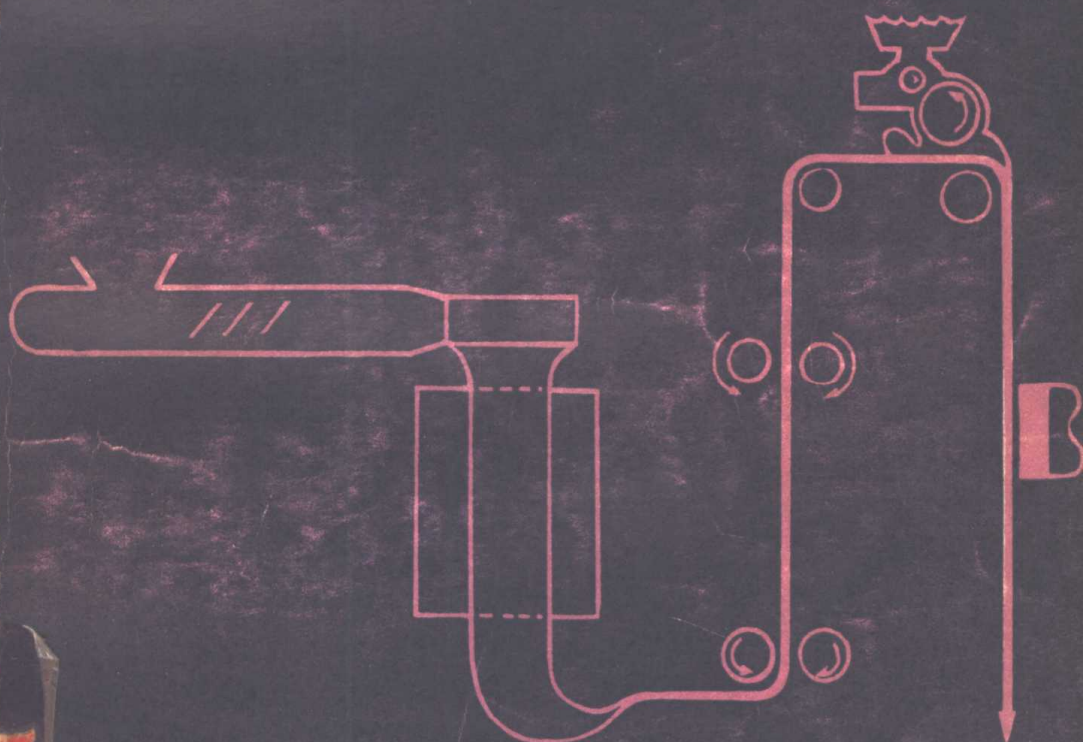


[美] S. 米德尔曼 著

聚合物加工基础



聚合物加工基础

〔美〕S. 米德尔曼 著

赵得禄 徐振森 译

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是迄今国内出版的一本较好的聚合物加工科学基础理论书,所述内容十分广泛,几乎包括了聚合物加工的一切重要领域,在每一专题内都有作者本人的贡献。前五章阐述聚合物加工科学的理论基础和分析方法:连续介质力学及模型法。第六至十二章用模型法分析挤出、压延、涂层、纺丝、薄膜吹塑、注射模塑法以及混合等主要的聚合物加工方法。第十三至十五章分别对聚合物加工中的传热及传质、弹性现象、不稳定流动进行了分析。本书文字叙述清楚,分析透彻,并附有大量习题和参考文献可供读者深入学习。

本书适于高分子加工专业的大学生、研究生作为教学参考书,也可从事化学工程及高分子加工方面工作的科技人员参阅。

S. Middleman

FUNDAMENTALS OF POLYMER PROCESSING

McGraw-Hill, 1977

聚合物加工基础

[美] S. 米德尔曼 著

赵得禄 徐振淼 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

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年9月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年9月第一次印刷 印张:18 3/8

印数:0001—6,700 字数:485,000

统一书号:13031·2676

本社书号:3680·13—4

定价:3.40元

译者前言

最近几十年来,高分子材料工业发展十分迅速,其应用范围深入到了人类生活的各个方面。高分子材料中的塑料、纤维和橡胶制品到处可见。同时,继高分子化学和物理学之后,高分子加工科学也得到了迅速发展,变成了具有重要实用意义的科学分支。

S. 米德尔曼所著《聚合物加工基础》是这方面一本优秀的专著。其内容十分广泛,前五章讲授了各种必要的基础知识,以后的章节用模型法分析了挤出、压延、涂层、纺丝、注塑、薄膜吹塑、混合以及热量和物质的输运过程、弹性现象和不稳定流动等方面,几乎包括了高分子加工的一切重要领域。在每一个专题内作者都有自己的贡献。作者在马萨诸塞大学任教多年,有丰富的教学经验,因此本书叙述条理清楚,容易阅读。为了便于读者理解和掌握有关的方法和将来能够独立分析所遇到的问题,书中给出了大量的例题和习题,具有教科书的特点,但同时又列出了足够的参考文献以便进一步研究。本书对于这些领域中的基础知识直至最新发展水平都有明确的阐述,相信读者一定会从中得到收益。

本书第一、二章介绍了模型法思想,三、四、五章讲授了有关的基础知识,希望读者认真阅读。以后的章节则分专题进行了讨论,读者可以根据自己的需要着重选读有关的章节。

本书序言及八至十二章由徐振森译出,其余由赵得禄译出。专用名词均参照科学出版社出版的有关词典译出。限于译者水平,错漏之处难免,望各界读者指正。

原 序

编写本书有两个目的。第一是希望给现在或即将从事聚合物加工工业的人员提供一本实用的参考书，以便使他们掌握分析各种聚合物流动过程的基本原理；第二个目的是出于我作为一个教师的观察，我发现在大多数大学里，学生很少有机会学习着重研究受粘性效应控制的流动过程的“应用流体动力学”这样一门有连贯性的重要课程。我一直打算出版一本书以实现第一个目的，在这样做的过程中，我得到了编写一本此领域中的实用教程的动力和机会。

本书的论题提供了一至两个学期教材的基础。我发现这些内容适于作为化学工程专业高年级学生在这方面的选修课程。我给马萨诸塞大学聚合物科学与工程系一、二年级研究生正式讲授过这个内容。因为这些学生中大多数是化学学士，所以这常常是他们初次体验工程师的独特思路。由于这些学生缺乏真正的工程背景，所以我在书中包括了力学、流体动力学、传热与传质等几方面的基本知识，这些内容常见于理学士的化学工程或机械工程教学大纲中。虽然我们通常为流变学安排了整整一个学期的课程，不过我还是编入了一个简短的流变学总览。如果学生是初次接触这些材料，那么教师可对此进行必要的选择或补充；如果学生以前学过其中一些课题，则可以免去推导而着重于应用方面。本书附有大量习题作为练习，并附有参考文献可供对某些特殊领域有兴趣的读者作深入研究之用。本书是一本入门书，书中的教程纲目可以根据需要进行调整。

我在很多方面都更多地注意使学生有机会体验模型法，而不是聚合物加工中的某一特定课题。任教的经验告诉我，大多数学生都有这样一种错误想法，以为他们学习的目的是准备回答这

样一类问题，如“求出 x^2 的导数”。这类问题都有一个标准答案，而不同于他们将来在工作中遇到的问题。在讲授这门课程和编写这本书时，我尽力突出模型法的基本原理。我的做法是使学生确信我所教的是一门“神话学”，其目的是提高学生创造“实用”神话的能力。一旦掌握了写作神话(数学模型)的“语法”以及其它基本工具，我们就用大部分时间来提高学生对于“作图”的判断力。学生们有了充分的实践和了解之后，就要学习怎样提出比较符合实际的数学模型。

本书并非包括聚合物加工的各个方面。现正从事聚合物加工工业的读者一定会发觉缺少了一些他们最中意的加工方法。这并不反映某些特定的加工方法特别重要，因为本书对内容的取舍不以在工业生产上的重要性为标准。我力图论述一些重要的过程，同时又能对它们进行某种程度的工程分析。

本书是作者大约十五年以来在教学、研究和阅读资料方面的总结。它的最终格式和内容反映了几位朋友的强烈影响，他们对本书的编写提供了许多见解。我特别感谢特拉华大学 Morton Denn 教授给予的最大帮助。我对以他为友并对能够仰仗他的诚恳和建设性的批评意见深感荣幸。Denn 教授阅读了本书的第一稿，并写了长而细致的评述意见，这为本书最后定稿奠定了基础。书中不足之处应由我自己负责，完全是出于我的固执。

Battelle (Columbus 实验室)的 Donald Bigg 博士阅读了第一稿，并提出了改进内容的建议。我的许多研究生对本书的各章节都做出了贡献。但在此应特别提到 Jehuda Greener 和 Mike Malone，他们完成了书中很多模型的求解，并修正了稿中的许多错误。Tom Mumley 和 Skip Rochefort 提供了一些以前尚未发表过的实验结果，这些收在第八章。

本书文稿的最后校订是我在斯坦福大学化学工程系担任访问学者时完成的。我要感谢 Andreas Acrivos 教授使我能够在那里逗留。

(以下致谢略。)

目 录

第一章 聚合物加工总论	1
第二章 模型法概论	4
参考文献	7
第三章 连续介质力学	8
3-1 质点力学的牛顿第二定律	8
3-2 连续介质的概念	13
3-3 连续介质中的应力	14
3-4 动力学方程(运动方程)	20
3-5 运动学	30
3-6 边界条件	33
3-7 本构方程	42
习题	66
参考文献	73
第四章 设计和解释实验的量纲分析法	75
4-1 动力学相似原理	75
4-2 应用举例	79
习题	90
第五章 简单模型流动	92
5-1 Poiseuille 流动(压力流动)	93
5-2 Couette 流动(曳引流动)	102
5-3 对分析电线涂层过程的应用	109
5-4 一端进料式成板口模流动的均匀性分析	115
5-5 幂律流体的组合流动(螺旋流动)	117
5-6 幂律流体的组合流动(平行流动)	124
习题	126
参考文献	132
第六章 挤出	134

6-1	牛顿流体的等温分析	136
6-2	牛顿流体的绝热分析	143
6-3	最优设计	149
6-4	非牛顿流体的等温分析	152
6-5	非牛顿流体的绝热分析	157
6-6	对前面引入的某些运动学和几何简化假设的评价	163
6-7	伴随热量输运的挤出过程	172
6-8	塑化挤出	176
	习题	177
	参考文献	182
第七章 压延		184
7-1	牛顿流体的压延模型	184
7-2	幂律流体的压延模型	192
7-3	用片材供料的压延机	196
7-4	压延中的法向应力和粘弹性	198
	习题	200
	参考文献	202
第八章 涂层		204
8-1	辊筒涂层法	206
8-2	刮刀涂层法	215
8-3	自由涂层法	228
8-4	关于润滑近似的几点评注	243
	习题	245
	参考文献	248
第九章 纺丝		251
9-1	牛顿流体的等温熔体纺丝	252
9-2	幂律流体的等温纺丝	259
9-3	粘弹性流体的等温纺丝	260
	习题	266
	参考文献	268
第十章 管状薄膜吹塑成型		270
	习题	280

参考文献	281
第十一章 注射模塑成型	282
11-1 牛顿流体等温流入模腔的流动	286
11-2 流道内的粘性发热	294
11-3 粘度的压力依赖性的影响	298
11-4 流道和模腔的接合	302
11-5 幂律流体流入模腔的流动	304
11-6 模腔内流动的粘性发热——绝热分析	308
11-7 向模腔壁传热的影响——定性讨论	310
11-8 流道的平衡	313
习题	317
参考文献	321
第十二章 混合	323
12-1 混合程度的量度	324
12-2 停留时间分布与混合	329
12-3 层流剪切混合	335
12-4 挤出机用作混合器	355
12-5 固定式混合器	359
12-6 搅拌罐混合	374
习题	383
参考文献	388
第十三章 热与物质的输运过程	390
13-1 广义输运方程	390
13-2 扩散的本构方程	395
13-3 产生项的本构方程	404
13-4 边界条件	407
13-5 量纲分析	420
13-6 对流输运系数	432
13-7 简单输运模型	445
13-8 非绝热流动中的发热效应	487
13-9 聚合物的凝固与熔化	501
习题	501

参考文献.....	507
第十四章 弹性现象.....	512
14-1 挤出物胀大.....	512
14-2 熔体破裂.....	524
习题.....	531
参考文献.....	533
第十五章 流动的稳定性的.....	536
15-1 毛细管粘性射流束的稳定性.....	537
15-2 电线涂层的稳定性.....	547
15-3 熔体破裂.....	551
15-4 纺丝不稳定性(拉伸共振).....	555
15-5 薄膜浇塑稳定性.....	566
15-6 其它稳定性问题.....	573
习题.....	575
参考文献.....	575

第一章 聚合物加工总论

与聚合物材料有关的工业种类繁多，有的工业主要是从原料(单体)生产聚合物，有的工业是用物理方法将聚合物材料制造成各种产品。大量的商品聚合物具有各种各样的性质，把聚合物制成商品有各种各样的加工方法，这些就是造成聚合物材料工业种类繁多的原因。

在制定一种加工工艺的时候，需要有办法预测该体系的行为，才能够估算出设计参量和运行参量之间的关系。只有这样，才能够设计出一种只需要很少改动便能够顺利运行的加工工艺。在制定和设计加工工艺的时候，数学模型起着关键作用，本书就是讨论为各种重要的聚合物加工工艺建立模型的方法。

我们先简要地讨论一个假想的生产塑料薄膜的工艺流程，如图 1-1 所示。我们可以把这个工艺流程划分成一些阶段。在设计体系的每个单元工艺和把它们汇总成整个工艺之前，必须要弄清每个阶段所存在的一些细节问题，并且加以解决。让我们看看其中一些问题。

溶解 例如固体聚合物薄片接触溶剂后发生溶解。选择哪一种溶剂？溶解速度是否完全由聚合物-溶剂体系的热力学性质和其它物理性质决定？还是要受到薄片大小、搅拌的激烈程度、搅拌器和容器几何形状等其它因素的影响？

抽吸 溶液必须从一个地方抽吸到另一个地方。泵所需要的功率、管道尺寸、流动速率和溶液性质之间存在着什么样的关系？溶液的什么性质是最重要的？

两种液体的混合 怎样将两种液体混合？怎样根据液体的物理性质选择混合工艺？怎样定义和测量混合程度？在设计混合工艺时，流体的哪一些性质最重要？

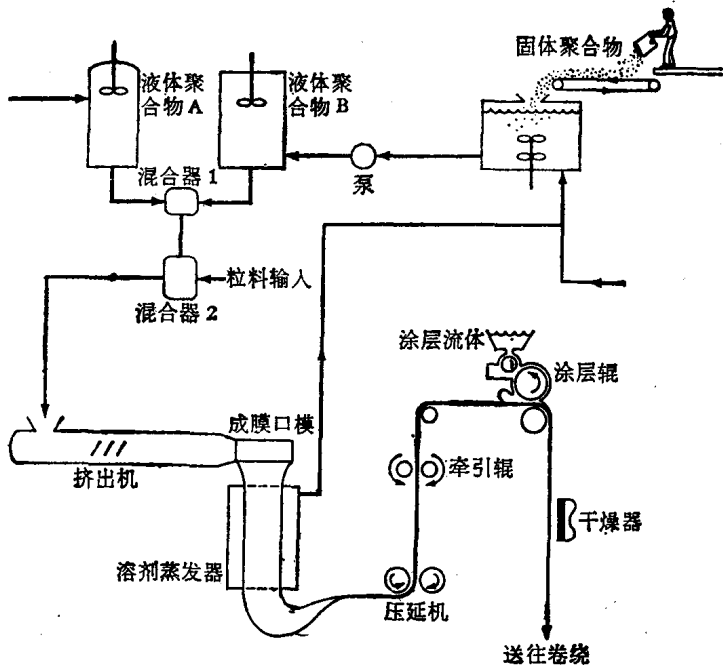


图 1-1 假想的生产塑料薄膜的工艺流程图

挤出 挤出机是一个泵,它也可以用作熔化装置或混合器.设计挤出机的基本原理有哪一些?什么时候选用挤出机,而不用其它类型的泵?

口模流动 口模设计必须要实现挤出流体所需要满足的一组特殊条件,例如要使挤出薄膜具有一定的厚度、温度、应力、线速度和表面光洁度,等等.如何把口模设计和挤出机设计联系起来?为了设计口模,需要了解流体性质到什么样的程度?

压延 这个过程是将片材在两个辊筒之间进行“挤压”,把它压得更薄,或者把它的表面压平,使之成为薄膜.压延机的设计怎样影响膜的最终厚度?压延过程中有哪些力作用到薄膜上?这些力是否会对膜在两辊筒之间间隙中的流动发生影响?

拉伸 将薄膜从一组辊筒传送至另一组辊筒,其中下游的辊

筒比上游的辊筒具有更大的线速度,这就是一个薄膜的拉伸过程。在拉伸过程中取向和结晶会发生什么变化?拉伸过程是否会明显地产生热量?如果产生热量,在设计中怎样考虑这个问题?

涂层 将某种液体涂在膜的一侧或两侧表面称为涂层。哪些因素决定涂层厚度?怎样选择涂层体系的几何尺寸?

干燥 涂层可能是一种溶液,必须用加热方法除去其中的溶剂。膜在空气中运动时,有哪些因素影响热量传往薄膜的速度?要使膜中残留的溶剂降低到所要求的含量,干燥时间必须多长?哪些设计因素和物理性质会影响蒸发速率?

我们再次强调,这只是一个假想的过程。这里提出的问题虽是有代表性的,但是并未把设计一整套加工工艺必然遇到的问题全部包括在内。应该明白,各种各样的问题都是会遇到的。有许多属于流体动力学的问题,有一些属于热和物质运输的问题,根本问题还在于要知道聚合物的有关物理性质的数据。

许多这类问题都可以归结为所谓运输现象,即动量、热和物质的运输过程。流体动力学讨论动量运输过程,本书大部分内容都是讨论流体动力学的这个课题。我们并不打算回答上面提出的所有问题。但是,在考虑一个整体过程时必须回答的问题是复杂而广泛的,认识到这一点可以对研究该过程的特定单元提供有益的帮助。

第二章 模型法概论

为了定量地分析流体在加工过程中的行为，需要建立和求解描述这个过程的数学方程。这就叫做数学模型法。将过程模型化的最一般做法是：首先写下体系必须满足的普遍守恒方程（质量、动量和能量守恒方程），以及描述材料加工性质的本构方程。然后将守恒方程在一定的约束条件即边界条件下求解，边界条件典型地给定了体系的几何形状、边界承受的或者是边界给予的力或形变等。

一般地说，这些数学形式都太复杂，以致无法得到简单的解析解。对这些问题进行数值解（计算机解）一般也是费时和复杂的，这样做也未必合算。“模型化”这一术语较专门地用来指对数学表达式进行修正，以便能够得到一个容易处理的数学“模型”。总而言之，就是要用一组较简单的方程来描述我们感兴趣的问题。

怎样才能将问题简化呢？这就要克服数学上的复杂性。考虑以下的联立方程组：

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{du}{dr} \right) = -P_1 \quad (2-1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = -P_2 \mu \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \quad (2-2)$$

其中

$$\mu = e^{-T} \quad (2-3)$$

边界条件为 $r = 1$ 时， $u = T = 0$ ； $r = 0$ 时， $\frac{du}{dr} = \frac{dT}{dr} = 0$ 。

这个方程组来自于粘性发热对毛细管流动影响问题的分析，在以后的章节里我们将从物理观点来讨论它，现在我们严格地从数学观点来看一看这个问题。

这个问题具有以下特点：

- 1) r 是唯一的独立变量,因此这是一组常微分方程.
- 2) $u(r)$ 和 $T(r)$ 是未知函数.
- 3) P_1 和 P_2 是两个参数.
- 4) 方程组是非线性的,方程(2-1)中包含着 $\mu(T)$ 和 u 微商的乘积,而方程(2-2)中包含有 u 微商的平方.
- 5) 方程组是联立的:如果我们利用方程(2-3)把 μ 作为 T 的函数代入方程(2-1)和(2-2),就会看到,两个未知函数 u 和 T 全都出现在两个微分方程中.

Sukanek 曾指出,尽管这个联立方程组是非线性的,它还是有可能得到一个形式解析解.但是这个解析解也得要用数字计算机来进行数值计算.因此,如果只希望迅速估算一下参数 P_1 和 P_2 对 u 和 T 的解的影响,这样做就太麻烦了.于是人们便去寻求解这个方程组的近似方法.随着采用方法的不同,便可以将每个近似解定义为不同的模型.

例如我们考虑 $P_2 = 0$ 的近似,容易证明这时的解为:

$$T_0 = 0, \quad u_0 = \frac{P_1}{4} (1 - r^2) \quad (2-4)$$

其中我们用下标“0”来表明它是零级近似解.由此直接可以看到, P_2 对 T 和 u 没有影响.这个结论是不奇怪的,因为我们假设了 $P_2 = 0$, 它也就不会出现在方程(2-2)的近似式中.稍微拐点弯也能看出,在零级近似解中 P_1 对 T 也没有影响.这种情况下之所以这样,是因为 $P_2 = 0$ 时两个方程不再互相有联系,只从方程(2-2)就可以直接得到 T_0 , 其中不出现 P_1 .

这里我们的目的并不在于详细讨论这一特殊问题的解,而是要提醒大家注意,在处理方程、简化它们的解的过程中,我们可能会做得太过分,结果是损失了该问题的某些主要特征.在上面例举的近似(即假设 $P_2 = 0$)中,我们采用的数学方法可以比作为“把婴儿和洗澡水一块泼出去了”.为了消除这个问题的难点,我们还得要放弃求解此问题的部分理由.

我们用以获得近似解的方法常常和目的有关.例如,如果我

们主要的兴趣在于估算 $T(r)$ 对 P_1 和 P_2 的依赖性, 就可以将 $u(r)$ 的零级近似解代入方程 (2-2) 的右方, 求解出 $T(r)$, 这样就得到:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = -P_2 e^{-T} \left(-\frac{P_1 r}{2} \right)^2 \quad (2-5)$$

这又一次将微分方程组化成了一个方程, 但是它仍然是一个非线性方程。然而将 T_0 代入方程 (2-5) 右方的指数项, 便可以将它线性化, 结果得到 (记住 $T_0 = 0$):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = -\frac{P_2 P_1^2}{4} r^2 \quad (2-6)$$

它的解为

$$T_1 = \frac{P_2 P_1^2}{64} (1 - r^4) \quad (2-7)$$

这个解达到了两个目的:

- 1) 它是非常简单地得到的。
- 2) 它表现出了 P_1 和 P_2 对 T 的影响。

但是这个解是不是准确地代表了原方程组的解呢? 这个问题是一定要考虑的, 但是我们还得要小心, 不要只注意这个问题而忘记了一个甚至更根本的问题: 原始方程组是不是准确地代表了实际情况?

我们先把前一个问题放置一旁, 在第十三章的粘性发热问题中再加以考虑; 而要回答后一个更重要的问题则更难, 因为有关的可靠实验数据还不够多。这样的情况是经常遇到的。人们往往就是在缺乏足够的实验观测而感到茫然的时候去发展模型法的。人们还得要继续作出努力, 只有在取得了试用和评价模型的经验之后, 才能发展模型法的技巧。

也许有必要在这里再强调一下关于模型法的基本准则: 一种模型的最后验证在于它是否和实际符合。

为了得到一些容易处理的结果, 在本书中的许多地方我们将不去进行严格的推导。有时得到的结果 (从与实际符合的程度来

看)是非常粗糙的,以致于我们不得不为自己辩护并推倒重来。然而有时候碰上了好运气,根据某些正确的直观感觉和知识,我们就会取得一些有用的结果,即得到了与经验符合较好的模型。

总而言之,数学模型法的目的就在于要得到一整套办法(在这种情况下就是一组方程和它们的解)来代替我们感兴趣的物理现实,以便能够方便地进行计算和分析,并且还保持着和实验观测一定程度的符合。在此让我们回忆一下本书扉页上引用的 Tolkien 教授的原话*。Tolkien 教授是幻想文学的伟大创始人之一,他致力于创造幻想世界来作为他的小说的背景。如果我们把“作家”换成“工程师”,把“幻想世界”换成“数学模型”,那么,地穴矮人国的创造者就会告诉我们是誰创造了另一个同样有趣的幻想世界:聚合物加工的应用数学模型。

参 考 文 献

方程 (2-1)–(2-3) 是从粘性发热问题导出的,这将在第十三章中详细讨论。下述文献提出了一个解析解:

Sukanek, P. C., Poiseuille Flow of a Power-Law Fluid with Viscous Heating, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1775 (1971).

下述文献对工程体系的模型法的基本原理进行了很好的讨论,值得一读:

Petrie, C. J. S., Mathematical Modelling and the Systems Approach in Plastics Processing: the Blown Film Process, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 708 (1975).

* 在原书的扉页上,引用了 J. R. R. Tolkien 教授的以下一段话:

每一个创造幻想世界的作家都想成为真正的创造者。他希望描绘出一个现实世界,或是希望他那幻想世界的特色(不一定是全部细节)来源于现实,或者可以进入现实。即使他的幻想世界完美具备了字面上所说的“现实世界内在和谐性”,但如果他的著作不想办法参与到现实中去,那个幻想世界就是无法捉摸的。
——译者注