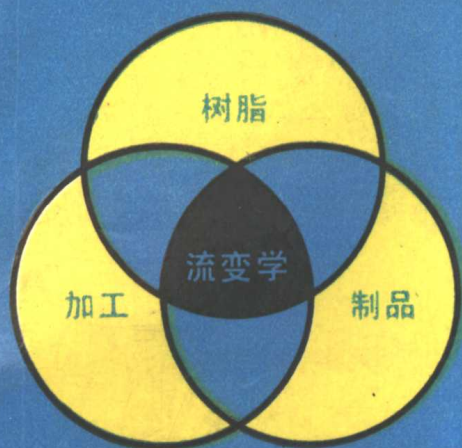


RHEOLOGY IN
PLASTICS PROCESSING



塑料加工流变学

林师沛 编著
成都科技大学出版社



塑料加工流变学

林师沛 编著

成都科技大学出版社

内 容 提 要

本书系统地叙述了聚合物熔体流变学原理及其在塑料加工过程中的应用。全书共七章。第一章至第三章为基础部分，主要介绍聚合物熔体的粘性流动、弹性及其流变测定法，守恒方程和本构方程，流体在简单几何形状流道中的流动。第四章至第七章为应用部分，主要介绍挤出、注塑、压延和吹塑等成型过程中的流动，并作了流变分析。系统讨论了挤出口模内的流动，提出有关设计方程。对模具的设计和塑料加工条件的确定，均有指导意义。

本书所用数学简明易懂，实用性强，可作塑料成型加工专业研究生教材；也可供从事塑料加工和高分子材料的工程技术人员、教师 and 大学生参考。

塑 料 加 工 流 变 学

林 师 沛 编 著

成都科技大学出版社出版、发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：10

1989年8月第1版

1989年8月第1次印刷

印数：1—1000

字数：243千字

ISBN7—5616—0327—4/TQ·37(课)

定价：2.43元

在 高 分 子 材 料 科 学 与 工 程 中，目 前 国 际 上 已 不 再 将 聚 合 物 加 工 视 为 独 立 于 聚 合 物 反 应 和 结 构 性 能 表 征 的 单 纯 的 物 理 成 型 过 程，而 是 把 它 看 作 是 控 制 聚 合 物 制 品 结 构 和 性 能 的 中 心 环 节。聚 合 物 制 品 性 能 不 仅 决 定 于 分 子 结 构 和 分 子 参 数，而 且 与 加 工 条 件 有 关。研 究 热 和 力 对 聚 合 物 流 体 流 动 和 变 形 的 影 响 是 聚 合 物 加 工 流 变 学 的 主 要 探 讨 内 容。随 着 现 代 计 算 技 术 的 发 展，现 在 已 有 可 能 根 据 聚 合 物 流 体 的 流 变 数 据 和 数 学 模 型 进 行 成 型 模 具 的 设 计，确 定 最 佳 加 工 工 艺 条 件 和 预 测 制 品 中 应 力 的 分 布。借 助 流 变 学 的 概 念 和 方 法，可 为 合 成 具 有 预 期 性 能 的 聚 合 物 提 供 理 论 依 据。高 分 子 化 学、高 分 子 物 理、高 分 子 材 料 力 学 和 传 热 学 等 是 高 分 子 材 料 科 学 的 理 论 基 础，研 究 聚 合 物 在 加 工 过 程 中 的 流 变 学，无 疑 对 发 展 聚 合 物 加 工 理 论，推 动 高 分 子 材 料 科 学 与 工 程 进 入 更 高 的 水 平。

60 年 代 初 期，林 师 沛 同 志 参 加 了 我 校 高 分 子 研 究 所 聚 合 物 加 工 流 变 学 的 实 验 室 建 设 和 研 究 工 作，积 累 了 丰 富 的 经 验。他 编 著 的《塑 料 加 工 流 变 学》一 书 的 特 点，在 于 能 联 系 流 变 学 理 论 和 聚 合 物 加 工 间 的 实 际，讲 述 了 聚 合 物 加 工 单 元 操 作 的 挤 出、注 塑、压 延 和 吹 塑 等 成 型 中 的 流 动，并 结 合 实 例 进 行 计 算 分 析。此 书 可 供 从 事 聚 合 物 加 工 和 研 究 的 工 程 技 术 人 员、大 专 院 校 师 生 参 阅。

徐 僖

1989 年 元 月 成 都

前 言

从事塑料加工不仅要有实践经验，而且还必须有理论作指导，才能适应塑料加工技术的发展。特别是现代计算技术在塑料加工中的应用，塑料加工流变学知识更显得有着重要的作用。

本书着重讨论流变学在塑料加工中的应用，诸如评价塑料的可加工性和混合质量，分析成型过程和指导模具设计等，从而可提高塑料制品的质量和生产效率。

本书共分七章。第一章至第三章为基础部分，介绍聚合物熔体的粘性流动、弹性效应、流变测定法、守恒方程及本构方程，以及流体在简单几何形状流道中的流动。第四章至第七章为应用部分，介绍挤出、注塑、压延和吹塑等成型过程中的流动，系统地讨论挤出口模内的流动及有关设计方程。另外，还讨论挤出机、双辊机和密炼机的混合特性。

作者自1983年以来，为我校塑料成型加工专业研究生讲授“塑料加工流变学”。在此基础上，经过作者充实、整理而成本书。这些内容也曾为进修教师、中国石化总公司塑料加工培训班的学员和高分子材料专业研究生作过系统讲授。部分内容曾在《四川塑料》杂志上发表。

在本书即将出版之际，首先感谢徐僊教授在60年代初，倡导流变学在聚合物成型加工中应用时，将我引进了这一研究领域，使我能够在徐先生主持研究并得到国家科委（1963—1972）和国家自然科学基金委（1987—1991）支持和资助的有关流变学研究课题中工作、学习和提高，徐先生又在百忙中为本书写序。感谢张承琦教授在我第一次讲授此课时，听完所讲内容，并提出宝贵的意见。还应感谢流变学与塑料加工研究组的各位同事，在我编写本书过程中所给予的支持和鼓励。

尽管本书曾油印试用，经多次修改，但限于作者水平，或许尚有错误和不妥之处，欢迎读者批评指正。

作 者

于成都科技大学高分子研究所

目 录

绪 论	(1)
第一章 聚合物熔体的基本流变性能	(2)
第一节 粘性剪切流动	(2)
非牛顿流体 聚合物熔体 流动行为的定量表征	
第二节 影响粘性剪切流动的因素	(3)
剪切速度、温度和静压力的影响 分子参数和结构的影响 添加剂的影响	
第三节 剪切流动中的弹性效应	(11)
离模膨胀 熔体破碎	
第四节 拉伸流动	(15)
单轴拉伸流动特性 拉伸共振	
第五节 流变测定法	(18)
毛细管流变仪 锥板流变仪 转矩流变仪 其它流变仪	
流变仪的比较和选择	
第二章 聚合物熔体的流动基础	(28)
第一节 应力及应力张量	(28)
应力张量的概念 应力张量的性质 应力张量的特殊类型	
第二节 守恒方程	(33)
连续性方程 动量方程 能量方程	
第三节 流体的运动和变形	(40)
速度梯度 变形速率张量	
第四节 本构方程	(43)
牛顿流体的本构方程 广义牛顿流体 (GNF) 的本构方程 线性粘	
弹流体的本构方程 非线性粘弹流体的本构方程 本构方程的选择	
第五节 初始条件、边界条件和简化假设	(57)
第三章 简单模型流动	(59)
第一节 拖曳流动	(59)
平行板拖曳流动 沿矩形槽拖曳流动 圆环空间的拖曳流动	
环形管中的轴向拖曳流动	
第二节 压力流动	(62)
圆管中的压力流动 (管流) 平行板间的压力流动 矩形流道中的	
压力流动 环形导管中的轴向压力流动 异形截面流道中的压力流动	
第三节 压力、拖曳组合流动	(66)
平行板间的组合流动 圆环形管中的组合流动	

第四节	分层多相流动	(68)
	双层平膜共挤出 三层平膜共挤出 界面的不稳定性	
第四章	挤出机内的流动	(74)
第一节	单螺杆挤出机内的熔体流动	(74)
	牛顿流体的解 非牛顿流体的解	
第二节	单螺杆挤出机内的固体输送	(79)
	固体输送速率方程 讨论	
第三节	单螺杆挤出机内的熔化	(83)
	熔化机理 Tadmor 熔化模型 熔化模型的修正和固体床的崩溃	
第四节	单螺杆挤出机内的混合	(91)
	分配混合 分散混合	
第五章	挤出口模内的流动	(96)
第一节	圆孔口模内的流动	(97)
第二节	扁平口模内的流动	(99)
	直支管式口模 鱼尾形口模 衣架式口模	
第三节	环形口模内的流动	(106)
	支架式口模 直角式口模 螺旋芯模式口模 储料缸式口模	
第四节	异形口模内的流动	(111)
	速度分布与离模膨胀 定型段长度 分配腔和引料流道	
第六章	注塑过程中的流动	(117)
第一节	聚合物在注射装置中的熔化	(117)
	熔化特点 熔体质量	
第二节	注射喷嘴中的熔体流动	(119)
	粘性发热 粘度的压力依赖性	
第三节	浇注系统中的流动	(121)
	主流道 分流道 浇口	
第四节	充模流动	(127)
	螺旋形模腔中的流动 充模的简化分析 充模的模拟	
第五节	压实和冷却阶段	(133)
	压实阶段 冷却阶段	
第七章	压延、吹塑及其它流动	(135)
第一节	压延机辊间的流动	(135)
	润滑近似法 有限元法	
第二节	吹塑中的流动	(142)
	型坯的形成 型坯的吹胀 截坯口的设计	
第三节	吹模的自由表面流动	(145)
第四节	热成型片材的自由吹胀	(149)
第五节	密炼机内的流动	(151)

绪 论

流变学是研究物质流动和变形的科学。所谓变形是指施加适当的力系于物质上而使其形状或大小发生变化。当变形的程度随时间而连续变化时就称为流动。

性质介于简单虎克固体和牛顿流体之间的材料具有很大的实际意义。这类材料的特性不能用经典的弹性力学和粘性理论来表征。在1928年美国化学学会所组织的“塑性讨论会”上，由于宾汉的倡议，成立了“流变学会”，并创刊了“流变学杂志”。这样，就把涉及到的学科分支，如应用数学、力学、物理学、化学、地质学、工程学及其它学科，通过材料的变形和流动这一根本问题作为共同纽带而结合在一起了。随着工业发展和技术进步又促进了这一新的科学的综合与发展，而形成各个边缘领域科学的流变学，如聚物流变学，生物流变学，土壤流变学等等。

聚物流变学是适应高分子材料的发展需要而逐渐形成的，在聚合物的合成阶段，流变学与化学结合在一起；而后继的所有阶段中，则与聚合物加工和应用相结合。在高分子材料中塑料约占75%，而塑料加工方法却有30多种，但大多数加工方法都以熔体加工为基础的。即是说，先将固态塑料加热、熔化、混合、输送、赋形，再经固化而得到有用的制品。材料所经受的加热和变形历程，将影响微观结构，因而影响制品的最终性能，如下图所示：

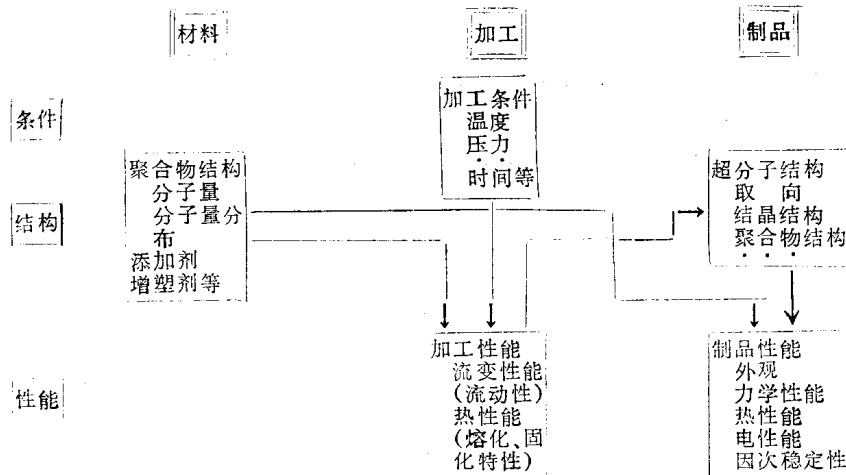


图0-1 塑料加工中的各种关系

可见，塑料的流变特性在塑料加工中起着决定性的作用。如果不弄清塑料熔体的流动和变形，就不容易对所用聚合物和添加剂、配方设计以及设备结构提出恰当的要求，从而也不能迅速提高制品质量和改进工艺。

塑料加工流变学就是适应塑料加工发展的需要而提出的，它的主要任务，是以塑料(或聚合物)流体(主要是熔体)作为研究对象，应用流变学的基本原理，分析和处理塑料加工过程中的工艺和工程问题，从而提高塑料制品的质量和生产效率。

第一章 聚合物熔体的基本流变性能

绝大多数的塑料加工,都是以粒状或粉状聚合物或塑料为原料的。而在加工过程中所用的原料几乎都要经过熔化,并且以熔体的变形来完成加工的。因此,首先应弄清塑料熔体的流动和变形,才能进一步掌握塑料的配制、加工工艺及设备的特性,大家知道,聚合物是塑料的主要成分,所以它决定了塑料熔体的基本性能。以下着重讨论聚合物熔体的剪切流动和拉伸流动。

第一节 粘性剪切流动

如果材料变形过程中所加的机械能,完全不可逆地被消耗而变成热。即通过粘性能量耗散完全转变成热,此种变形过程称为纯粘性流动。聚合物稀溶液的流动,大多近似于纯粘性流动。如果所加应力的变化速率不很快,即有接近平衡的机会,聚合物浓溶液和熔体的流动,也常以纯粘性流动描述之。

一、非牛顿流体

流体内部抵抗流动的阻力称为粘度,以对流体的剪切应力与剪切速率之比表示。牛顿粘性定律指出,在简单剪切流动中,流体两层间的剪切应力(τ)可以表示为

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} = \mu \dot{\gamma} \quad (1.1.1)$$

式中, dv/dy 为剪切(变形)速率($\dot{\gamma}$), μ 为比例常数,即粘度。凡是符合牛顿粘性定律的流体称为牛顿流体,如气体、水和甲苯等低分子流体。

尚有许多流体不符合牛顿粘性定律的称为非牛顿流体。但习惯上仍保持用“粘度”(严格地应为非牛顿粘度,以 η 表示)一词以表示这类流体的特征。非牛顿流体可分为三类:(i)和应力史无关的非牛顿流体称为广义牛顿流体;(ii)应力不仅同变形速率而且同时时间有关的非牛顿流体,称为有时效的非牛顿流体;(iii)兼有粘性效应和弹性效应的流体,称为粘弹流体。

在广义流体中,粘度随剪切速率(或应力)的增大而降低的流体称为假塑性流体,如大多数聚合物的熔体;粘度随剪切速率增大而增加的流体称为膨胀性流体,如玉米面糊;当剪切应力低于屈服应力 τ_y 时流体静止并有一定刚度,但当剪切应力超过 τ_y 时流体就流动,这种流体称为宾汉塑性流体,如自然界中含有

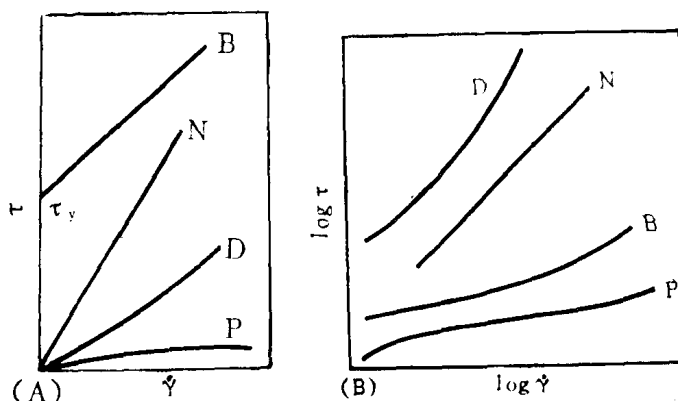


图1.1.1 广义牛顿流体流动曲线

N—牛顿流体; P—假塑性流体; D—膨胀性流体; B—宾汉塑性流体

细砂的悬浮液、石油钻井的泥浆等（见图1.1.1）

在有时效的非牛顿流体中，粘度随剪切应力的持续时间而下降的流体称为触变流体。如涂料、油墨；与此相反，粘度随时间而增加的流体称为震凝流体（见图1.1.2），这种流体很少，工业价值不大。

二、聚合物熔体

实际上表征流体特征的流动曲线，并不象上述的单一，而在不同条件下，可能分别出现几种类型的流动行为。聚合物熔体和溶液的流动性能也是如此，在对数坐标上绘制出流动曲线，如图1.1.3所示。

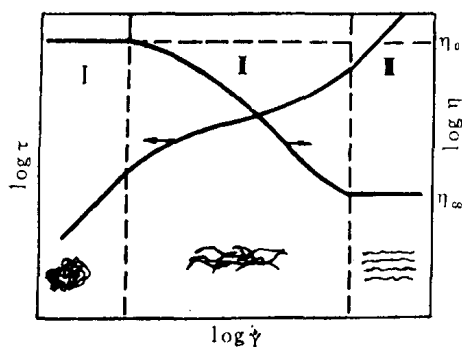


图1.1.3 聚合物流体的流动性能

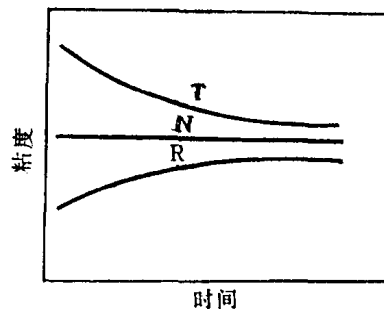


图1.1.2 有时效的非牛顿流体曲线
T—触变流体；R—震凝流体；N—牛顿流体

标上绘制出流动曲线，如图1.1.3所示。

从图1.1.3可以看出，流动曲线可分成三部分：
(i) 在低剪切速率（或应力）下，聚合物流体显示出牛顿流动，它的粘度等于零剪切粘度（ η_0 ）；
(ii) 在中等剪切速率下则显示出假塑性流体的行为；
(iii) 在极高的剪切速率下，聚合物流体则又显示牛顿流动，其粘度为 η_∞ ，实际上这一区域不能出现。

三、流动行为的定量表示

为了控制非牛顿流动，需要有联系剪切应力与剪切速率的数学表达式。从经验和理论两方面提出了非牛顿流动的各种数学模型，将在下章详细讨论。现只介绍 Ostwald 和 Waele 根据经验提出的纯粘性非牛顿流动的最常用的工程模型，即幂律方程：

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1.1.2)$$

这是两参数模型，式中K为稠度，n为流动指数，在一定温度下两者为常数。

在 $\log \tau$ 对 $\log \dot{\gamma}$ 坐标上，幂律流体可用斜率为n的直线表示。对于聚合物熔体，在剪切速率为1—2个数量级范围内，流动曲线才是直线。当剪切速率范围更宽时则直线有些弯曲。

从图1.1.1B还可看出，当 $n=1$ 时，则幂律方程简化成牛顿粘性定律，此时 $K=\mu$ ；当 $n<1$ 时，流体为假塑性；当 $n>1$ 时，流体为膨胀性。另外，根据粘度定义，则有

$$\eta \equiv \tau / \dot{\gamma} = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.1.3)$$

第二节 影响粘性剪切流动的因素

虽然大多数聚合物熔体属于假塑性流体，但受各种因素的影响时，其粘度的变化是复杂的。因此聚合物熔体粘度与控制粘度的独立变量之间的函数关系如下：

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, T, P, M, \dots) \quad (1.2.1)$$

式中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率，为剪切应力的函数 $\dot{\gamma}=f(\tau)$ ； T 为温度； P 为静压力，它本身是体积的函数； M 为聚合物的分子参数，如分子量、分子量分布、支化度和形态；省略号包括添加剂如增添加剂、润滑剂、填料等。显然，这样的方程是不现实的。因此，必须在假定其它变量不变的情况下，分别讨论每个主要变量。

一、剪切速率、温度和静压力的影响

聚合物熔体的一个显著特征是具有非牛顿行为，因其粘度随剪切速率的增加而减少（图1.2.1）。这种粘度下降的趋势，延续到剪切速率改变好多个数量级，而且高剪切速率下的粘度，可比低剪切速率下的粘度小几个数量级。这种非牛顿行为，在塑料加工中有很重要的实际意义。粘度降低使熔融聚合物容易通过浇口而充满模腔，同时还可使运转大型注塑机所需能量降低。

从图1.2.1可见，不同聚合物，剪切速率对其粘度的影响也是有差别的。例如，在低剪切速率下聚苯乙烯的粘度比聚砒大；可是，在高剪切速率下聚苯乙烯的粘度比聚砒小。

众所周知，提高温度，则使热塑性塑料的粘度降低。但不同塑料粘度变化的程度是有差异的（图1.2.2）。对于聚氯乙烯，高、低密度聚乙烯，聚丙烯，共聚甲醛等塑料，提高温度引起熔体粘度下降的程度较小。但对于聚砒，聚碳酸酯，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯和聚酰胺-66来说，随着熔体温度的提高，则会使熔体粘度有颇大的下降。

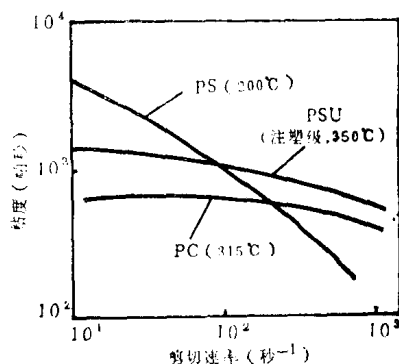


图1.2.1 聚合物熔体粘度与剪切速率的关系

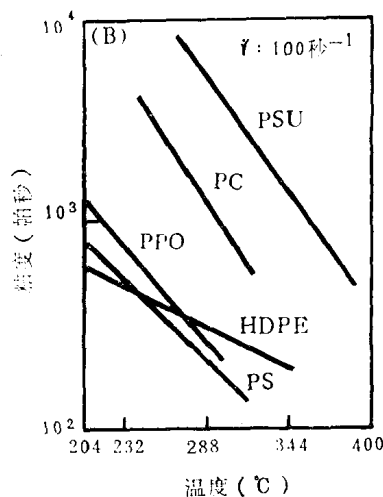
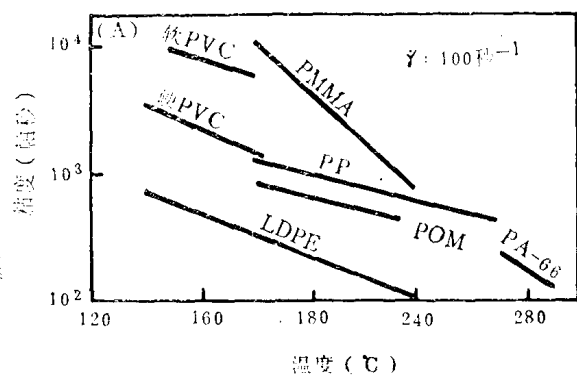


图1.2.2 温度对聚合物熔体粘度的影响

对于给定聚合物来说，它的非牛顿粘度是剪切状态（用 $\dot{\gamma}$ 或 τ 表征）的函数，也是温度的函数，可用以下函数方程表示：

$$\eta = \eta(\tau, T) \quad (1.2.2)$$

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, T) \quad (1.2.3)$$

因此, 在研究粘度随温度变化时, 既可在恒定的剪切应力下, 也可在恒定的剪切速率下进行, 一般来说, $(\partial\eta/\partial T)_\tau$ 不等于 $(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}$ 。现证明如下。

粘度作为剪切应力和温度函数〔方程(1.2.2)〕的全微分为

$$d\eta = (\partial\eta/\partial T)_\tau dT + (\partial\eta/\partial\tau)_T d\tau \quad (1.2.4)$$

在恒定的剪切速率下发生的过程, 方程(1.2.4)可写成

$$(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}} = (\partial\eta/\partial\tau)_T (\partial\tau/\partial T)_{\dot{\gamma}} + (\partial\eta/\partial\tau)_\tau \quad (1.2.5)$$

经整理得:

$$\frac{(\partial\eta/\partial T)_\tau}{(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \left(\frac{\partial\tau}{\partial\eta}\right)_{\dot{\gamma}} \quad (1.2.6)$$

在恒定剪切速率下, 将方程(1.1.3)对 η 的微分为:

$$\left(\frac{\partial\tau}{\partial\eta}\right)_{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma} \quad (1.2.7)$$

于是

$$\frac{(\partial\eta/\partial T)_\tau}{(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \quad (1.2.8)$$

根据假塑性流体的定义, 其粘度随剪切应力的增大而降低, 因之 $(\partial\eta/\partial\tau)_\tau$ 为负, 方程(1.2.8)的右侧值必须大于1, 所以 $\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\tau > \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}}$ 。

假设粘度对温度的依赖性可用Arrhenius方程形式的方程表示, 则有

$$\eta = A \exp(E_\tau/RT) \text{ 和 } \eta = A \exp(E_{\dot{\gamma}}/RT) \quad (1.2.9)$$

对T求偏导数, 得

$$(\partial\eta/\partial T)_\tau = \frac{-\eta E_\tau}{RT^2} \text{ 和 } (\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}} = -\frac{\eta E_{\dot{\gamma}}}{RT^2} \quad (1.2.10)$$

代入方程(1.2.8)得

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot{\gamma}}} = 1 - \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \quad (1.2.11)$$

上式说明, 当 $\dot{\gamma}$ 趋近零时, E_τ 就等于 $E_{\dot{\gamma}}$, 这是对所有流体均适用的一般结果。对于牛顿流体, 在所有条件下由于 $(\partial\eta/\partial\tau)_\tau$ 为零, E_τ 等于 $E_{\dot{\gamma}}$; 对于服从幂律的流体, E_τ 和 $E_{\dot{\gamma}}$ 不是独立的量, 而有以下关系:

$$E_\tau = \left(\frac{1}{n}\right) E_{\dot{\gamma}} \quad (1.2.12)$$

实验表明, 活化能(E)也取决于剪切应力和剪切速率。如果E是在恒定的剪切速率下求得的, 则活化能一般是随剪切速率的增加而减少; 如果E是在恒定的剪切应力下求得的, 则其值基本上是一个和所选择的剪切应力无关的常数。将方程(1.2.9)取对数则有

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E_\tau}{RT} \quad (1.2.13)$$

以 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 作图, 一般在50—60℃温度范围内可得到一直线。由直线的斜率可求出活化能

(E_v)。聚合物在不同温度的粘度与剪切应力关系曲线(图1.2.3), 可以通过粘度垂直移动而迭加到某一参考温度(T_0)的曲线上, 组成一条总曲线, 其垂直移动因子(α_r)为

$$\alpha_r = \eta(T)/\eta(T_0) = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (1.2.14)$$

其中 $\eta(T)$ 和 $\eta(T_0)$ 分别为同一剪切应力所对应的粘度。通过 $\log \alpha_r$ 对 $1/T$ 作图也可求出活化能。如果用移动因子表示粘度对温度和剪切速率的依赖关系, 则有

$$\begin{aligned} \log \eta = & \log \alpha_r + A_0 + A_1 \log \alpha_r \dot{\gamma} + A_2 (\log \alpha_r \dot{\gamma})^2 \\ & + A_3 (\log \alpha_r \dot{\gamma})^3 + A_4 (\log \alpha_r \dot{\gamma})^4 \dots \dots \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

式中常数 A_i 是根据实测数据回归得到的。

另外, 活化能也与聚合物的结构有关。假定组成单体单元的每个基团, 对活化能都有一指定的贡献值, 采用把所有基团的贡献值进行加和的方法, 可以估算出活化能。因此活化能(E)可表示为:

$$E = \left(\frac{\sum x_i}{M_0} \right)^3 \quad (1.2.16)$$

式中 M_0 是单体单元的分子量, x_i 是基团 i 所提供活化能的经验值。范克雷维伦在他的专著《聚合物的性质》中给出了 x_i 的数值表。

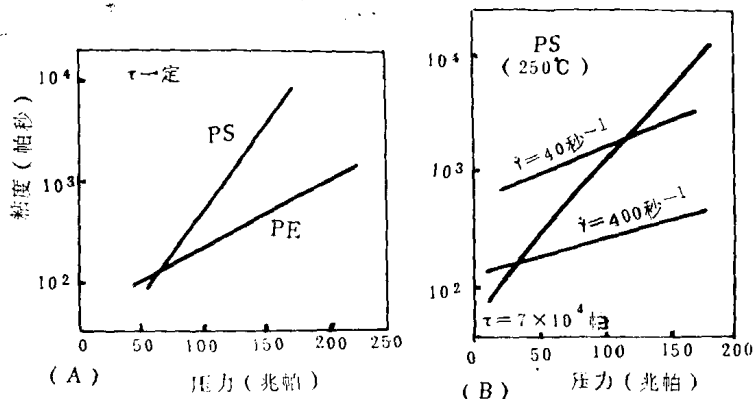


图1.2.4 压力对聚合物熔体粘度的影响

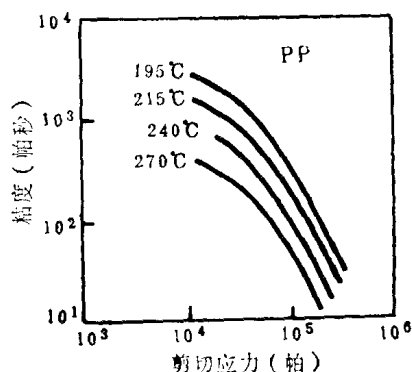


图1.2.3 在不同温度下聚丙烯的粘度与剪切应力的关系

提高压力, 则可导致大分子相互接近和聚合物熔体粘度的增加。例如, 从图1.2.4A可见, 在剪切应力恒定下, 压力从56兆帕变至182兆帕时, 聚乙烯的熔体粘度可变化5.7倍, 而聚苯乙烯则达135倍。这是由于聚苯乙烯分子含有大的侧基苯环, 这种基团妨碍分子链的紧密敛集, 并使分子链间具有自由空间。因此分子链可被压紧, 聚合物的粘度可在宽广范围内改变。

从图1.2.4B可见, 在恒定剪切速率下, 随着压力的增加, 聚苯乙烯粘度上升的程度则小得多。实验还表明, 在恒定压力降下, 增加静压力会降低聚合物熔体的流动速度, 但是其降低的程度比增加压力降时, 流动速度提高的程度小得多。

在处理熔体流动的工程问题时, 时常会遇到粘度的压力效应和温度效应的迭加在一起的

情况。此时首先把粘度看成是温度的函数，然后再把它看成是压力的函数，这样就可等在粘度条件下，得到一个换算因子 $-(\Delta T/\Delta P)_\eta$ ，即可确定出与产生同样熔体粘度所施加的压力增量相当的温降。一般聚合物熔体的换算因子约为 $3\sim 9\times 10^{-7}^\circ\text{C}/\text{牛}\cdot\text{米}^{-2}$ 。

表1.2.1 几种聚合物的换算因子

聚 合 物	$-(\Delta T/\Delta P)_\eta \cdot 10^7$	聚 合 物	$-(\Delta T/\Delta P)_\eta \cdot 10^7$
聚氯乙烯	3.1	共聚甲醛	5.1
聚酰胺-66	3.2	低密度聚乙烯	5.3
聚甲基丙烯酸甲酯	3.3	聚有机硅氧烷	6.7
聚苯乙烯	4.0	聚醚砜	6.7
高密度聚乙烯	4.2	聚丙烯	8.6

现以 220°C 和 $10^8\text{牛}\cdot\text{米}^{-2}$ 压力(1000大气压)下的低密度聚乙烯为例加以说明。由表1.2.1查出换算因子为 $5.3\times 10^{-7}^\circ\text{C}/\text{牛}\cdot\text{米}^{-2}$ ，因此要在一个大气压力下保持其粘度不变，温度就必须降低 $5.3\times 10^{-7}\times 10^8=53^\circ\text{C}$ 。换言之，熔体 220°C 、 $10^8\text{牛}\cdot\text{米}^{-2}$ 时的流动行为与一个大气、 167°C 时的相同。挤出加工中的加工压力要比注塑小一个数量或更小些，其效应也将小一个数量级或更小些，因此这至多不过相当于10度的有效温度降低，然而对粘度/温度梯度大的聚合物来说，就这几度温降已能起很大作用。

二、分子参数和结构的影响

聚合物熔体的粘度，受聚合物分子参数(分子量、分子分布和支化度)的影响，也受聚合物的结构的影响。

分子量对聚合物熔体粘度的影响是很大的。在临界分子量以下，零剪切粘度(η_0)与重均分子量(M_w)成线性关系。在临界分子量以上时， η_0 与 $M_w^{3.5}$ 成正比例。在相同化学组成和分子量分布的情况下，聚合物分子量对流动性的影响如图1.2.5所示。

从图可见，分子量越大，粘度越大，流动性降低；随着分子量的减小，偏离牛顿区的位置(用箭头示出)逐渐移至更高剪切速率处。此外， η_0 也随分子量而减小。工业上用熔体指数仪测定的熔体指数(MFI或MI)，可以粗略表征分子量大小，但不能指导聚合物加工，这种熔体指数是低剪切速率下测定的，其粘度比 η_0 低。

在加工中往往遇到这样问题：熔体指数相同的高密度聚乙烯在流动性上却有颇大的差异？这又是什么原因？大家知道，聚合物是不同分子量的同系聚合物的混合物，这种分子量的多分散性(分子量分布)是聚合物的基本特征之一。聚合物所表现的性质(包括熔体粘度)是其不同分子量的分子对这种性质贡献的总和。图1.2.6示出了重均分子量相同的线形聚合物的分子量分布对流动性的影响。

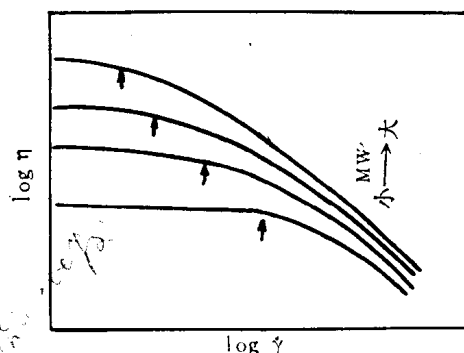


图1.2.5 分子量对聚合物熔体粘度的影响

从图1.2.6可见,分子量分布宽的聚合物在较低的剪切速率下,就偏离牛顿区(箭头所示),随着剪切速率的增大,偏离牛顿流动也越大(剪切敏感性大)。也就是说,分子量分布宽的聚合物粘度较低,容易加工,产量高。但是,聚合物的力学性能会改变。如拉伸强度下降,伸长率增大。此外,利用分子量分布不同的聚合物在剪切敏感性上的差异,可以用流动比来估测线形聚合物的分子量分布。

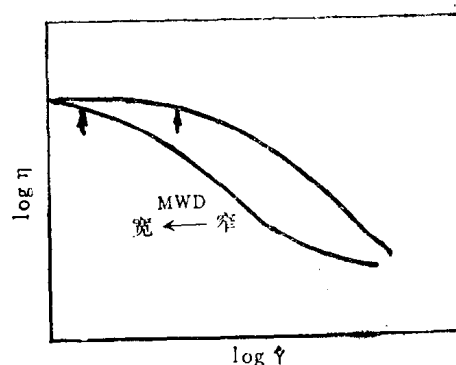


图1.2.6 分子量分布对聚合物熔体粘度的影响

从图1.2.7可见,熔体指数相近的两种聚乙

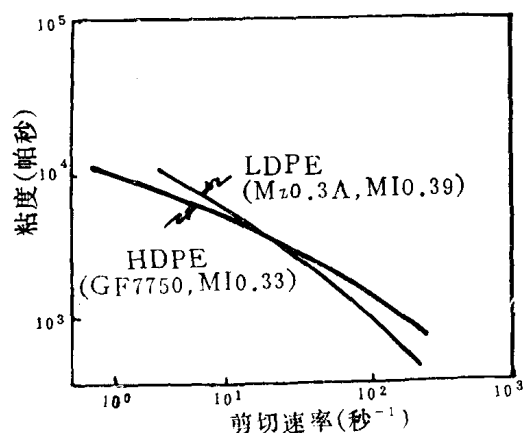


图1.2.7 高、低密度聚乙烯的粘度与剪切速率的关系

烯在流动性上也有颇大的差异:在较高剪切速率下,低密度聚乙烯的粘度比高密度聚乙烯低,大家知道,高密度聚乙烯是线形聚合物,而低密度聚乙烯是支化聚合物。按照Buche理论,支化聚合物分子的粘度比相同分子量的线形分子的粘度要小些。这种粘度减小主要是由于支化分子的无规运动在熔体中所弥漫的容积较相同分子量的线形分子的为小所引起的。也就是说,长链支化对 $\eta-\dot{\gamma}$ 曲线的影响和分子量分布变宽的影响是一样的。但是如果支链很长以致支链本身就能产生缠结,会使流动复杂化,粘度可高可低。

从图1.2.1和1.2.2可以看出,聚合物链的结

构不同,它的熔体粘度也是不同的。如果聚合物在加工中发生降解,会使粘度降低。如果发生交联,则会使聚合物的熔体粘度升高。在同种聚合物中由于形态的变化,也可能引起流变性能变化。例如,硬聚氯乙烯复合物用毛细管流变仪测得的定剪切应力下的粘流活化能(E_v)有两个值:低温区为113千焦/克分子;高温区为50千焦/克分子。在用转矩流变仪测得硬聚氯乙烯复合物在不同温度下有三个峰值(图1.2.8)。为了说明上述现象,需对聚氯乙烯的形态及其在加热和剪切力作用下的变化有一个基本了解。

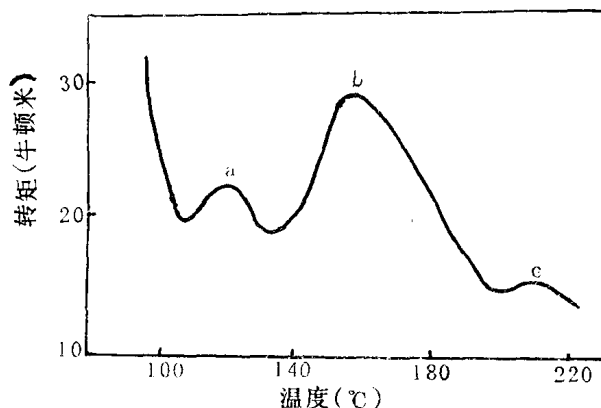


图1.2.8 聚氯乙烯的转矩曲线

关于悬浮法聚氯乙烯的形态层次比较杂,所用术语也不同统一,但以粒子直径的尺寸来分,则可得到统一。Faulkner把平均粒径约为100 μm 的肉眼可见的粉粒称为三级粒子(Stage III particale),其中直径约1 μm 的粒子称为二级粒子(Stage II particle),100 $\text{\AA}$ 的粒子则称为一级粒子(stage I particle)。Geil总结了关于PVC形态术语的讨论,在他

发表的论文中将PVC形态分为颗粒（平均粒径 $130\mu\text{m}$ ）、亚颗粒（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）、附聚体（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、初级粒子（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、区域结构（ $0.2\mu\text{m}$ ）和微区结构（约 $200\text{\AA}$ ）等。其模型如图1.2.9所示。在最小的粒子中约含结晶体10%，另外，对于悬浮和本体法聚氯乙烯，颗粒的外表还有皮膜包覆。

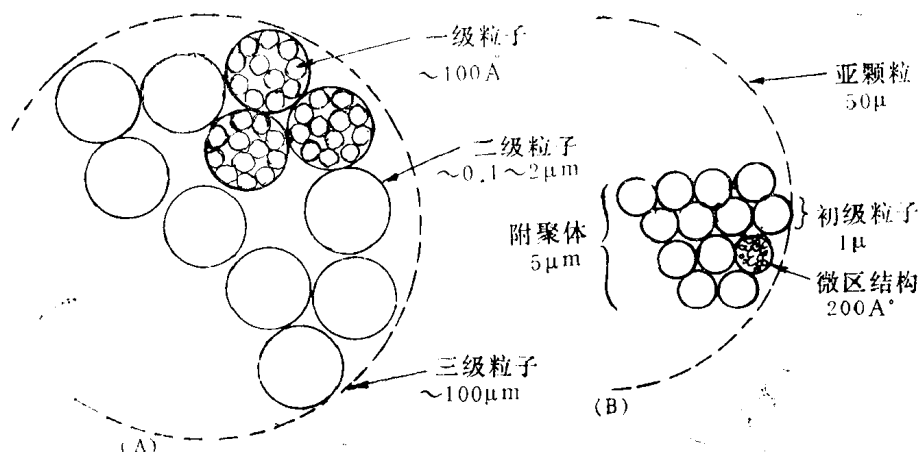


图1.2.9 PVC颗粒的形态模型
(A) Faulkner; (B) Geil

PVC在加工过程中，它的颗粒受到热和剪切力的作用而崩解成初级粒子，此时粒子被压实，但边界尚存；当进一步受到强大的剪切力和热作用时，初级粒被粉碎，晶体熔化，边界消失，形成分子网络。这一过程称为PVC的凝胶化或熔融。图1.2.8中的a点是颗粒崩解过程中，未崩解的颗粒与新生的初级粒子及其附聚体之间的比例，要经过堆砌密度的最大值，这在转矩流变仪上显示第一个峰值，温度一般为 $110-130^{\circ}\text{C}$ 。当初级粒子进一步被粉碎，则出现第二个峰值（b点），温度一般为 $150-170^{\circ}\text{C}$ 。当温度进一步升高（ $190-210^{\circ}\text{C}$ ），初级粒子已经消失，形成分子网络，出现第三个峰值（c点），此时PVC已开始或临近交联了，其力学强度并不好。由于温度对PVC形态有很大影响，在流动行为上就显示不同：在低温区主要是粒子流动，而高温区则为分子网络流动。因此，其粘流活化能也不同。为使PVC制品（如硬管）具有足够的力学强度和耐溶剂（如丙酮）能力，粒子的边界必须消失，初级粒子至少要部分被粉碎，即使PVC复合物具有适当的凝胶化（或熔融）程度。根据温度对PVC流动性的影响，可用零长毛细管在恒定剪切速率（或应力）下测出应力（或流率），则可根据凝胶化度参考曲线计算凝胶化度，并用以控制产品的质量。

三、添加剂的影响

在塑料中的添加剂是指分散在聚合物中以改进加工性能、提高制品性能的那些物质。这里只讨论对流动性影响显著的物质，如增塑剂、润滑剂和填料等。

在聚氯乙烯中加入增塑剂会降低塑料的熔体粘度。但是增塑剂的类型和用量不同，粘度变化亦有差异（图1.2.10），要粗略估计远高于 T_g 的某一温度下的聚合物溶液粘度时，可

用下述“混合法则”计算：

$$\log \eta = \Phi_p \log \eta_p + \Phi_L \log \eta_L$$

式中 η_p 和 η_L 分别是纯聚合物和纯液体的粘度， Φ_p 和 Φ_L 分别是其体积分数。要定量地确定在不同温度和剪切速率下增塑剂类型和用量对PVC复合物粘度的影响，需要用毛细管流变仪进行测定。

在硬聚氯乙烯中常加入少量润滑剂，可提高加工的总速率或者改进表面质量。因此，润滑剂在硬聚氯乙烯加工中有着重要的作用。如果在PVC复合物中加入内润滑剂(如硬脂酸)，不仅使熔体的粘度降低，而且可控制加工中所产生的摩擦热，使PVC不致降解。如果在PVC复合物加入少量外润滑剂(如聚乙烯蜡)，在PVC复合物与加工设备表面之间，可能形成一层“弱边界层”，则具有一定强度的熔体，容易与设备表面剥离，这样PVC不致因粘附在设备表面上的时间过长而分解。但是，润滑剂品种不仅很多，往往还是复合的。如何选用润滑剂的类型和考虑用量呢？首先应了解润滑剂的结构、性能和作用机理；分析具体制品和工艺要求，拟订配方；然后通过实验，观察其效果。测试和评价润滑剂的方法，一般有以下几种：(i)在双辊机上直接观测润滑剂，对树脂辊程度和塑炼的影响；(ii)用转矩流变仪测定润滑剂熔化特性的影响；(iii)用毛细管流变仪测定润滑剂对流动性的影响。通过试验使产品中的内、外润滑剂有一个合理匹配，在产量和质量上取得好效果。图1.2.11是不同润滑剂对PVC复合物流动性的影响。从图可见，不加润滑剂的PVC复合物粘度很高，很难加工；

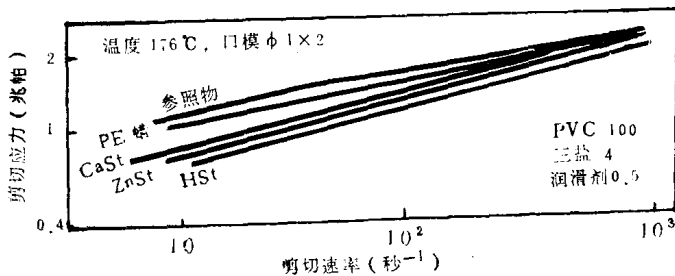


图1.2.11 润滑剂对PVC复合物流动性的影响

当加入0.5phr硬脂酸后，则使熔体粘度大大降低而容易加工；另外，聚乙烯蜡则显示外润滑剂的作用。

丙烯酸酯类共聚物加工助剂（ACR），由于分子量高、与PVC相容好，加入少量（1—5phr）就能改进硬PVC的加工性能，特别是在促进PVC凝胶化上显著，因而缩短了塑炼时间。另外，ACR能提高熔体强度，改进挤出物的外观。它与增塑剂不同，不会导致玻璃化温度降低。

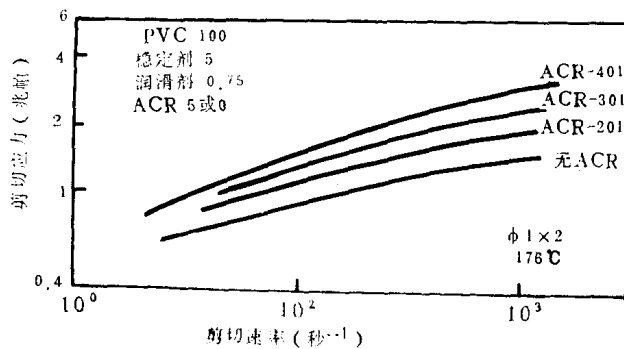


图1.2.12 ACR对PVC复合物流动性的影响