、入口收敛流动、流动不稳定性、壁面滑移、接触表面黏结破坏和空化现象以及各向异性流体。由于多数生物流体是非牛顿流体，流变学正在向生物领域渗透。随着科学技术的发展，聚合物材料的迅猛发展，使非牛顿流体力学成为流体力学的领域一个活跃重要的分支。

1.1.2 聚合物流变学的基本概念

经典力学中，流动与变形是属于两个范畴的概念，流动是液体材料的属性，而变形是固体（晶体）材料的属性。一般液体流动时遵从牛顿流动定律——材料所受的剪切应力与剪切速率成正比（ $\tau = \mu\dot{\gamma}$ ），且流动过程总是一个时间过程，只有在一段时间内才能观察到材料的流动。一般固体变形时遵从虎克定律——材料所受的应力与形变量成正比（ $\tau = E\varepsilon$ ），其应力和应变之间的响应为瞬时响应。在经典连续介质力学中，牛顿流体和虎克弹性体是占统治地位的两种本构模型。遵从牛顿流动定律的液体称为牛顿流体，遵从虎克定律的固体称虎克弹性体。

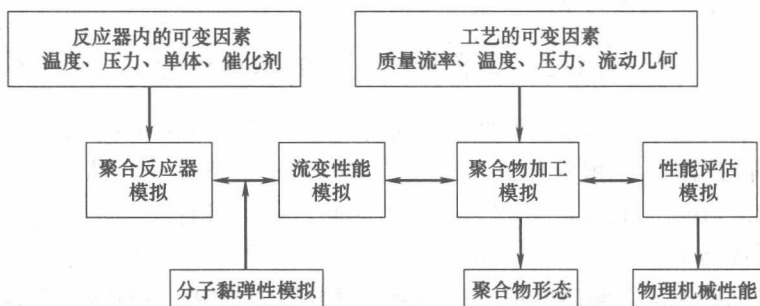
牛顿流体与虎克弹性体是两类性质被简化的抽象物体，实际材料往往表现出远为复杂的力学性质。例如沥青、黏土、橡胶、石油、蛋清、血浆、食品、化工原材料、泥石流、地壳，尤其是形形色色的聚合物材料及其制品，它们既能流动又能变形，既有黏性又有弹性。变形中会发生黏性损耗，流动时又有弹性记忆效应，黏、弹性结合，流动和变形的性质并存。所谓“流变性”实质就是“固-液两相性”同存，是一种“黏弹性”表现。但是，这种黏弹性不是在小变形下的线性黏弹性，而是材料在大变形、长时间应力作用下呈现的非线性黏弹性。流动可视为广义的变形，而变形也可视为广义的流动。流动与变形又是两个紧密相关的概念。某一种物质对外力表现为黏性和弹性双重特性，这种黏弹性性质称为流变性质，对这种现象定量解析的学问称为流变学。

流变学家的研究聚合物材料是非牛顿流体。非牛顿流体是那些使用古典弹性理论、塑性理论和牛顿流体理论不能描述其复杂力学特性的材料。流变学自诞生以来就是一门实践性强、理论深邃的实验科学，是一门涉及多学科交叉的边缘科学。2009 年，伦敦皇家协会（Royal Society）会员澳大利亚悉尼大学 Tanner 教授^[5]用一个图给出聚合物流变学的定位，他认为流变学是跨越“高分子科学”“材料科学”和“应用力学”的边缘学科，如图 1.1.1 所示。

图 1.1.1 聚合物流变学的定位^[5]

随着聚合物材料和聚合物加工成型设备的发展，聚合物流变学得以突飞猛进的发展。2007 年，Han^[6]用图示意地描述了聚合物产品的反应变量、流变特性、加工变量和物理/机械特性之间存在的密切相互关系，如图 1.1.2 所示。

必须控制反应器变量以在聚合物中产生一致的质量，因此需要研究聚合反应器。由反应器生产的聚合物必须根据其流变性质来表征，因此需要研究聚合物材料的流变性能。由于聚合物的流变性质取决于它们的分子参数，所以非常希望将聚合物的流变学性质与其分子参数联系起来，因此必须了解聚合物材料的分子黏弹性理论。由于聚合物的流变行为取决于温度和压力以及流动装置的几何形状，所以需要研究聚合物加工成型设备和装置，其与材料的流变特性密切相关。在研究过程中发现聚合物反应器、流变性能、聚合物加工、性能评估的模拟之间密切相关。

图 1.1.2 聚合物产品的反应变量、流变特性、加工变量和物理/机械特性之间相互关系^[6]

Han^[6]专著第一章《聚合物流变学与聚合物加工的关系》中指出：“流变学是处理物质变形和流动的科学。因此，聚合物流变学是处理聚合物材料变形和流动的科学。由于有各种聚合物材料，我们可以根据聚合物材料的性质将聚合物流变学分为不同的类别：①均相聚合物的流变性；②混溶性聚合物共混物的流变性；③不相容聚合物共混物的流变性；④颗粒填充聚合物的流变性；⑤玻璃纤维的流变性；⑥有机黏土纳米复合材料的流变学；⑦聚合物泡沫的流变学；⑧热固性材料的流变学；⑨嵌段共聚物的流变学；⑩液晶聚合物的流变性。这些聚合物材料中的每一种均表现出其独特的流变特性。因此，需要不同的理论来解释不同聚合物材料流变行为的实验结果。”

综上所述，聚合物材料领域必须研究聚合反应、材料的流变性能、加工成型过程的设备和工艺。聚合物流变学有很多类别，本书局限于用连续介质力学处理聚合物流体流动问题，重点介绍聚合物加工流变学及其应用。

1.2 流变学研究的意义和内容

与聚合物科学的任一分支均有密切关系。聚合物材料流变学的研究内容与聚合物物理

学、聚合物化学、聚合物材料加工原理、聚合物材料工程、黏性流体力学、非线性传热理论均联系密切。用经典流体力学和固体力学的理论研究聚合物黏弹性行为显得苍白无力。新的问题给聚合物流变学带来了丰富的研究课题和广阔的发展空间。聚合物流变学及其应用的研究特别活跃，国内外流变学会议定期举行，内容十分丰富。

针对学生不具备聚合物加工成型过程知识的情况，本小节重点介绍聚合物现代典型加工过程，读者自学这部分内容，以便于了解聚合物流变学研究的内容。

本节分为两小节，包括聚合物现代加工成型过程、流变学研究的具体内容。

1.2.1 聚合物现代加工成型过程

英国伦敦科学研究委员会聚合物工程理事会理事 A. A. L 查利斯^[1]指出：“聚合物流变学是一个与聚合物加工成制品或元件有关的领域，是一个关系到使聚合物制品的设计符合使用要求的领域，是与聚合物制品或元件的长期和短期特性有关的领域。”聚合物流变学是研究聚合物材料结构和性能关系的核心环节之一。聚合物流变学已成为材料分子设计、材料设计、制品设计和加工设备设计的重要组成部分。聚合物流变学作为一门新兴的研究材料结构与性能关系的科学，与聚合物科学的任一分支均有密切关系。Han^[6]指出：“聚合物材料的流变性质随其化学结构而变化。”在聚合物的聚合阶段，流变学与化学结合在一起，而在后续的所有加工阶段，流变学主要是与聚合物加工成型工程相结合。

聚合物材料中，合成树脂和塑料的产量占80%以上，加工聚合物材料的方法就有30多种。挤出、压延、吹塑、注塑的成型等大多数加工方法是以熔体加工为基础，先将固体塑料加热、融化、混合、熔体输送和赋形，再经固化而制成制品。在这种加工过程中，聚合物材料所经受的加热和变形直接影响制品的微观结构，最终决定制品的性能。这里简单介绍现代聚合物加工成型的典型过程，作为读者的入门知识。

Tadmor 和 Gogos^[7]专著的第1章详细介绍了聚合物典型加工成型过程的流程图，便于读者理解聚合物加工成型的过程。图1.2.1给出气相聚合反应工艺流程。由图1.2.1可知，气相聚合反应产物经分离和干燥获得纯聚合物粉末。然后将其与各种稳定剂混合，得到包覆有稳定剂聚合物粉末料。经同向双螺杆挤出机或连续混料器的塑炼、熔融、混合，加压输送到

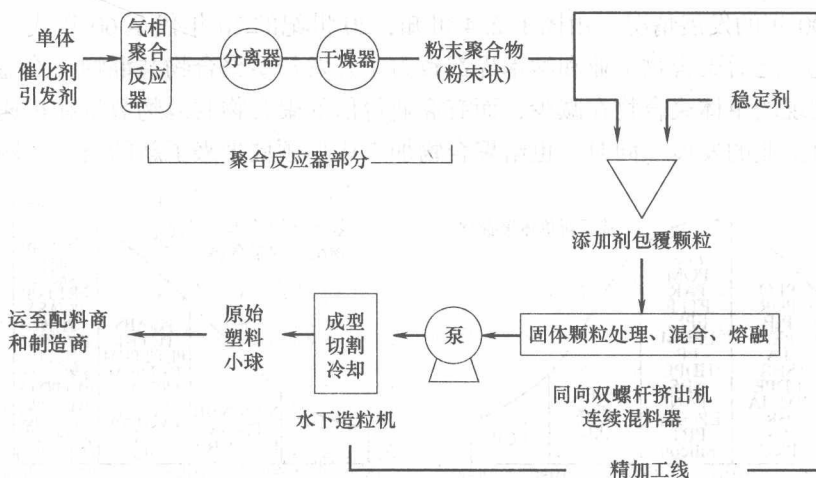


图 1.2.1 气相聚合反应工艺流程^[7]

口模成型，经冷却、切割，获得初始的塑料粒子，提供给配料或制造厂家使用。由此可以很好地理解，聚合物加工成型的因果关系。

图 1.2.2 给出聚合物复合工艺流程。由图 1.2.2 可知，来源于树脂厂商的初始塑料粒子与颜料、填料、补强剂一起，经单（双）螺杆挤出机塑炼、熔融、混合和加压，经齿轮泵加压输送到口模成型，冷却后经造粒机切割，获得复合颗粒，提供给制造商。

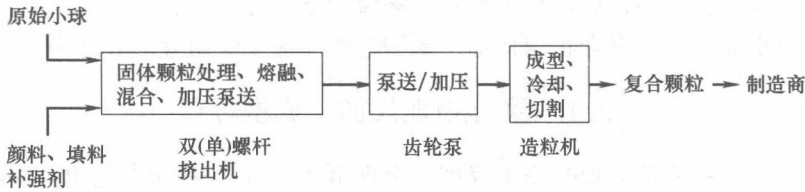


图 1.2.2 聚合物复合工艺流程^[7]

图 1.2.3 给出反应聚合物加工工艺流程。由图 1.2.3 可知，初始塑料粒子与反应物一起，经双螺杆挤出机或连续混合器（单螺杆挤出机）塑炼、熔融、混合、反应，脱除挥发组分后，进入齿轮泵加压输送到口模成型，由水下造粒机完成切割、冷却，获得反应改性/功能化的颗粒，提供给制造商或混料商。

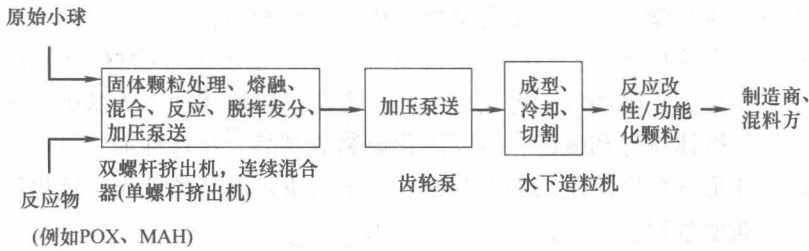


图 1.2.3 反应聚合物加工工艺流程^[7]

图 1.2.4 给出聚合物发现和改性的历史沿革。图 1.2.4 的左图给出基于新单体的聚合物从 1920 年至 2000 年的发展情况；图 1.2.4 的右图给出基于已知单体和聚合物组分的聚合物 1920 年至 2000 年的发展情况。由图 1.2.4 可知，20 世纪的 20 年代至 60 年代，大部分聚合物都已被发现。之后聚合物工业和学术界都致力于开发新型聚合物共混物（合金）。自 1960 年以来，新发现的单体聚合物在减少，而有商业价值的聚合物共混物数量在快速增加，有力地推动了塑料工业的发展。同时，也给聚合物加工成型领域带来了新的研究课题。

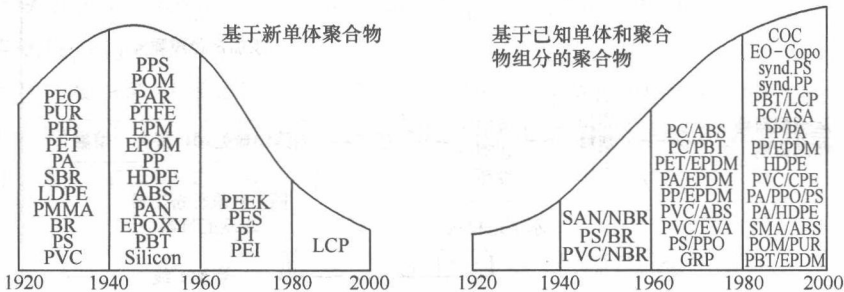


图 1.2.4 聚合物发现和改性的历史沿革^[7]