

# 聚合物流变学

〔英〕 R. S. 伦克 编著

宋家琪 徐支祥 戴耀松 译

戴健吾 校

国防工业出版社

# 聚 合 物 流 变 学

〔英〕 R. S. 伦克 编著

宋家琪 徐支祥 戴耀松 译

戴健吾 校

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书根据英国出版的“Polymer Rheology”一书译出。全书共二十二章，着重介绍了聚合物熔体的基本流变特性，固态聚合物的形变，流变性与分子结构的关系及有关实验技术。书中有较多的实例，重视工程评价，结合聚合物主要加工工艺作了流变分析。所用数学简明易懂，适合于化学工程技术人员的一般水平。本书是从事聚合物工程技术人员及大专院校高分子专业师生的有益的参考书。

POLYMER RHEOLOGY

R. S. LENK

APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD 1978

\*

### 聚 合 物 流 变 学

【英】R. S. 伦克 编著

宋家琪 徐文祥 戴耀松 译

戴健吾 校

\*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

850×1168 1/32 印张11 279千字

1983年10月第一版 1983年10月第一次印刷 印数：0,001— 3,500册

统一书号：15034·2557 定价：1.40元

## 译 序

流变学是一门涉及面很广的科学,它虽然是一门新兴的学科,但发展十分迅速,分支日益具体,研究日趋深入。聚合物流变学就是流变学中一个极为活跃的分支。聚合物流变学的基本理论应用于工艺生产和产品设计,取得了明显的实际效果,因此,已成为聚合物工程极为重要的基础理论,是聚合物工程领域中工程技术人员不可缺少的专门知识。然而,国内尚无专著出版。为此,我们翻译了1978年版 Lenk 著“Polymer Rheology”一书,以应急需。

该书共二十二章,大致分为三个部分:一、是聚合物熔体流变学(一~十三章),介绍了聚合物熔体的基本流变特性及主要影响因素,推导了基本公式,并结合主要加工工艺作了流变分析。二、是固态聚合物的形变(十四~十九章),按不同的应变方式介绍了聚合物制品的力学性质。三、是流变性与分子结构的关系及有关实验技术,主要介绍了流变光学(二十~二十二章)。

该书的特点是:一、比较全面地从宏观上介绍了聚合物流变学,并试图最后归结到微观上加以解释,虽是初步的,但却提供了有益的方法;二、对联系实例及工程评价较为重视;三、所用数学简明易懂,对张量作了基本介绍,较适合于化学工程技术人员的一般水平。因此,本书是从事聚合物工程的技术人员及大专院校高分子专业师生的一本较好的参考书。

原著中个别内容有欠妥或错误之处,译者已进行了修正,并附注说明。由于水平所限,错误及不当之处在所难免,望读者批评指正。

最后,对在翻译过程中给予帮助和支持的同志致以谢意。

译 者

1982. 1. 6.

## 前 言

一切物体都在流动，所以流变学是一门普遍的科学。就对聚合物而言，即使我们不考虑那么大的范围，流变学的重要性也是无疑的。在聚合物的聚合阶段，流变学与化学结合在一起，而在后继的所有阶段中，主要是与聚合物工程相结合。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。总之，这是一个活跃的、专业工程的独特领域。但是，到目前为止，却还没有适当补充这方面的专业工程技术人员。

为了能有效地进行设计和选择材料与工艺，为了提高加工制造的效率，为了使制品具有满意的使用性能，关键是对聚合物流变学要有所了解。然而仅有少数工程技术人员将已知的聚合物流变学知识作一些适当的应用。在制品加工的流动过程中，聚合物流变学知识的重要性是显而易见的。而决定制品使用性能的流变现象，虽不明显，但极为重要。聚合物流变学家与聚合物工程师之间存在着一定的隔阂，从而破坏了二者的结合，以致造成聚合物的使用，在现今社会中仍不能令人满意。消除这一隔阂极为重要，因而本书作了这样的尝试。书中以简要的、合乎逻辑的方式介绍了这方面现有知识的轮廓。本书的叙述从最基本的原理开始，极少采用复杂的数学。然而，所用的处理方法仍然十分精确，因而本书将成为所有流变学家的书架上必备之书籍。对微妙地存在于聚合物中的弹性和粘性之间效应的叙述，具有一定的复杂性，这是必要的，但采用的处理方法不比多数工程技术人员经常用的处理方法更困难。

本书没有采用灌输式的叙述方法。任何聚合物的设计师和工艺师阅读后，对他所处理的材料都将得到更深刻的理解，不过应正确地吸收这些知识，并由他自己再转化为设计和工艺的工程概念。这就是桥梁，建造得既坚固又合适，工程技术人员则必须跨越它，没有任何臆想的捷径。因此，我推荐此书给聚合物领域里的那些希望在今后的工作中有一坚实基础的所有工程技术人员。

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

## 序 言

自从《塑料流变学》<sup>●</sup>一书在1968年出版以来，在聚合物流变学的研究方面又取得了重大的进展，从而有必要为专业人员出一本新书。本书的目的就是试图满足这一需要，同时促使读者对聚合物材料的性能有一基本了解。

本书经重新改编和修订，但保留了较早的英文版和随后扩充修订的德文版<sup>●</sup>两书的内容。第一本英文版书有九章，第二本德文版书有十一章，而本书有二十二章。书首，在绪论中讨论了流变学的基本观点和在材料光谱方面塑料的特殊性质；书末，在最后一章中试图进一步说明这样一个结论，即从超分子和分子的水平来看，所有的性质终究依赖于分子结构参数。

《聚合物流变学》与恺撒的高鲁<sup>●</sup>一样，可分为三部分，但分类的方法不像历史模型那样静止地将某一领域孤立出来。若以熔体加工的流变学为一部分，则制品的力学性质为第二部分，而从影响流动和形变现象的深度考虑，以及在结构的基础上对这些现象的解释和对材料研究用方法的说明等为第三部分；这样，就可以帮助专业人员合理地解决加工和设计问题。第三部分内容的插入是很需要的，而且并没有扰乱主题的固有顺序。作为理论的连接纽带，这第三部分的作用有点像酵母，尽管在其它地方这部分可能确实是独立的整体。

- 
- R. S. Lenk, 《Plastics Rheology》, Applied Science Publishers, London, 1968.
  - R. S. Lenk, 《Rheologie der Kunststoffe》, Carl Hanser Verlag, Munich, 1972.
  - 恺撒是罗马皇帝的称号，恺撒的高鲁系指古罗马帝国的一部分，包括高鲁、横贯阿尔卑斯山的高鲁和阿尔卑斯山南侧的高鲁三部分。——译者注

在本书的准备过程中，使我感到高兴和格外荣幸的是收到了许多著名同事的稿件，他们非常亲切地同意本书包括有适合于他们特有专长的题目。他们是科格斯韦尔 (F. N. Cogswell, 第十二章)、巴里 (I. T. Barrie, 第十三章)、波尔特 (J. Pohrt, 第十七、十八、十九章) 和塞姆 (F. Thamm, 第二十一章)。这是很好的欧洲协作，这样的协作在一个共同的事业中把工业界的和研究院的研究工作者联系在一起了。感谢这些特邀作者和他们所在的公司、研究院的支持和帮助。

关于不可避免的数学问题：仅仅在为了说明一个有助于定量研究所需要的方法时，才给出数学推导；或者在论证已确立的重要关系式时，往往宁愿从基本原理出发，而不从中间过渡状态出发，这时也给出数学推导。可能除第五章以外，其余的数学处理都不超越一个科学工作者和工程技术人员所熟悉的一般方法。

主要的问题是：所形成的清晰概念及简单陈述，是否与建立在决定聚合物行为参数的科学分析基础上的工艺及元件设计的实践性相一致。本书必须以这个问题所解决的程度来进行评价。

英国伦敦南班克工学院

R. S. 伦克



## 目 录

绪论	1
第一章 粘性流动的特征 粘度、剪切速率和剪切应力	5
第二章 粘性流动对时间的依赖关系 触变性和震凝性	20
第三章 粘性流动对温度的依赖关系 自由体积	26
第四章 压力对聚合物熔体粘度的影响 粘度和分子量	35
第五章 向量和张量 基本方程	44
第六章 矩形和圆柱形通道中稳态流动的分析	61
第七章 哈根-伯肃叶方程和拉比诺维 茨修正 锥形通道中的压降	73
第八章 线缆包覆模头中的压降 挤 出机螺杆中的二维流动	83
第九章 共挤出	91
第十章 熔体弹性对挤出和其它熔体加工工艺的影响	96
第十一章 压延流变学	108
第十二章 拉伸流动	117
第十三章 注塑流变学	133
第十四章 固态形变 小应变	154
第十五章 固态形变 大应变	181
第十六章 固态形变 周期应变	205
第十七章 临界应变	226
第十八章 临界应变 加工过程和有关因素的影响	239
第十九章 临界应变 形变过程中能量平衡的工程评价	261
第二十章 流变光学	287
第二十一章 流变双折射光学技术	297
第二十二章 流变学与形态学	329

## 绪 论

流变学已被确定为“与可形变物体的机理本身有关的一个物理学分支”。形变是一必然联想到具有体积单元的现象。现代流变学的先驱者主要考虑他们自己提出的概念，即施加在液态物体上应力的形变效应，可用体积力学的形式来表达。然而，流变学不能被局限在这样任意的边界范围内，这一点已经越来越明显了，因为：

1. “液态”的含义本身多少有点任意性 理想液体是流动结果为不可逆形变的物体。但是我们知道，像金属这样的物体，无疑是固体，但如果有一个足够大的力，作用足够长的时间后，则确实能产生流动和不可逆形变。在固体中的流动称之为“蠕变”。结构工程师已充分认识到蠕变所带来的问题。他们企图用限制材料组分相对位移的自由度的方法进行结构设计，以抗衡蠕变；他们尽力用固定体积单元来“刚化”结构，就是使所设计的载荷不致引起空间排列的显著变化。

在一定条件下，有可能产生不可逆形变的事实，意味着在普通温度下也存在有不可逆流动，甚至在象金属这样的材料中也有可能存在。既然产生这样的流动所需要的能量是不可逆的，则它一定以热的形式逸散。当然，使一小块金属变形所用的绝大部分能量，在应力除去时即迅速被补偿，这是事实；但一小部分能量（有时是重要的）在蠕变或不可逆流动中损失掉了，这同样也是事实。此能量损失的实际百分数取决于受应力物体的组成部分的情况，是改变其空间相对位置、相互滑移还是流动。

材料对其组分体积单元位置的不可逆变化的反抗，以及所伴随的机械能到热能的转化，可以用一个称之为“粘度”的参数来

表示。粘度的术语使人们立即联想到这是液体的概念，而不是固体的概念。为了使金属能继续作为固体来考虑，可把固体的粘度看作一种特殊类型的粘度，称为“内粘度”或“摩擦粘度”。这样怪僻的专门术语，既容易使人误解，又没有必要。在液体和固体之间没有必要划一条质的界线，虽然二者互相转化时常常涉及到粘度的量变，这种粘度变化能达几个数量级，可能非常接近通常环境条件下粘度变化的极限。

对于气体与液体间的相互转化，可以运用同样的推理，因为与液体比起来，气体仅仅是粘度特别低的流体。因此，逻辑上可把气体、液体和固体都看作连续的和一般的流体状态的特殊形式。在有些材料中，状态的初始转变是非常明显的，而在另外一些材料中，状态的初始转变就不很明显。一般流体状态的统一原理是正确的，事实上认为主要是液体状态特性的粘度，在气体状态也存在（很明显），在固体状态也存在（不太明显，但仍然是可证明的）。

2. 用反证法也很容易看出，有些无疑是液体的材料，却不需要逸散全部的形变能。一部分能量是可以恢复的，因为这些液体具有一些固体状态的主要特性——弹性。当然，典型液体在应力作用下，粘性响应的量值要比出现任何可逆形变（可恢复，弹性）的量值大得多。

用高速摄影摄下水滴在玻璃板上碰撞的情况，并且一个画面一个画面地检查电影胶片时，就能证明这一点。可以看到，水滴实际上像小球那样跳起，其归回所贮存的能量是靠(a)回弹，和(b)由与玻璃表面碰撞后暂时形成的矮肥变形恢复到球形。我们没有直接考虑由于本身的强制弹性响应而出现的内力或界面力的性质，仅仅说明液体不仅有粘性，而且还具有一些认为主要是固态的行为。当然，同样也可以说，固体不仅具有弹性，而且还具有一些认为主要是属于液态的行为。

描述实际材料的最好方法是考察其粘弹性。有些人同时用粘

弹性和弹粘性二个术语来表示，以强调各自占优势的是粘性还是弹性，但是作者认为这样做是有点故弄玄虚。

3. 流变学应该不限于体积力学形变。因为不管力场如何，在所有的形变中都包含有体积单元。认为描述力学形变而发展的数学方程不能等地适用于由电、磁或任何其它力场引起的形变，是没有道理的。毫无疑问，在各种不同情况下体积单元是不同的。塑料在拉力作用下，或在熔体的流动中，聚合物链段的空间重排使其呈现粘性，这样的链段重排构成了很大的体积单元。一个电场作用在极性塑料上，当偶极子在力图与作用力场的极性相一致的过程中，对周围环境做功，此时将引起能量以摩擦热的形式逸散。这时体积单元就比较小，但是所用的论证是相同的。

再则，光射线（可见光或不可见光）的激发也将引起形变，其中有些情况是不可逆的。在红外区，所涉及的体积单元是单位原子键构形，当这些键的振动和转动展开局部受阻时，以产生摩擦热的形式所逸散的能量是不明显的。体积单元确实是客观存在，不过需要一个很特殊的激发方式才能使它显现出来。

对于核磁和电子-自旋共振，可以采用相类似的论证。这时的体积单元是亚原子的，但没有失去其真实性。因此，流变学不仅仅是“物理学的一个分支”，其范围要更广泛得多。它的主要内容是了解在任何力场作用下的材料行为。的确，流变学作为一门主要学科出现，远不是任何一个学科的“分支”所能包括，而是化学、物理、工程学或生物学等学科的分支。

以上是流变学范围的一般考虑，现在让我们看看聚物流变学的特殊情况。聚物流变学之所以特别引人注目，是基于这样的事实，即塑料显示有对应力的形变响应图谱，尤其与固态和液态之间的交界区有关，并可以此为阶梯，作为对这两种状态的更典型区域进一步观察的出发点。另外，工业上已经发现用专门发展的方法来研究塑料的重要性，因为采用一般材料的研究方法，对塑料的配方、改制、合成、工艺、设计和塑料特性等方面要得

到全面的了解是完全不合适的。而且，要实现这一任务就要引起聚合物化学家、物理学家、工艺师和工程师共同研究他们各自领域里的流变学。这样就可以提高他们研究、研制、生产和在各自的工业部门中应用的效率。

流变学在促进食品工业、医药、涂料、油墨工业、建筑和结构工程、粘结剂、化妆品、油井钻掘以及其它一些领域的发展中已有了重要的贡献。不能否认，流变学现已被认为是一门主要的学科，它在聚合物领域中涉及非常大的范围，它一方面能提供更深刻的基本洞察力；另一方面当所得的新知识应用于工艺和产品设计中时，又可得到直接的实际效果。

# 第一章 粘性流动的特征 粘度、 剪切速率和剪切应力

对通常被认为是液体的材料，在考虑其流动的特征时，必须对若干变量进行探讨。如果我们能计算出全面流变方程的一切关系（包括交互关系在内），就可获得完整的流动特征。最普通的流变方程是：

$$\eta = F(\dot{\gamma}, T, t, P, c, \dots) \quad (1-1)$$

式中  $\eta$ ——粘度系数；

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率（其本身是剪切应力的函数）；

$T$ ——温度；

$t$ ——时间；

$P$ ——压力（其本身是体积的函数）；

$c$ ——浓度。

式中，最后的省略号包括：分子参数，如分子量（MW）、分子量分布（MWD）；结构变量，如结晶度、各种附加成份（增塑剂、填料、润滑剂、脱模剂、着色剂、稳定剂、分解产物和其它杂质）和与加工历程有关的因素（如取向、残余应力）等。显然，这样的方程是不现实的，因此我们必须在假定其它变量保持不变的情况下，分别研究每一个主要变量。

本章讨论的是粘度对剪切速率和时间的依赖性，影响粘度的其它因素将在后面几章中讨论。粘度与剪切速率之间的最简单关系内含在粘度本身的定义中。粘度的经典定义（即牛顿定义）为

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

它类似于虎克定律

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1-3)$$

式中  $E$ ——拉伸中的杨氏模量；

$\sigma$ ——拉伸应力；

$\varepsilon$ ——应变。

这意味着粘度也是一种模量，当然  $\eta$  与  $E$  的量纲不同。对于遵循牛顿定律的液体， $\tau$  与  $\dot{\gamma}$  呈线性关系。

表征流动需要在层流范围内测定任意  $\dot{\gamma}$  值下的  $\tau$  (反之亦可)。对于牛顿液体，在用实验方法可观察到的整个范围内， $\tau/\dot{\gamma}$  呈线性关系，而且通过直角坐标的原点。因此  $\tau/\dot{\gamma}$  曲线上的一个点，就可完整地描述该液体的流动行为，直线的斜率是其粘度。在双对数坐标中得到的也是线性函数，且斜率为 1。

剪切应力  $\tau$  的量纲是单位面积的力。剪切速率定义为：

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_i}{dj} \quad (1-4)$$

式中  $v$ ——速度；

$i$ ——沿流动方向的长度；

$j$ ——平行于  $i$  轴的两个流层中的一个流层距  $i$  轴的长度。

由此可见， $\dot{\gamma}$  的量纲是时间的倒数。

值得注意的是，在虎克固体中，应变定义为二个长度之比，因此无论以常用应变  $\varepsilon = l/l_0$  表示，还是用“工程应变”  $\varepsilon = \Delta l/l_0$  表示，它都是无量纲的。这里的  $l$  为形变终了的长度， $l_0$  为初始长度， $\Delta l$  为伸长，且  $l = l_0 + \Delta l$ 。所以虎克固体的拉伸模量（即杨氏模量）的量纲是应力，而牛顿液体粘度的量纲是时间乘以应力<sup>●</sup>。

虽然人们能够测定固体的形变，而一般不能测定液体的形变，但施加一定剪切应力后所引起的液体形变的速率（剪切速率）是可

● 原文误为单位时间的应力。——译者注

以测定的（反之亦可）。实际上，牛顿行为仅限于低分子量液体。聚合物熔体仅在剪切速率接近零时遵循牛顿定律，而聚合物溶液则在浓度接近零时才遵循牛顿定律。在讨论聚合物熔体的流变性之前，让我们先根据  $\tau/\dot{\gamma}$  曲线（见图 1-1）对已为人们所认识的流变行为的各种唯象类型进行一番描述。

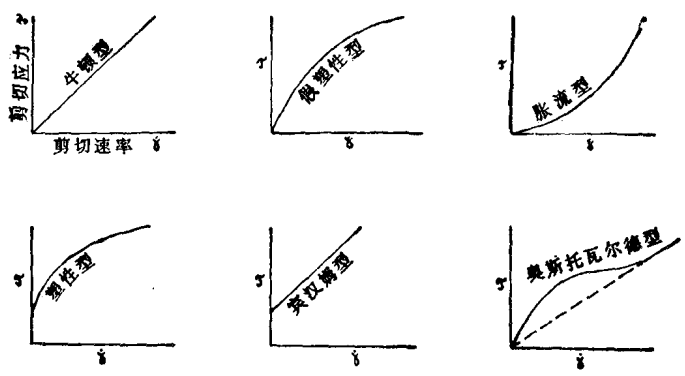


图1-1 流动类型

这些流动类型称为牛顿型、假塑性型、胀流型、塑性型、宾汉姆 (Bingham) 型和奥斯托瓦尔德 (Ostwald) 型，下面将对它们进行详细讨论。这里暂且先说一下假塑性和胀流液体的粘度不再是常数的问题。随剪切速率的增加，假塑性体的粘度下降，胀流体的粘度增加，也就是说，剪切速率增加时假塑性体的剪切应力比剪切速率增加得慢，而胀流体的剪切应力比剪切速率增加得快。这两种流动类型可用下式（“指数定律”）描述：

$$\tau = \eta_n \dot{\gamma}^n \tag{1-5}$$

式中  $\eta_n$ ——零剪切粘度（即牛顿粘度）。  
 胀流体的流动指数  $n > 1$ ；假塑性体的流动指数  $n < 1$ 。牛顿液体可以看作是  $n = 1$  的特殊情况。宾汉姆体应以下式描述：

$$\tau - \tau_y = \eta \dot{\gamma} \tag{1-6}$$

式中  $\tau_y$ ——“屈服应力”或称“屈服值”。



应力小于  $\tau_y$  时材料完全不流动, 因此  $\dot{\gamma} = 0$ ,  $\eta = \infty$ 。然而, 一旦  $\tau$  大于  $\tau_y$ , 这种在  $\tau < \tau_y$  时实际上是固体的材料, 立刻呈现出液体行为, 具有一定粘度, 且粘度不随剪切速率变化。呈现这种行为的材料有钻井泥浆、污水泥浆、牙膏、黄油和脂肪等, 还有由宾汉姆最早观察到的一种粘土泥浆。塑性体和宾汉姆体的差别在于由静止到流动是曲线过渡, 而不是突变的。奥斯托瓦尔德型是否存在, 目前看来还很值得怀疑。伦克 (Lenk)<sup>[1]</sup> 已经指出, 所有流动类型 (除奥斯托瓦尔德型外) 都构成一个综合响应图的一部分, 这些部分可加和起来, 形成一条综合流动曲线。综合流动曲线可根据随剪切速率增加所发生的结构变化直观地导出, 但要假定剪切速率增加时流动始终处于层流。

综合流动曲线如图 1-2 所示。右图是一条经全面展开的、典型坚韧固体的拉伸应力-应变曲线, 该曲线已把通常的应力变换为真实应力。如果试验中能自始至终连续记录试样横截面积的变化, 则这种应力变换 (把单位初始横截面积上的力变换成单位实际横截面积上的力) 是可以实现的。由图 1-2 可以看出, 这两条曲线的形状完全相同, 所划分的几个区域也有类似的物理意义。

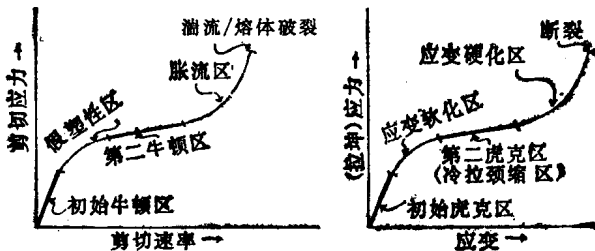


图1-2 左图: 综合流动曲线; 右图: 坚韧塑料在适当条件下全面展开的典型应力-应变曲线 (图中, 应力已变换为真实应力)

现在有必要了解已确认的不同流动类型是否符合综合流动曲线的概念。

牛顿型代表这样一类液体的行为, 当它受到零至某一有限值