

高聚物 流变学 导论

王玉忠 郑长义 编著

INTRODUCTION TO POLYMER RHEOLOGY



四川大学出版社

高聚物流变学导论

王玉忠 郑长义 编著

四川大学出版社

(川) 新登字014号

责任编辑: 项其祥

封面设计: 罗 光

技术设计: 项其祥

高聚物流变学导论

王玉忠 郑长义 编著

四川大学出版社出版发行

(成都市望江路29号)

四川省新华书店经销

成都郫县犀浦印刷厂印刷

787×1092mm 1/32开本

13.25印张

284千字

1993年7月第1版

1993年7月第1次印刷

印数: 001—500册

ISBN 7-5614-0818-8/O·83

定价: 8.50元

前 言

高聚物流变学是近二三十年发展起来的一门独立学科，是流变学这门科学的一个极为活跃的分支。众所周知，绝大多数高聚物的加工成型都要经过高聚物流体的流动和变形过程。高聚物流变学的任务就是根据应力、应变和时间等参量探索高聚物流动和形变的发生和发展的规律。研究高聚物流变性有助于了解高聚物的加工特性，确定最适宜的加工成型条件，制取最佳性能的产品。

按常识，高聚物流变学是一门难懂的多科性科学，对于数学背景不强的初学者，某些必要的理论部分常常认为复杂得不敢问津，甚至有时会失去学习的信心；对于他们来说，这门科学现有的一些专著，由于其数学性很强，因而帮助有限。为了能使初学者容易接受，并且能将这门科学的基础理论用于指导高聚物的成型加工过程，作者打破了国内已出版的一些同类书籍的传统写法，而从流变学的基本概念和基本原理出发（第一章），让读者首先对流变学这门科学有一个基本的认识，然后重点突出流变学的实用性，以很大的篇幅对高聚物实验流变学的内容进行了论述。其中包括：实验流变学的研究方法（第二章），测粘流的三个材料函数——剪切粘度（第三章），第一和第二法向应力差函数（第四章），以及拉伸流的拉伸粘度和纤维纺丝原理（第五章）。对于影响各种材料函数的因素（如剪切速率、拉伸速率、温

FCGA/04

度、分子量及其分布、溶液浓度、填料、共混物组成等等)作了较为详细的讨论,并且在每章的最后列出了大量的参考文献,以供读者进一步研究查阅。

限于篇幅和本书的撰写目的,作者未对高聚物流变学的分子理论进行详细的讨论,对此感兴趣的读者,可参阅四川省教育出版社出版的《高分子结构流变学》(许元译著)一书。

本书是编著者在四川大学和山东纺织工学院为大学高年级学生和研究生开设高聚物流变学课程讲稿的基础上,结合近年来的研究成果撰写而成的。在撰写过程中,罗绍继教授提出了宝贵的意见,在此作者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,加之时间仓促,书中的错误难于幸免,望读者给予批评指正。

编著者

1989年4月

目 录

前言

第一章 流变学的基本概念和基本原理

1.1 引言	(1)
1.2 应力	(2)
1.2.1 应力张量	(2)
1.2.2 主应力与最大切应力	(8)
1.2.3 应力张量的不变量	(9)
1.2.4 三种基本应力状态	(11)
1.2.5 偏应力张量	(12)
1.2.6 简单剪切流动的应力状态	(13)
1.3 运动和形变	(14)
1.3.1 形变体运动和形变数学描述的有关概念	(14)
1.3.1.1 质点与点	(14)
1.3.1.2 构形、形变和流动	(14)
1.3.1.3 物质描述与空间描述	(15)
1.3.1.4 物质导数、局部导数和迁移导数	(19)
1.3.2 形变梯度和位移梯度	(21)
1.3.3 形变张量和有限应变张量	(25)
1.3.4 无穷小应变张量	(29)
1.3.5 拉伸应变与剪切应变	(33)
1.3.5.1 纵向拉伸与泊松比	(33)
1.3.5.2 简单剪切与纯剪切	(36)
1.3.6 速度梯度、应变速率和旋度张量	(40)
1.4 变化方程	(44)

1.4.1	质量守恒和连续性方程	(44)
1.4.2	动量守恒和运动方程	(45)
1.4.3	能量守恒方程	(45)
1.5	边界条件	(45)
1.5.1	边界和边界条件的概念	(46)
1.5.2	运动学边界条件	(47)
1.5.3	动力学边界条件	(47)
1.6	本构方程	(48)
1.6.1	本构方程的原理	(49)
1.6.2	材料函数与材料常数	(51)
1.7	材料的流变学分类和Deborah数	(54)
1.8	弹性体	(56)
1.8.1	广义胡克定律	(56)
1.8.2	大弹性形变与新胡克体	(60)
1.9	粘性流体	(61)
1.9.1	牛顿流体	(62)
1.9.2	非牛顿流体	(63)
1.9.2.1	塑性流体	(64)
1.9.2.2	假塑性流体	(64)
1.9.2.3	胀流性流体	(64)
1.9.2.4	触变性流体	(64)
1.9.2.5	流凝性流体	(65)
1.10	线性粘弹性	(65)
1.10.1	唯象学处理	(66)
1.10.1.1	应力松弛与松弛函数	(66)
1.10.1.2	蠕变与蠕变函数	(68)
1.10.1.3	动态粘弹性: 复数模量	(71)
1.10.1.4	Boltzmann 叠加原理	(74)

1.10.2	力学模型	(76)
1.10.2.1	Maxwell 模型	(77)
1.10.2.2	Kelvin-Voigt 模型	(80)
1.10.2.3	三元件模型, 标准线性粘弹体	(81)
1.11	非线性粘弹理论	(82)
1.11.1	Rivlin-Ericksen 流体与微分型本构方程	(84)
1.11.2	速率型本构方程	(87)
1.11.2.1	线性粘弹体的算符状态方程	(87)
1.11.2.2	White-Metzner 模型	(88)
1.11.2.3	Dewitt 模型	(89)
1.11.2.4	广义Jeffery模型	(90)
1.11.2.5	Oldroyd 八参数模型	(91)
1.11.3	积分型本构方程	(93)
1.11.3.1	Lodge 网络模型	(94)
1.11.3.2	Meister 模型	(95)
1.11.3.3	简单流体与 Coleman-Noll 二阶流模型	(96)
1.11.3.4	K-BKZ 模型	(99)
参考文献		(100)

第二章 高聚物流体流变性的实验研究方法

2.1	引言	(104)
2.2	测粘流	(105)
2.2.1	测粘流运动学	(106)
2.2.1.1	稳态平行流	(107)
2.2.1.2	斜错直线流	(108)
2.2.1.3	稳态圆周流	(108)
2.2.1.4	螺旋流	(109)
2.2.2	稳态测粘流中的应力	(110)
2.3	测粘流材料函数的测定	(112)
2.3.1	平行板间的扭转流	(115)

2.3.2	Poiseuille 流	(117)
2.3.2.1	圆形截面直管流	(118)
2.3.2.2	流动曲线的确定	(121)
2.3.3	Couette 流和螺旋流	(124)
2.3.4	锥/板间的流动	(126)
2.3.5	几种典型流变仪特性评估	(130)
2.4	非稳态剪切流	(137)
2.5	拉伸流材料函数的实验确定	(141)
2.6	用复杂流动表征高聚物流体	(143)
2.6.1	落球法	(144)
2.6.1.1	惯性效应校正	(145)
2.6.1.2	壁效应校正	(146)
2.6.1.3	非牛顿校正	(146)
2.6.2	挤出物胀大	(147)
2.6.3	收敛流动	(149)
参考文献		(152)

第三章 剪切粘度

3.1	引言	(155)
3.2	温度和压力对粘度的影响	(157)
3.2.1	粘度对温度的依赖关系	(157)
3.2.1.1	零切粘度	(157)
3.2.1.2	表观粘度 (非牛顿粘度)	(167)
3.2.2	粘度的压力依赖性	(170)
3.3	剪切速率 (应力) 对粘度的影响	(172)
3.3.1	普适流动曲线及流动机理	(172)
3.3.2	表观粘度的剪切速率依赖性的经验模型	(177)
3.3.2.1	Ostwald 和 de Waele 的“幂律”模型	(177)
3.3.2.2	Ellis 模型	(179)

3.3.2.3	Reiner-Philippoff 模型	(179)
3.3.2.4	Carreau模型	(180)
3.3.2.5	Meter模型	(181)
3.3.2.6	其它模型	(181)
3.3.3	零切粘度的确定	(182)
3.3.4	动态性质	(184)
3.4	分子量和结构对粘度的影响	(187)
3.4.1	粘度的分子量依赖性	(187)
3.4.1.1	特性粘度与零切粘度	(187)
3.4.1.2	表观粘度(非牛顿粘度)	(194)
3.4.2	分子量分布对粘度的影响	(196)
3.4.3	结构对粘度的影响	(205)
3.4.3.1	支化	(205)
3.4.3.2	其它结构因素	(210)
3.5	多组分高聚物体系的粘度	(211)
3.5.1	浓溶液	(211)
3.5.1.1	经验关系	(212)
3.5.1.2	零切粘度(牛顿粘度)	(230)
3.5.1.3	表观粘度(非牛顿粘度)	(238)
3.5.2	乳液	(244)
3.5.3	高聚物共混物	(249)
3.5.3.1	同系高聚物共混物	(249)
3.5.3.2	嵌段高聚物	(250)
3.5.3.3	高聚物(物理)共混物	(252)
3.5.4	悬浮液—填充高聚物	(264)
3.6	高聚物流动性质的主曲线描述	(271)
3.6.1	温度依赖性主曲线	(271)
3.6.2	两相高聚物体系的粘度—结构数据主曲线	(275)
参考文献		(276)

第四章 法向应力差

4.1 引言	(286)
4.2 非线性本构方程得到的法向应力关系	(288)
4.3 法向应力差的各种经验关系	(290)
4.3.1 法向应力差与剪切速率(应力)的关系	(290)
4.3.2 法向应力差的温度依赖性	(302)
4.3.3 法向应力差的浓度依赖性	(303)
4.3.4 分子量对法向应力差的影响	(307)
4.3.5 分子量分布与法向应力差	(308)
4.4 非牛顿粘度与法向应力差	(312)
4.5 挤出物胀大与法向应力差	(317)
4.6 出口压力与法向应力差	(325)
4.7 两相高聚物体系的法向应力差	(336)
4.7.1 填充高聚物体系	(336)
4.7.2 两相高聚物共混体	(342)
参考文献	(348)

第五章 拉伸流动与纤维纺丝

5.1 引言	(353)
5.2 拉伸流运动学	(354)
5.3 拉伸粘度	(357)
5.3.1 拉伸粘度的理论预示	(359)
5.3.2 影响拉伸粘度的因素	(260)
5.3.2.1 拉伸应力(拉伸速率)	(360)
5.3.2.2 温度	(368)
5.3.2.3 分子量及其分布	(371)
5.3.3 两相高聚物体系的拉伸粘度	(371)

5.3.3.1	填充高聚物体系	(371)
5.3.3.2	两相高聚物共混体系	(376)
5.4	纤维纺丝	(382)
5.4.1	牛顿流体的等温纺丝	(382)
5.4.2	幂律流体的等温纺丝	(388)
5.4.3	粘弹性流体的等温纺丝	(389)
5.4.3.1	小Weissenberg 数的结果	(392)
5.4.3.2	大Weissenberg 数的结果	(394)
5.4.3.3	数值结果与实验的比较	(395)
5.5	纺丝的不稳定性	(398)
5.5.1	熔体破裂	(398)
5.5.2	拉伸共振现象	(401)
	参考文献	(407)

第一章 流变学的基本概念 和基本原理

1.1 引言

术语“流变学”(英文为RHEOLOGY)是由美国物理学家宾汉(E.C.Bingham)于1929年杜撰出来的,其原始定义为“流变学是研究物质的形变和流动的科学”^[1]。尽管流变学一词作为一门学科的名称出现,只有半个世纪的历史,但流变学思想的起源却可追溯到17世纪的牛顿(I.Newton)和胡克(R.Hooke),乃至公元前16世纪的希伯来人和上古埃及人的时代。经过众多科学家和学者的不懈努力,时至今日,流变学已发展成为一门重要的学科。

流变学以一般力学的基本定律作基础,但其问题涉及物体各部分相互之间的相对运动。材料的性质则是流变学要研究的主要对象。所谓流变性就是指材料受到力或力系作用时将如何形变和流动的性质。换言之,材料的流变性决定着材料受到力或力系作用时,发生形变或流动的状态。

流变学在研究方法上有两种。一种是将材料当作连续介质处理,用连续介质力学的数学方法进行研究,成为流变学的一个分支,称为连续介质流变学。由于这种研究方法不考虑物质内部结构,因此又称为宏观流变学或唯象流变学。另

一种是从物质结构的观念出发，研究材料流变性与物质结构（包括化学结构、物理结构和形态结构）的关系，称为结构流变学，还可称为分子流变学或微观流变学。

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高聚物的流动和形变等现象密切相关，因而产生了高聚物流变学。高聚物流变学是现代流变学的主要分支之一，它的内容涉及高聚物流体和固体。高聚物流体包括高聚物溶液和熔体，前者又分为稀溶液和浓溶液。高聚物体系通常可以视为连续介质，这样就可以用连续介质力学处理高聚物流变学问题。

本章通过对连续介质的动力学和运动学描述，论述材料性质的基本概念和定量表征，同时对支配形变过程的参数之间最简单的关系进行分析。此外，本章还以相当的篇幅论述了材料的流变学分类及其有关的理论。

1.2 应力

1.2.1 应力张量

在质点力学中，研究两类质点间的相互作用：相接触质点间的作用和相隔一定距离的质点间的远程作用。在考察一个质点系时，必须正确地指定一个质点受所有其它质点影响的状态。按照类似的方法，在连续介质力学中必须考察物体的一部分与另一部分之间的相互作用。然而，由于一种连续介质是真实物质的数学抽象，对于真实物质，即使最小的体积也包含着数目极大的质点，因此用质点的概念来处理相互作用问题将是无效的，而需要一种新的描述方法。

考察在某一时刻，占据一空间域 V 的物质的连续系统 B （图1·1）。想象在 B 的内部有一个闭合曲面 S 。我们希望表示出 S 外面的物质与 S 内部的物质之间的相互作用。这种相互作用可分为两类：一类是由于诸如重力和电磁力这种远程作用类型的力所引起的，可以表示为单位质量的力，称之为体力；另一类是由于通过边界面 S 直接的作用所引起的，称面力（或接触力）。为了描述面力，在想象的面 S 上，考察一个面积为 ΔS 的微面元素。自 ΔS 上的一点作一个垂直于 ΔS 的单位向量 $\mathbf{n}$ ，其方向由 S 的内部指向外部。这样，我们就可以根据 $\mathbf{n}$ 的方向来区别 ΔS 的两侧。令这个法向量所指向的一侧为正面。考察位于正面部分的物质，这一部分对位于法线负侧的另一部分的作用力为 $\Delta \mathbf{F}$ 。力 $\Delta \mathbf{F}$ 与面元的位置、大小以及法线的方向有关。我们假定：当 $\Delta S \rightarrow 0$ 时，比值 $\Delta \mathbf{F} / \Delta S$ 趋于一个确定的极限 $d\mathbf{F} / dS$ ，并且作用在曲面 ΔS 上的力绕面积内任一点的力矩在极限状态下等于零。这个极限向量将写为

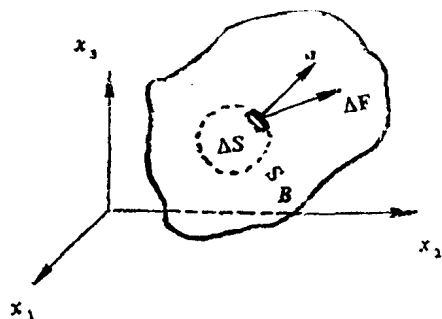


图1·1 应力向量的定义

$$\mathbf{t} = \frac{d\mathbf{F}}{dS} \quad (1.1)$$

我们称这个极限向量 $\mathbf{t}$ 为应力向量，或引力，即表示作用在面上的单位面积的力。

根据柯西应力原理^[2]，应力向量 $\mathbf{t}$ 是某一时刻 t ， S 面上点的空间位置 $\mathbf{x}$ 和该点面元取向 ($\mathbf{n}$) 的函数，即

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}(\mathbf{x}, t, \mathbf{n}) \quad (1.2)$$

利用牛顿第二定律可以证明，应力向量 $\mathbf{t}$ 与面元法向 $\mathbf{n}$ 之间的关系可以表示成一个线性变换

$$\mathbf{t}(\mathbf{x}, t, \mathbf{n}) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) \mathbf{n} \quad (1.3)$$

考察作用在面元 ΔA 上的应力向量 $\mathbf{t}$ 的情况 (图1.2)。面元 ΔA 的法向单位向量为 $\mathbf{n}$ ，面元向量力 $\Delta A \cdot \mathbf{n}$ 。面元 ΔA 在笛卡尔直角坐标系 $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ 中可分解为在三个互相垂直坐标面上的投影如图1.2所示的 $\Delta A_1, \Delta A_2, \Delta A_3$ 。

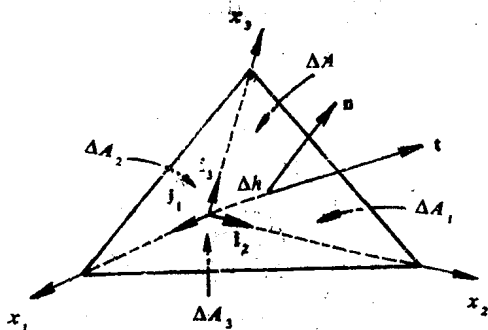


图1.2 四面体体积元上的动量平衡

因为

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{i}_1 + n_2 \mathbf{i}_2 + n_3 \mathbf{i}_3$$

则有

$$\Delta A \cdot \mathbf{n} = \Delta A_1 \mathbf{i}_1 + \Delta A_2 \mathbf{i}_2 + \Delta A_3 \mathbf{i}_3 \quad (1.4)$$

式中, n_1, n_2, n_3 为 $\mathbf{n}$ 在三个坐标方向的方向余弦。考虑体积为 ΔV 的整个四面体上的力平衡

$$\rho \Delta V \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \Delta V \cdot \mathbf{g} + \mathbf{t} \Delta A - \mathbf{t}^{(1)} \Delta A_1 - \mathbf{t}^{(2)} \Delta A_2 - \mathbf{t}^{(3)} \Delta A_3 \quad (1.5)$$

等式左边为惯性项, 右边第一项为重力, 其余为各面所受应力的各项, 方程两端同除以 ΔA , 有:

$$\rho \frac{\Delta h}{3} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \frac{\Delta h}{3} \mathbf{g} + \mathbf{t} - \mathbf{t}^{(1)} \frac{\Delta A_1}{\Delta A} - \mathbf{t}^{(2)} \frac{\Delta A_2}{\Delta A} - \mathbf{t}^{(3)} \frac{\Delta A_3}{\Delta A} \quad (1.6)$$

当四面体体积元 ΔV 趋于无穷小时, 其高度 Δh 趋于零, 则有

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}^{(1)} n_1 + \mathbf{t}^{(2)} n_2 + \mathbf{t}^{(3)} n_3 \quad (1.7)$$

由此说明在一个面元 ΔA 的应力, 可分解为在三个互相垂直坐标面上的应力。实际上, 为了揭示连续介质中某点所受的面力, 可以通过该点取无穷多个不同取向的面元, 但在三维欧几里德空间中, 只有三个是线性独立的。因此, 说明连续介质一点上的受力状态, 需要三个应力向量, $\mathbf{t}^{(1)}, \mathbf{t}^{(2)}, \mathbf{t}^{(3)}$ 。按照柯西应力原理, 这三个应力向量可以写成,

$$\begin{aligned} \mathbf{t}^{(1)} &= t_1^{(1)} \mathbf{i}_1 + t_2^{(1)} \mathbf{i}_2 + t_3^{(1)} \mathbf{i}_3 = t_j^{(1)} \mathbf{i}_j \\ \mathbf{t}^{(2)} &= t_1^{(2)} \mathbf{i}_1 + t_2^{(2)} \mathbf{i}_2 + t_3^{(2)} \mathbf{i}_3 = t_j^{(2)} \mathbf{i}_j \\ \mathbf{t}^{(3)} &= t_1^{(3)} \mathbf{i}_1 + t_2^{(3)} \mathbf{i}_2 + t_3^{(3)} \mathbf{i}_3 = t_j^{(3)} \mathbf{i}_j \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\text{若令 } t_j^{(i)} = \sigma_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.9)$$