

聚合物
加工流变学
基础



周彦豪 编

西安交通大学出版社



聚合物加工流变学基础

周彦豪 编



西安交通大学出版社

内 容 提 要

本书是根据作者近几年的讲义,参考有关文献,结合个人的教学、科研心得整理而成的。全书共分七章,主要包括三方面内容:一是较深入地讨论了影响橡胶、塑料等聚合物加工性能的各种流变特性(例如,流动性、弹性记忆效应、流动破裂和断裂特性等),二是介绍了流变学基础方程及其应用;三是深入浅出地对主要的聚合物加工过程(开炼、密炼、压延、挤出、注射)进行了流变分析。

本书可作为高等学校橡胶工程与塑料工程专业、高分子材料专业、高分子材料加工机械专业以及其他与高分子有关专业的教材或参考书,亦可供相应专业的研究生参考,还可供与橡胶、塑料等聚合物加工有关的工艺和机械方面的工程技术人员、研究人员、职工大学和培训班的师生使用与参考。

聚合物加工流变学基础

周彦豪 编

责任编辑 任重远

*

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路28号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 印张 14.75 字数: 310 千字

1988年3月第1版 1988年9月第1次印刷

印数:1—4000册

ISBN7-5605-0048-X/TQ·1 定价:2.60元

编 者 的 话

由于现代生产和科学技术发展的需要，聚合物加工科技工作者必须掌握一定的流变学和形态学方面的知识。根据专业培养目标的要求，编者于1981年初次尝试给本科生开设这门新课。当时，在国外虽有这方面的研究生教材（如C. D. Han,《Rheology in Polymer Processing》1976; S. Middleman,《Fundamentals of Polymer Processing》1977），但都较深；另外，有一些书（如，L. E. Nielson《Polymer Rheology》1977; F. N. Cogswell,《Polymer Melt Rheology》1981），又似乎较浅。鉴于国内外均未出版过适宜的本科生教材，为应教学之急需，编者在写出《橡胶化学与物理》（朱敏主编，1984年出版的统编教材）第六章“橡胶的流变性质”的基础上，又编写了一些补充讲义，介绍了流变学中一些基础方程及其在某些加工过程中的应用。1983年，根据学校的要求、专家的建议和师生们的意见以及个人教学科研的体会，对该讲义进行了修改补充，增加了一些塑料方面的内容，写成了《高分子材料加工流变学》，以供“高分子材料工程专业”本科生教学之用，讲授40~50学时。最近又征求了一些专家、教授和同事、朋友的意见，对此讲义各章节进行了一次较大的修订，把我们近几年的实验研究工作补充了进去，增设第五章“在密炼机中的加工过程”，进一步充实了塑料和流变学测量等方面的内容，举例说明了“量纲分析”

这一较为实用的方法，还初步介绍了“本构方程”这一重要概念，正式定名为《聚合物加工流变学基础》。限于篇幅，对某些较为抽象的理论内容，只能忍痛割爱，幸而各章均注有不少参考文献，读者可据此进一步探讨。

本书主要包括三方面内容：影响聚合物加工的流变性能、流变学基础方程和主要加工过程的流变分析。为便于叙述以及更好地结合生产实际，编者特将“流动性”单独列为第一章，而将影响加工性能的其他流变性质（如：断裂特性、弹性记忆、法向应力效应、流动破裂等）则结合各加工过程（如在辊筒上加工过程、挤出过程等）进行讨论，有些地方还举了一些实际例子加以说明。

本书牵涉的数学内容稍多，例如，线性代数、场论、微分方程和张量等等。考虑到目前国内与高分子有关的专业本科生已有较好的高等数学和一定的工程数学基础，故没有将全部公式推导过程详细列出。在使用本教材时，有些数学概念可在讲课时作适当的复习与补充，有些则可作为思考题。如有兴趣，可参阅有关专著。虽然数学理论对于加深理解是十分重要的，但编者将着重于物理意义和加工实际方面的论述。我们知道，认识不是一次完成的，所以本书既有一定的数学推导，而又侧重于实际应用，其目的是希望读者在《高分子物理学》和《橡胶、塑料加工过程及原理》以及《聚合物成型工艺学》等课程的基础上，更深入地理解聚合物的流变性能和加工过程流变学原理，为分析和改进生产工艺、配方设计、开发与应用高分子材料打下基础；此外，本书的另一目的，是使读者学习一些数学、力学方法，为进一步深入学习和研究聚合物流变理论、聚合物加工工程原理打下基

础。但这些数学、力学方法并非绝对必要,各校可酌情处理。凡有“*”的章节,可少讲或不讲。

编者十分感谢北京化工学院的院、系领导的关怀和支持。编者在近几年工作过程中,得到北京化工学院金日光教授的耐心指导和热情帮助,在此表示衷心的感谢。更感谢化工部北京橡胶工业研究设计院高级工程师吴祥龙同志,他对本书的编写给予了热情的鼓励,并多次提出宝贵的建议。编者还感谢中国科学院化学研究所研究员漆宗能和副研究员赵得禄同志,他们在阅读了本书的初稿后,写出了长而细的评述意见。此外,北京化工学院副教授黄钟、陈伦纪和阎琦等许多同志,也曾给予编者不少帮助。特别应该指出的是,如果没有我们教研室的同事们,尤其是赵素合、李培金、李晨和李东红等同志近几年对我的支持和密切合作,本书是难以写成的。同时,对曾为抄稿、绘图而付出辛劳的我以前的一些学生,表示诚挚的谢意。美国阿克隆(Akron)大学聚合物工程中心怀特(J. L. White)和中岛伸之(N. Nakajima)教授,曾提出一些有益的建议。对此,编者表示感谢。

北京化工学院高分子系
橡胶工程与塑料工程教研室

周彦豪

1988年1月24日

目 录

编者的话

绪 论

- 一、流变学的发展·····(1)
- 二、研讨聚物流变学的意义·····(7)
- 三、本课程的目的与内容·····(11)
- 参考文献·····(12)

第一章 聚合物的流动性

- 第一节 聚合物的非牛顿型流动·····(16)
 - 一、聚合物粘流态的主要特点·····(16)
 - 二、流动的类型·····(17)
 - 三、非牛顿型流动的幂律方程·····(26)
- 第二节 影响聚合物剪切粘度的因素·····(29)
 - 一、链结构·····(29)
 - 二、切变速率与切应力·····(37)
 - 三、温度·····(44)
 - 四、压力的影响及 $P-V-T$ 关系·····(51)
 - 五、配合剂·····(55)
 - 六、剪切诱导结晶与压力突增现象·····(63)
- 第三节 聚合物剪切粘度的测定·····(68)
 - 一、流变学测量的重要性和内容·····(68)
 - 二、聚合物剪切粘度测定概述·····(70)

三、零切粘度的测定	(72)
四、毛细管流变仪	(75)
五、双转子转矩流变仪	(87)
六、转动粘度计	(96)
第四节 拉伸粘度	(103)
一、概述	(103)
二、拉伸粘度测定方法、原理和结果	(107)
参考文献	(114)

第二章 流变学基础方程

第一节 流变过程中的连续性方程	(123)
一、流动场的连续性方程——物料衡算	(124)
二*、连续性方程的向量表示法	(127)
三、连续性方程的讨论	(129)
第二节 运动方程(动量平衡方程)	(132)
一、作用在运动流体上的力、应力	(133)
二、张量的初步概念	(134)
三*、运动方程的推导	(141)
四、运动方程的讨论	(146)
第三节 流动场中的能量守恒方程	(150)
一、内能对时间的导数、傅里叶热传导定律	(151)
二*、流动场中的能量守恒方程的推导	(154)
三、讨论	(164)
第四节* 在柱坐标系中的连续性方程、运动方程和能量守恒方程	(166)
一、柱坐标系中方程的推导	(167)
二、流变学基础方程的坐标变换	(169)

三、柱坐标系统的连续性方程、运动方程和 能量守恒方程·····	(173)
第五节* 本构方程初步·····	(177)
一、概述·····	(177)
二、某些较简单的本构方程·····	(179)
参考文献·····	(182)
第三章 流变学基础方程的初步应用	
第一节 两平行平板之间的流变过程·····	(184)
一、简化模型·····	(184)
二、分析与求解·····	(185)
三、结果讨论·····	(190)
第二节 在缝模中流变过程的分析·····	(192)
一、幂律流体在缝模中的运动方程·····	(192)
二、流变分析·····	(196)
第三节* 在圆管中流变过程的分析·····	(200)
一、运动方程的简化·····	(201)
二、能量守恒方程的简化·····	(205)
三、流变状态方程·····	(206)
四、牛顿型流体的速度分布与温度分布·····	(206)
五、非牛顿型流体的速度分布和温度分布·····	(210)
参考文献·····	(217)
第四章 在辊筒上的加工过程	
第一节 流变理论概述·····	(219)
第二节 牛顿型流体的简化理论·····	(221)
一、简化模型·····	(221)
二、速度分布与压力分布·····	(224)

第三节 非牛顿流体幂律模型的压延理论·····	(238)
一、速度分布·····	(238)
二、压力分布·····	(240)
三*、横压力与功率·····	(243)
四、压延厚度的理论计算·····	(244)
第四节 断裂特性·····	(246)
一、断裂特性·····	(246)
二、断裂特性与分子结构参数的关系·····	(253)
三、断裂特性与生胶加工性能的关系·····	(258)
第五节* 量纲分析法与包辊不稳定性分析·····	(267)
一、量纲分析法简介·····	(267)
二、包辊不稳定性的分析——量纲分析应用 举例·····	(269)
参考文献·····	(274)
第五章 在密炼机中的加工过程	
第一节 密炼过程及其研究概况·····	(279)
一、密炼原理和过程·····	(279)
二、研究与发展概况·····	(284)
第二节 密炼过程的流变分析·····	(289)
一、伯根 (Bergen) 的粘性流体理论分析···	(290)
二*、博伦 (Bolén)、科威尔 (Funt) 和芬特 (Colwell) 的分析·····	(310)
三*、古别尔 (Губер) 和乌达利佐夫 (Удальцов) 的粘性流体理论分析 ·····	(319)
四、粘弹性固体理论·····	(326)
第三节 应用与讨论·····	(335)

一、工艺方面的应用	(335)
二、机械方面的应用	(339)
参考文献	(344)
第六章 挤出过程	
第一节 概述	(348)
一、挤出过程简述	(348)
二、螺杆的区域划分及有关问题	(351)
第二节 简化的挤出流动理论	(354)
一、在螺槽中的流动	(354)
二、在机头中的流动	(367)
第三节* 幂律流体的挤出流变理论	(369)
一、运动方程与流变状态方程	(369)
二、速度分布与体积流量	(371)
第四节 挤出工艺参数的选择与稳定挤出	(376)
一、挤出工艺参数合理选择的原则	(376)
二、稳定挤出的一些措施	(378)
第五节 聚合物熔体弹性效应概述	(381)
一、概述	(381)
二、聚合物熔体的可回复剪切形变和弹性 模量	(382)
三、法向应力效应	(384)
第六节 弹性记忆效应	(391)
一、现象和本质及表示方法	(391)
二、膨胀-收缩机理与动力学	(395)
三、影响弹性记忆效应的因素	(396)
第七节 挤出破裂	(405)

一、现象与类型	(405)
二、机理	(411)
三、影响因素与措施	(416)
参考文献	(421)

第七章 注射过程

第一节 注射过程简介	(428)
一、概述	(428)
二、注射过程简介	(429)
第二节 注射过程的流变分析	(433)
一、引言	(433)
二、注射区段的流变分析及其应用	(434)
三*、充模区段的流变分析	(439)
第三节 充模过程的机理和残余应力及分子取向	(447)
一、熔体充模过程的机理	(447)
二、充模过程中应力的建立	(448)
三、残余应力	(448)
四、分子取向及影响因素	(449)
五、分子取向对塑料、橡胶注射制品物理性能的影响	(452)
参考文献	(455)

• 凡有星号的内容，可酌情少讲或不讲。

结 论

一、流变学的发展

流变学是研究材料的流动和变形的科学。也就是研究材料的流动和变形与造成材料流变的各种因素之间的关系的一门科学。它是介于力学、化学和工程科学之间的边缘科学。流变学是一门既古老又年青的科学。聚合物流变学是研究高分子材料的流动和变形的科学，现已成为流变学的重要分支。为了了解它的发展过程，下面将结合聚合物简述流变学的历史概况^{[1][2]}。

公元前 1500 年，人们对流变学已有肤浅的认识。例如，埃及人发明了一种“水钟”，它与陶制漏斗相似，用以测定容器内水层高度与时间的关系以及温度对流体粘度的影响。从我国的《墨经》中可以看出，在 2000 多年前我们的祖先对流变学就已有认识。

16 世纪至 18 世纪流变学发展较快。其中有：伽利略 (Galileo) 提出了液体具有内聚粘性这一科学概念；胡克 (Hooke) 建立了弹性固体的应力与应变的关系；牛顿 (Newton) 阐明了流体阻力和切变速率之间的关系。这些发现，特别是牛顿的粘度定律，对流变学的发展起了十分重要的作用。

19 世纪建立的泊肃叶 (Poiseuille) 方程，在流变学发展

史上是一个很重要的标志。粘度曾以“泊”为单位，就是纪念法国人泊肃叶而采用的。该方程指出了水或其它低分子流体，通过管子时，体积流量与管径、管长、流体的粘度以及压差之间的关系。象牛顿定律那样，泊肃叶方程至今仍得到广泛的应用。作为重要的高分子材料工业之一的橡胶工业，当时已开始出现。人们已从生产提出的问题来研究天然橡胶的流动性。到1874年，波尔兹曼(L. Boltzmann)发展了三维线性粘弹性理论，这对橡胶流变性能的理解和进一步研究起了推动作用。

在流变学发展过程中，美国物理化学家宾汉(E. C. Bingham)教授作出了划时代的贡献。它不仅发现了一类所谓“宾汉流体”(如，润滑油、乳油、泥浆等)的流动规律，而且把20世纪以前积累下来的有关流变学的零碎知识进行了系统归纳，并正式命名为“流变学”(Rheology按希腊文Rheo或Rhein为流动、流变，logy或logos为科学)，故流变学是研究材料流动和变形的科学。宾汉于1928年根据古希腊哲学家赫拉克利特(Herakleitos)的名言：“万物皆流”(Everything flows)，倡议成立“流变学会”，并创刊了《流变学杂志》(Rheol. J.)。从此以后，流变学逐渐为美、英、苏等国所承认。

从上述可见，尽管流变学的某些思想，正如其它科学思想的萌芽一样，在古代就已产生，而且与流变学密切相关的科学，诸如弹性力学、塑料力学、流体力学等，随着工业生产的兴起，早已形成了严格的体系。但是，流变学作为一门独立的科学而出现，则是最近50多年的事情。现代流变学的发生和发展，与其它自然科学一样，一开始就是由生产所

决定的，是由于机械制造、建筑、运输、水利、冶金、宇航和化工，特别是高分子化工的迅速发展而促成的。

许多现代工业，特别是塑料、橡胶、纤维、皮革、油漆和涂料以及食品等工业，其加工和使用过程与聚合物的流动和形变等现象密切相关，因而产生了聚合物流变学，并推动着它迅速向前发展，尤其是在本世纪 30 年代之后发展更快，因为二次大战末期，聚合物已成为重要工业材料了。

20 世纪 30~50 年代，许多从事聚合物流变学工作的人，着手研究流变与加工的关系。其中很大部分的研究对象是塑料，而意大利的马泽蒂(B. Marzetti)、美国的狄龙(J. H. Dillon)和门尼(M. Mooney)则研究了未硫化橡胶的流动与变形。门尼于 1934 年发明了门尼粘度计，提供了橡胶质量的控制手段；二次大战后，关于未硫化橡胶流变性能的研究，则以材料的粘弹性为主；1948 年，韦森堡(K. Weissenberg)发现了爬杆现象(韦森堡效应或法向应力效应)，开拓了非线性粘弹行为的研究。关于 50、60 年代的工作，艾里奇(F. R. Eirich)主编的《Rheology》一书已作了总结。

近 20 年来，特别是从 60 年代以来，顺丁橡胶推广应用中so出现的问题，使人们重新注意研究弹性体的加工性与流变行为。怀特(J. L. White)、时田 昇(N. Tokita)、二宫和彦、克劳斯(G. Kraus)、维诺格拉多夫(Г.В. Виноградов)、马尔金(А. Я. Малкин)、中岛伸之(N. Nakajima)、科林斯(E. A. Collins)等人在理论和实践方面做了不少工作。近 20 年来，聚合物流变学发展的另一重要特点，是注意将流变理论应用于橡胶、塑料、纤维等聚合物加工过程中。在塑料领域里，不仅研究热塑性塑料流变学，而且近年来还开展

热固性塑料流变学的研究。在橡胶领域里，不仅研究炼胶、压延，压出，而且近年来还研究注压成型硫化方面的流变问题。韩昌大(C. D. Han)^{[13][43]}、伦克(R. S. Lenk)^[63]、麦克凯尔维(J. M. McKelvey)^[63]、米德尔曼(S. Middleman)^[73]、塔莫尔、(Z. Tadmor)^[83]、怀特^[23]、布赖德森(J. A. Brydson)^[93]、科斯威尔(F. N. Cogswell)^[103]、维诺格拉多夫^[113]、沃斯特罗克努托夫((E. Г. Вострокнутов)^[123]、小野木重治^[133]等人在这些方面已有专著。

国际流变学会每隔四年召开一次国际流变学大会，交流该时期主要方面的新进展情况。第八届国际流变学大会，于1980年9月在意大利那不勒斯举行，并出版了三卷论文集《Rheology》^[143]，其中共收集280篇论文。第九届国际流变学大会，于1984年10月在墨西哥举行，所出版的四卷论文集^[153]共收集300多篇论文(大致包括如下方面工作：一般理论问题、数值分析、流体力学、流变学测量、高聚物溶液、高聚物熔体、悬浮体、高聚物加工、橡胶、高聚物固体、共混、复合材料、生物流变学、食品流变学、石油流变学等。第十届国际流变学大会，将于1988年在澳大利亚举行。

关于聚合物加工还有专门的会议，如1977年在美国召开了聚合物加工国际会议，该会议出版的《聚合物加工科学与工艺会议录》^[163]，除综述主要方面新进展之外，还专门讨论聚合物熔体的加工，熔体流变学与数值分析，液体聚合物的加工，聚合物的加工、性能和测试，粒状料和橡胶的混合与加工等；又如1980年3月26日~27日在英国专门召开了聚合物加工实用流变学国际会议^[173]。尽管该次国际会议所出版的论文集仅收集了22篇论文，但却可以看出人们对聚

合物加工实用流变学的重视。1985年3月成立了国际聚合物加工学会，总部设于美国阿克隆大学“聚合物工程中心”，(APEC)，该中心的主任怀特教授被选为主席。3月28日~29日举行了第一次论文报告会，有20多个国家的科学家、工程师出席^[10]。国际聚合物加工学会第四届年会将于1988年5月在美国佛罗里达州奥兰多(Orlando)市举行。

综上所述，流变学是从研究水利、土建、金属材料等问题开始，而扩展到高分子材料中去的。随着高分子物理学的发展，到本世纪50、60年代，逐渐将高分子物理学中的流动性、粘弹性等内容，应用到高分子材料加工和聚合工程中，扩充发展而成为聚物流变学和聚合物加工流变学。聚合物加工流变学是研究聚合物加工过程中的流动和变形的科学。聚物流变学来源于高分子化学工业，又反过来服务于高分子工业和聚合物加工工业，并促进其发展。目前，流变学既研究稳态问题，也结合加工工程等研究非稳态问题；既从宏观，也从微观方面来研究，这就是“宏观流变学”（唯象理论）和“微观流变学”（分子流变学）。“宏观流变学”主要采用经典流变学的唯象研究方法。聚物流变学在某些方面继承了这种方法，将聚合物材料看作是由连续质点组成的，材料性质是位置的连续函数。研究材料的性质，是从建立的粘弹模型出发，进行应力或应变分析的。由于这种方法只能解释实验结果而不能把流变现象与聚合物的结构形态联系起来，因此人们又致力于另一种研究途径，即“微观流变学”。它是从分子运动的角度出发，对材料的力学行为和分子运动过程相互进行关联，从而建立材料结构与宏观流变行为的联系。研究聚合物加工的流变行为时，将上述两种方法结合起