

# 聚物流变学

[美] L. E. 尼尔生 著

51.2

科学出版社



# 聚 合 物 流 变 学

[美] L. E. 尼尔生 著

范庆荣 宋家琪 译

## 内 容 简 介

聚合物的加工成型几乎都是在流动状态下进行的。了解聚合物的流变性质对于改进加工工艺条件、制品性能以及加工机械的设计有着重要的意义。本书重点介绍聚合物流变学各个领域的一般原理。除聚合物熔体和液体的流变性质(包括测试仪器以及影响这些性质的因素)外,本书还讨论了悬浮液、胶乳、塑料溶胶和聚合物粉体的流变性质。本书叙述简明扼要,深入浅出,并附有大量的参考文献,是流变学方面一本很好的入门书。适合高等院校有关专业师生以及从事聚合物材料研制和聚合物加工成型工作的科技人员参阅。

Lawrence E. Nielsen  
POLYMER RHEOLOGY  
Marcel Dekker, 1977

### 聚 合 物 流 变 学

[美] L. E. 尼尔生 著

范庆荣·宋家琪 译

责任编辑 尚久方 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年7月第一版 开本: 787×1092 1/32

1983年7月第一次印刷 印张: 4 1/4

印数: 0001—5,550 字数: 93,000

统一书号: 13031·2323

本社书号: 3176·13—4

定 价: 0.68 元

## 译者前言

聚合物的加工成型几乎都是在流动状态下进行的。了解聚合物的流变性质对于改进加工工艺条件、制品性能以及加工机械的设计可以提供必要的理论指导。近年来，人们对聚合物的流变性质进行了大量研究，积累了不少数据，并有许多流变学方面的书籍问世。但是，目前还不可能对加工过程进行定量的描述，得到全面的科学理解，在这方面还有待于今后的深入研究。

与聚物流变学方面的许多其它书籍相比，L.E. 尼尔生的《聚物流变学》一书有以下特色：1) 涉及的面较宽，除聚合物熔体和液体的流变性质外，还讨论了悬浮液、胶乳、塑料溶胶和聚合物粉体的流变性质；2) 叙述简明扼要，避免采用冗长的数学推导；3) 提供了聚物流变学各个专题的大量参考文献。

中译本采用的名词参照了科学出版社出版的《英汉高分子词汇》、《英汉流变学词汇》和《英汉物理学词汇》。

由于译者水平所限，译本中难免存在错误和遗漏，敬请读者指正。

参加本书翻译工作的还有徐支祥、赵得禄和杜雪。

## 序 言

为什么现在还需要编写一本关于流变学的书呢？这是因为：对于大多数实际从事聚合物工作的人以及由于工作需要希望了解一些流变学知识的人来说，现在还没有一本合适的流变学方面的书可供参考。这些并非专门从事聚物流变学研究的一般科学工作者、工程师和大学生，究竟希望了解该领域的哪些内容呢？我认为他们希望了解的有以下一个或几个方面的内容：1) 聚合物流动行为的一般特点和它们的唯象解释，以建立对聚物流变学的“感性认识”；2) 影响聚物流变性质的许多因素的实际效果；3) 能对性能进行一些实际的计算或估计，因此必须向他们提供有关的计算公式，但是他们对于详细的数学推导又不感兴趣；4) 应用流变学家和大学生还希望有一些适用的、经过仔细挑选的有关流变学各个专题的参考文献。本书的目的就是为了满足上述要求。而现有的大多数流变学方面的书籍，要么过于粗浅，对聚合物流动行为的研究几乎没有什么实用价值，要么很高深，有大量的数学推导，以至只有专家才能从中取得教益。本书的对象是实际从事塑料和橡胶科技工作的人，以及希望了解这些材料的流动性质的人。这些人包括：研究工作者、聚合物加工工程师、工艺设备的设计师、塑料制品的加工人员和模塑工作者以及聚合物科学和材料科学方面的研究生。

本书的重点是介绍聚物流变学各个领域的一般原理和实际含义。本书按中等水平加以论述，尽量少用数学。一般只给出可用于实际计算的最终方程。本书涉及的范围比较宽，几

乎包括了除稀溶液粘度以外的聚物流变学的各个方面。

本书的独特之处在于列入了大多数聚物流变学书籍中未曾考虑的一些专题。除了测试仪器、粘度、熔体流变性质、法向应力和其它流动现象外，还增加了专门的章节来讨论悬浮液、胶乳和塑料溶胶的流变性质。这些专题对于了解复合材料、共混体系和其它两相体系的流动行为以及加工工艺来说，都是极为重要的。还有一章是介绍粉体流变性质的，这个专题对于聚合物粉体和粒状物料的输运以及注模机和挤出机前段工艺过程的正常进行来说，都是重要的，但在其它书中却很少提及。

本书还提供了有关聚物流变学的大量的参考文献，但并不追求完整。只希望通过这些文献的引证可以使读者很快地熟悉有关专题的一些论文。通过所列的文献，读者可以比较容易地对有关的问题作进一步的了解。

(以下致谢略)

# 目 录

第一章 聚物流变学导论	( 1 )
1. 流变学	( 1 )
2. 单位	( 2 )
3. 粘度的测量	( 3 )
4. 法向应力	( 6 )
一般参考文献	( 7 )
第二章 仪器	( 8 )
1. 引言	( 8 )
2. 毛细管粘度计	( 8 )
3. 同轴圆筒粘度计	( 13 )
4. 锥板流变仪	( 15 )
5. 平行板粘度计	( 16 )
6. 拉伸粘度测定法	( 16 )
7. 动态( 振动式 ) 流变仪	( 17 )
参考文献	( 19 )
第三章 温度和压力的影响	( 22 )
1. 粘度的温度依赖性	( 22 )
2. 温度依赖性总曲线	( 26 )
3. 压力对粘度的影响	( 29 )
参考文献	( 31 )
第四章 切变速率对聚物流变性质的影响	( 33 )
1. 聚合物熔体的非牛顿性	( 33 )
2. 缠结的作用	( 34 )
3. 粘度的切变速率依赖性理论	( 35 )
4. 动态性质	( 37 )
5. 乳液、共混聚合物和嵌段聚合物的流变性质	( 39 )

( 1 ) 乳液·····	( 39 )
( 2 ) 共混聚合物、嵌段聚合物和接枝聚合物·····	( 43 )
参考文献·····	( 45 )
第五章 分子量和结构的影响·····	( 50 )
1. 粘度的分子量依赖性·····	( 50 )
2. 分子量分布对粘度的影响·····	( 53 )
3. 动态力学性质的分子量依赖性·····	( 54 )
4. 结构对聚物流变性质的影响·····	( 58 )
( 1 ) 支化·····	( 58 )
( 2 ) 其它结构因素·····	( 59 )
参考文献·····	( 60 )
第六章 溶剂、增塑剂和润滑剂的影响·····	( 63 )
1. 含有溶剂和增塑剂的聚合物的流变性质·····	( 63 )
( 1 ) 引言·····	( 63 )
( 2 ) 粘度与溶剂浓度的关系·····	( 64 )
( 3 ) 聚合物溶液粘度与温度和切变速率的关系	
·····	( 67 )
( 4 ) 溶液的动态流变性质·····	( 68 )
2. 润滑剂·····	( 70 )
参考文献·····	( 72 )
第七章 法向应力和挤出物胀大·····	( 74 )
1. 法向应力·····	( 74 )
2. 挤出物胀大·····	( 78 )
参考文献·····	( 81 )
第八章 拉伸流动和熔体破裂现象·····	( 85 )
1. 拉伸流动·····	( 85 )
2. 熔体破裂和流动不稳定性·····	( 88 )
参考文献·····	( 91 )
第九章 悬浮液、胶乳和塑料溶胶·····	( 93 )
1. 刚性填料——牛顿性·····	( 93 )



2. 刚性填料——非牛顿性	( 100 )
3. 胶乳的流变性质	( 104 )
4. 塑料溶胶的流变性质	( 106 )
参考文献	( 107 )
第十章 粉体和粒状物料的流变学	( 111 )
1. 粉体流变学的重要性	( 111 )
2. 仪器	( 111 )
3. 粉体的流动特性	( 114 )
4. 聚氯乙烯溶胶树脂作为聚合物粉体的一个例子	( 120 )
参考文献	( 122 )
<b>附录</b>	
符号一览表	( 124 )

# 第一章 聚物流变学导论

## 1. 流变学

流变学是研究材料流动和形变的科学。但本书中所讨论的流变学主要限于流体流变学的范畴。对于许多简单流体，流变性质的研究就是粘度的测量。这些流体的粘度主要取决于温度和流体静压力。但是，聚合物的流变性质要复杂得多，因为聚合物的流变性质表现出非理想的行为。它除了具有复杂的切变粘度行为外，还表现出有弹性、法向应力和显著的拉伸粘度。而且，所有这些流变性质又都依赖于切变速率、分子量、聚合物的结构、各种添加剂的浓度以及温度。

流变学这门学科对于聚合物来说极其重要。对于聚合物的使用来说，力学性质通常是比较重要的。然而，如果产品不能首先迅速而又经济地制造出来，那么产品力学性质的意义就不大了。在把聚合物材料加工制造成产品的过程中，几乎都要涉及到流动。在注模、压模、吹塑、压延、冷成型以及纤维纺丝等过程中，聚合物的流动行为都很重要。在为加工作准备的聚合物材料的配制过程中，流变性质同样也很重要，混炼和挤出造粒工艺便是这方面典型的例子。

聚合物科学的其它方面，有许多也涉及到流变学。例如，许多聚合物是在带搅拌的反应釜中，由单体乳液制得的。得到的胶乳流经管道，并且最终可以成为涂料。利用一些加工工艺可将它们涂在制品的表面上。此时，对胶乳的流变性质也必须严格控制。塑料溶胶是聚合物在液体中的悬浮

液，通过旋转模塑这类工艺可以将它们制成产品。在旋转模塑和粉体涂布工艺过程中，粉体聚合物和粒状物料必须从储料箱中流出，并以适当的方式涂到制品的表面上去。在挤出机的前段和注模机中，当聚合物尚未软化成液体时，粉体聚合物的流变性质也很重要。

流变行为还会影响最终产品的力学性质。例如：分子取向对模塑产品、薄膜和纤维的力学性质有很大的影响。而取向的类型和程度主要是由加工过程中流动场的特点和聚合物的流动行为所决定。

弹性现象是聚物流变性质的显著特征。这些现象表现在弹性剪切模量、法向应力效应以及纺丝和挤出工艺中的挤出物胀大等方面。产生弹性的基本原因是流动过程中分子链段的取向。聚合物的分子量及其分布也是影响聚合物熔体各种流变性质的主要因素。

## 2. 单 位

粘度的常用单位是泊，泊的量纲是达因·秒/厘米<sup>2</sup>或克·厘米/秒。水的粘度大约是0.01泊。典型聚合物熔体的粘度一般为10<sup>3</sup>到10<sup>4</sup>泊这样的数量级。目前国际上规定采用米·千克·秒制单位(MKS)或称为国际单位制(SI)。粘度的国际单位是帕·秒。帕是帕斯卡(Pascal)的缩写，它是每平方米上的牛顿数(牛顿/米<sup>2</sup>)。牛顿本身的单位是千克·米/秒<sup>2</sup>。将泊数乘以0.100，就能把泊换算成帕·秒。弹性模量在厘米·克·秒制中的单位是达因/厘米<sup>2</sup>，而它的国际单位是帕，即牛顿/米<sup>2</sup>。将达因/厘米<sup>2</sup>数乘以0.100就可以换算成帕。力的国际单位是牛顿，而压力和应力的单位应该是帕。在陈旧的英制单位里，模量表示为磅/英寸<sup>2</sup>

(即psi) 。磅/英寸<sup>2</sup>数乘以 $6.895 \times 10^8$ 就可换算成帕。

### 3. 粘度的测量

理想的流体称为牛顿流体，它们的粘度不依赖于切变速率。图1的上半部是牛顿切变粘度测量方法的示意图。在两块面积为 $A$ 、距离为 $D$ 的平板之间充入某种被测液体。顶板

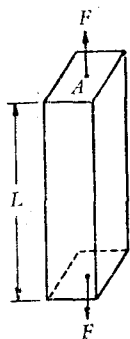
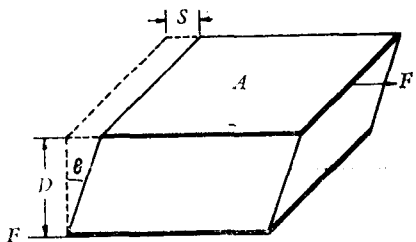


图1 测定切变粘度(上)和拉伸粘度(下)的示意图

以恒定的速度相对底板作平行运动，所需要的力为 $F$ 。力 $F$ 和液体的粘度成正比。借助于图1可把切变粘度测量中所涉及到的几个重要物理量定义如下：

$$\text{切应力 } \tau = \frac{\text{剪切力 } F}{\text{剪切面的面积 } A} \quad (1)$$

$$\text{切应变 } \gamma = \frac{\text{剪切位移量 } S}{\text{剪切面间的距离 } D} = \text{tg}\theta \quad (2)$$

$$\text{粘度 } \eta = \frac{\text{切应力}}{\text{切变速率}} = \frac{\tau}{d\gamma/dt} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

对于非牛顿流体，以切应力 $\tau$ 对切变速率 $\dot{\gamma}$ 作图时，得到的不是直线，而是如图2实线所表示的曲线。在切变速率很低时，非牛顿流体可以表现出牛顿性，由 $\tau$ 对 $\dot{\gamma}$ 曲线的初始

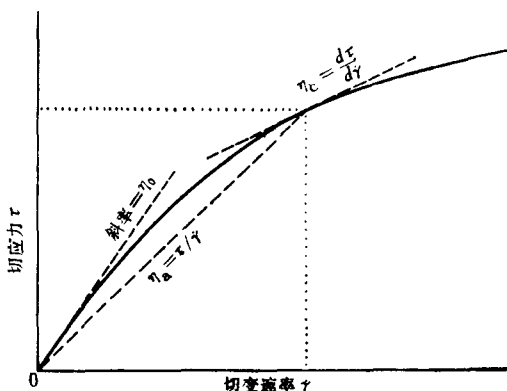


图2 从切应力-切变速率的关系曲线中确定粘度

斜率可以得到零切变粘度 $\eta_0$ 。当 $\tau$ - $\dot{\gamma}$ 的关系为非线性时，则某一切变速率下的粘度可用图2所示的两种方法定义。表观粘度 $\eta_a$ 是连接原点和给定切变速率在曲线上的对应点所作割线的斜率，即：

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

选定 $\dot{\gamma}$ 在曲线上的对应点对该曲线所作切线的斜率是另一种粘度，称之为稠度 $\eta_c$ ：

$$\eta_c = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \quad (5)$$

表观粘度大于稠度。

假定剪切平板的相对速度不是常数，而是以正弦的方式变化，此时测量到的是复数粘度 $\eta^*$ 。复数粘度除了具有和通常的稳态粘度相似的一项外，还包括一项弹性分量。复数粘度定义为：

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (6)$$

式中 $\eta'$ 是动态粘度，它和稳态粘度有关，是复数粘度中确定能量耗散速率的那一部分； $\eta''$ 是虚数粘度，它是弹性或储能的量度； $i = \sqrt{-1}$ 。 $\eta''$ 和剪切模量 $G'$ 有如下关系：

$$G' = \omega\eta'' \quad (7)$$

式中 $\omega$ 是以弧度/秒为单位的振动频率。在聚合物熔体中，产生弹性的原因和弹性的具体表现将在后面有关的章节中作更详细的讨论。

用拉伸试验代替剪切试验，可以测得另一伸粘度，称为拉伸粘度。图1的下半部画出了拉伸粘度测量方法的示意图。图中受拉的是聚合物细条或细丝，拉伸应力 $\sigma$ 表示为：

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (8)$$

而拉伸应变或伸长率 $\epsilon$ 表示为：

$$\epsilon = \ln(L/L_0) \approx \frac{L - L_0}{L_0} \quad (9)$$

式中 $L_0$ 是试样的初始长度， $L$ 是拉伸后某一时刻的长度，拉伸粘度 $\eta_t$ 为：

$$\eta_t = \frac{\sigma}{d\epsilon/dt} \quad (10)$$

对于牛顿流体，拉伸粘度是切变粘度的三倍。而对于聚合物

液体，拉伸粘度可以是切变粘度的许多倍。对于聚合物，拉伸粘度的重要性可以和切变粘度相比。当聚物流经截面积变小的管道时，拉伸粘度具有很大的实际意义。纤维的纺丝和注模工艺中的充模都是属于这一类流动的例子。

#### 4. 法向应力

法向应力是非牛顿流体中遇到的另一种流变现象。当聚合物材料受到剪切时，通常在和力 $F$ 垂直的方向上产生法向应力。第一法向应力差 ( $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ ) 有使剪切平板分离的倾向。第二和第三法向应力差倾向于使平板边缘处的聚合物产生突起，突起的方向或与外力 $F$ 的方向平行，或与 $F$ 的方向垂直。当聚合物熔体受到剪切时，在它内部某一体积元上的法向应力如图 3 所示。两个法向应力之差可通过实验测定。对于法向应力存在下列定义和关系式：

$$\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0 \quad (11)$$

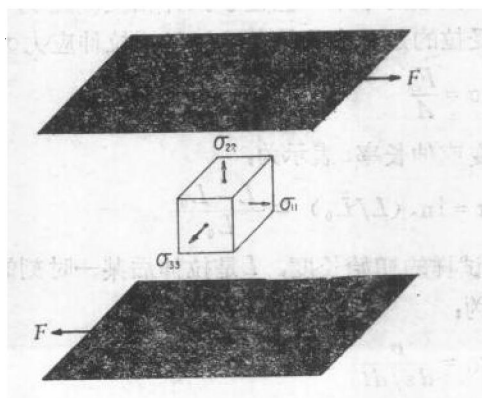


图 3 剪切场中法向应力标记方法的示意图

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \text{第一法向应力差} \quad (12)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \text{第二法向应力差} \quad (13)$$

法向应力及其有关现象将在后面有关的章节中讨论。

### 一般参考文献

- (1) E.C. Bernhardt, Processing of Thermoplastic Materials, Reinhold, New York, 1959.
- (2) J.A. Brydson, Flow Properties of Polymer Melts, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- (3) F.R. Eirich, Rheology, Vol. 1-5, Academic Press, New York.
- (4) C.D. Han, Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New York, 1976.
- (5) R.S. Lenk, Plastics Rheology, Interscience, New York, 1968.
- (6) J. M. McKelvey, Polymer Processing, John Wiley, New York, 1962.
- (7) R.A. Mendelson, Melt Viscosity, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 8, p.587, Interscience, New York, 1968.
- (8) S. Middleman, The Flow of High Polymers, Interscience, New York, 1968.
- (9) J.R.A. Pearson, Mechanical Principles of Polymer Melt Processing, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- (10) E.T. Severs, Rheology of Polymers, Reinhold, New York, 1962.
- (11) J.R. Van Wazer, J. W. Lyons, K. Y. Kim and R. E. Colwell, Viscosity and Flow Measurement, Interscience, New York, 1963.



## 第二章 仪 器

### 1. 引 言

测定液体和聚合物熔体粘度及其它流变性质的仪器已有很多种<sup>[1,2]</sup>。其中大多数仪器能测定流变性质对温度和切变速率的依赖关系。这些仪器可以分成几类：1) 测量稳态粘度的仪器<sup>1)</sup>。过去所用的仪器，大多数属于这一类。例如，简单剪切式粘度计、同轴圆筒粘度计、毛细管粘度计、锥板粘度计和平行板粘度计。2) 测量复数粘度的仪器。属于这一类的有动态流变仪、流变性测定仪和正交流变仪。近年来，这类仪器的使用已相当普遍。3) 测量拉伸粘度的仪器，这一类仪器用得较少。4) 测量法向应力的仪器。有些仪器既能测量粘度，又能测量法向应力。

### 2. 毛细管粘度计

毛细管粘度计是研究聚合物熔体流变行为非常通用的仪器<sup>[1-4]</sup>。如图1所示，这种仪器采用活塞或加压的方法，迫使筒体中的液态聚合物通过毛细管挤出。在一定压降下，单位时间内从毛细管挤出的聚合物量是用以计算粘度大小的基本度量。

1) 这类仪器除了能测定粘度外，有的还能测定聚合物的流变性能，此时往往又把它们称为流变仪。本书翻译中，其名称均因用途不同而作了区别。——译注