

“十二五”上海重点图书

● 主编 金日光 马秀清

高聚物流变学

POLYMER RHEOLOGY



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十二五”上海重点图书

高聚物流变学

金日光 马秀清 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

高聚物流变学/金日光,马秀清主编. —上海:
华东理工大学出版社,2012.4

ISBN 978-7-5628-2831-0

I. ①高… II. ①金…②马… III. ①高聚物—流变
学—研究生—教材 IV. ①0631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 148289 号

“十二五”上海重点图书

高聚物流变学

主 编/金日光 马秀清

责任编辑/马夫娇

责任校对/张 波

出版发行/华东理工大学出版社

社址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部) 64251137(编辑部)

传真:(021)64252707

网址:press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/26.5

字 数/689 千字

版 次/2012 年 4 月第 1 版

印 次/2012 年 4 月第 1 次

书 号/ISBN 978-7-5628-2831-0/TB·35

定 价/88.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

**本书由中国科学院徐僖院士
审定编写大纲**

序

材料是现代科学技术和社会发展的物质基础。高分子材料具有许多其他材料不可比拟的突出性能,在尖端技术、国防建设和国民经济等领域已成为不可缺少的支柱材料之一。高分子材料科学与化学、物理、信息、能源、生物、医学、环境、机械等众多学科相互交叉、相互融合、交相辉映。随着新技术、新原理不断出现,高分子材料科学派生出许多新的学科增长点。高分子材料新品种层出不穷,产品性能精益求精,同时市场的需求也不断提高,高分子材料科学迎来了黄金发展时期。

学科的发展需要大批高级专业技术人才,研究生教育无疑是培养高级人才的重要途径。华东理工大学出版社整合国内相关院校的优质师资力量,组织撰写了高分子材料学科研究生教学丛书。丛书共有7个分册:《高分子结构与性能》、《聚合物分子设计及制备方法》、《高聚物流变学》、《受控聚合反应原理及进展》、《聚合物加工原理及进展》、《功能高分子材料》、《高分子凝聚态物理及其进展》。执笔人各自结合多年来从事教学、科研的感受,论述了当前高分子材料学科现状和发展趋势。这套教学丛书的面世,有利于提高高分子材料专业研究生的培养质量,希望有助于诸多青年学者步入高分子材料科学的研究殿堂,夯实基础,开拓创新,铸就辉煌。

中国科学院院士

颜世岳

前 言

流变学是研究材料流动与变形的科学。材料的多样性和流变现象的普遍性,使流变学在当代材料科学技术的发展中成为一门重要的学科。

本书包括三篇。第一篇的第一章讨论一些高聚物黏流态的基本特征、流变类型以及影响流变性能的各种因素,使读者对流变学研究对象有个初步了解。第二章讨论学习高聚物流变学基本原理时所必需的一些数学方法,如向量、矩阵及张量的基本知识。使读者掌握有关各种坐标变换的方法,为流变学方程的具体应用打下必要的基础。第三章讨论有关应力、应变及应变速率之间的关系,先建立有关应力、应变不变值概念,进而介绍雷纳(Reiner)方程式、流变力学模型理论;同时,为了解释流变力学状态方程(本构方程)的微分和积分形式的由来,简略地讨论了时-温等效原理和玻耳兹曼叠加原理。第四章比较简单地讨论了有关流变学基础方程式。第五章和第六章介绍了聚物流变性能以及本构方程。

第二篇讨论熔融高聚物在各种基础口模里流动时所出现的各种现象。第九章重点讨论熔融高聚物在毛细管和缝模中的流动行为,较详细地分析了入口压力降的流变学本质,并通过光弹性和双折射方法,介绍流动过程中的应力分布图案,本章还较详细地讨论了口模内流动速度分布及熔体出口膨胀的有关理论和实验结果。第十章结合炭黑胶料的补强体系及聚烯烃的碳酸钙填充体系的具体实例,讨论了聚合物的流变行为。第十一章介绍了高聚物熔体破裂,收集了有关这方面的许多实例并对所涉及的有关理论进行分析,这些内容对从事加工成型的人员来说是十分有益的。

第三篇较详细地举例讨论了流变学在注射、挤出、压延、密炼、纺丝等加工成型中的应用,考虑到流变学在高聚物加工机械方面的应用,本篇最后一章特开辟有关流变过程的量纲分析及模拟理论的内容。本篇可使那些从事高分子材料加工工程技术的人员,更好地了解高分子材料制品化过程中所涉及的一系列流变实例,这对控制最终制品的质量以及提高生产率都具有一定的实践指导意义。

应当指出,本书所提出的各种方程式并不能直接用来解决具体问题,但它能够给读者提供基本理论和分析问题及解决问题的思路。所以,希望读者在这些基本原理的基础上,针对遇到的具体问题,进行具体分析和研究,从而得到更具实际应用的结果。相信在广大读者和从事流变工作人员的努力下,这门科学将会不断地深化、充实和更新。

根据我国所定计量单位标准“中华人民共和国国家标准 GB3102.8—1993(物理化学和分子物理学的量和单位)”,分子量应改为相对分子质量,数均分子量应改为数均摩尔质量。考虑到本书不仅是一本研究生教材,还可供广大从事高分子材料加工成型的科技工作者阅读,故仍沿用习惯称呼。

本书由我国流变学学术团体创始人之一,北京化工大学金日光教授和马秀清教授主编。本书得到很多兄弟院校同仁的帮助和支持,谨此致谢。

目 录

第一篇 高聚物流变学理论基础

第一章 高聚物流变性能的一般特征	3	七、梯度、散度、旋度的张量表达式	54
第一节 高聚物流动性表征及黏流态特征	3	第三章 应力、应变及应变速率之间的关系	57
一、高聚物流动性的表征方法	3	第一节 应力平衡方程和应力不变值	57
二、黏流态特征	5	一、控制元概念	57
第二节 流变类型	13	二、第二种控制元的应力平衡微分方程	60
一、自然界流变类型的概述	13	三、应力张量的分解	61
二、高聚物流变的主要类型	16	四、第三种控制元的应力平衡及不变量	63
三、高聚物流变普适曲线的描述	18	第二节 应变平衡方程和应变不变值	66
第三节 影响流变性能的因素	19	第三节 位移-应变-形变关系	69
一、分子量的影响	19	一、用图解法得 Reiner 方程	71
二、支化度的影响	21	二、Reiner 方程的对称形式	73
三、温度的影响	22	第四节 应力-应变-应变速率之间的关系	76
四、分子量分布的影响	24	一、流变状态方程的物理意义	76
五、静压力的影响	25	二、应力-应变状态方程式	76
六、流变物组成的影响	26	三、应力-应变速率的流变状态方程式	83
第二章 高聚物流变学数学基础	29	四、可压缩性流动过程的流变状态方程式	86
第一节 矢量	29	第四章 流变学基础方程式	88
一、物理量的分类	29	第一节 流动场的连续方程	88
二、Einstein 约定加和法则	30	一、连续方程的推导	88
三、矢量	30	二、连续方程的进一步分析	89
第二节 矩阵	36		
第三节 张量	43		
一、张量的定义	43		
二、张量的表示方法	44		
三、张量的六大性质	44		
四、常见的特殊张量	51		
五、张量的代数运算	51		
六、张量的不变量	53		

三、连续方程的物理意义	91	一、黏性流体的本构方程	116
第二节 Navier - Stokes 运动方程	92	二、黏弹性流体本构方程	118
一、动量衡算	92	第三节 本构方程的选择	124
二、运动守恒方程的分量表示法	94	一、选择原则	124
第三节 流动场的能量守恒方程	95	二、判定方法	125
一、预备知识	95	第四节 JRG 本构方程及其在聚氯乙烯 流变性能研究中的应用	125
二、流动场能量守恒方程的推导	97	一、高型号 PVC 颗粒表观形态的 观察	126
第五章 聚合物流变性能	103	二、高型号 PVC 颗粒度分布、颗粒 内部结构与分子量分布关系	128
第一节 聚合物特征流变现象	103	三、用群子理论计算群子参数与 流变性能的关系	131
一、聚合物的黏性(管流与“剪切变稀” 现象)	103	四、结论	133
二、聚合物的弹性	104	第五节 流变学基础方程的坐标变换	133
三、聚合物熔体的黏弹性	106	一、流变场守恒方程的坐标变换	134
第二节 聚合物熔体黏流态特征及 流动机理	107	二、流变状态方程的坐标变换	137
第六章 本构方程	110	第六节 流变学基础方程的某些应用	140
第一节 流变状态(本构)方程及基本 性质	110	一、双平板之间流变过程的分析	140
一、建立本构方程的必要性	110	二、圆柱管中流变过程的分析	142
二、物料的分类和 Deborah 数	111	三、高分子熔体(包括浓溶液)黏度的 测定	149
三、有限形变	113		
四、本构方程的性质	115		
第二节 本构方程的模型理论简介	116		

第二篇 高聚物熔体流变行为的分析

第七章 流变测量	159	三、拉伸流变仪	170
第一节 流变测量概述	159	四、转矩流变仪	171
第二节 毛细管流变仪	160	第八章 流变分析原理	172
一、毛细管流变仪的基本构造	160	第一节 边界条件	172
二、测量原理	161	一、运动学边界条件	172
三、流变曲线的修正	163	二、动力学边界条件	173
第三节 旋转流变仪	164	三、热力学边界条件	173
一、锥板流变仪	164	第二节 基本方程的求解步骤	173
二、平行平板流变仪	166	一、拟定流场	173
第四节 其他测试技术	168	二、列方程组	175
一、缝隙口模流变仪	168	三、设法求解	176
二、同轴圆筒式流变仪	169		

四、结果分析	178
第三节 有界流动概述	179
第四节 有界流动的流场分析	181
一、一维压力流动	181
二、一维拖曳流动	185
三、收敛流道的流道分析——润滑 近似方法	187
四、二维流动	190
五、组合螺旋流动	195

第九章 熔融高聚物通过圆形口模和 缝模的流动	199
第一节 引言	199
一、研究的意义	199
二、圆形口模和缝模的三个区的特点及 压力分布概况	199
第二节 入口区的流动	200
一、入口压力降及其流变学本质	200
二、应力分布	205
三、速度分布	216
第三节 全展流区的流动	217
一、圆形口模中的流动	218
二、用毛细管流变仪测定黏度的原理与 方法	221
三、缝模中的流动	227
第四节 出口区的流动	232
一、挤出物胀大行为及其流变学本质	232
二、出口压力及其流变学本质	237
三、出口压力与法向应力差的关系	240

第十章 聚合物基多相体系的流变行为	250
第一节 共混体系的流变行为	250
一、黏弹性实验研究结果	251
二、黏弹性的唯象论解释	255
第二节 填充体系的流变行为	256
一、炭黑基本性质简介	256
二、填充聚合物的屈服现象	258
三、填充聚合物的黏性	258
四、填充聚合物的弹性	261
第十一章 高聚物熔体破裂	266
第一节 流变曲线与压力、流速振荡	267
第二节 各种因素对熔体破裂的影响	269
一、口型形状的影响	269
二、温度的影响	270
三、分子量、分子量分布及支化程度的 影响	271
四、添加物的影响	272
第三节 流动的直接观察	273
一、直接观察法	273
二、流动双折射	274
三、激光多普勒测速仪	275
第四节 熔体破裂的机理	276
一、基本概念	276
二、目前有关机理的看法	277
三、本构方程内含的不稳定性	281

第三篇 流变学在聚合物加工中的应用

第十二章 挤出成型	285
第一节 挤出机内的熔融	285
一、熔融机理	285
二、熔融的牛顿模型	287
三、熔融的非牛顿模型	291
第二节 熔融模型的基本方程—— 固体床分布函数	294

一、固体床分布函数 $X = X(z)$	294
二、固体床分布函数的特性	295
三、熔融区总长度的分析估算	296
第三节 单螺杆挤出机的熔融计算实例	297
一、计算任务和已知条件	297
二、固体床分布函数的计算	298

三、结果的讨论	302	关系	349
第十三章 注射成型	303	二、纺丝熔体的本构方程	355
第一节 注射成型流动分析	304	第二节 熔体拉伸流动和拉伸黏度	361
第二节 一维流动过程	307	一、恒拉伸速率试验法	361
第三节 二维流动过程	309	二、等温纺丝实验法	363
第十四章 压延成型	312	三、纺丝熔体拉伸流变行为的 分析	366
第一节 压延过程的微分方程与基本 假定	312	第三节 拉伸流动中的不稳定现象	370
第二节 Gaskell 的解析解	314	一、拉伸共振现象	370
第三节 横压力的计算	317	二、熔体的拉伸断裂行为	374
第四节 功率计算	319	第四节 熔融纺丝方程	376
第五节 非牛顿型流体的压延分析	321	第十七章 流变过程的量纲分析与模拟 理论及其在聚合物加工中的 应用	382
第六节 压延的有限元分析	324	第一节 引言	382
第十五章 密炼过程	328	第二节 量纲分析简介	383
第一节 概述	328	一、单位制和量纲	383
第二节 密炼过程流变理论分析	328	二、量纲齐次性原理和 π 定理	384
一、凸棱顶端的流动分析	328	第三节 相似准则	385
二、驻点与回流问题	337	第四节 等温操作与熔融过程的相似 准则	387
三、渐变间隙的剪切替换	338	第五节 非几何相似的模拟理论	390
四、功率计算与理论修正	340	第六节 流变模拟在模具口型设计中的 应用举例	393
第三节 密炼过程的相似类比与流变 模拟	342	第七节 流变模拟在开炼机上的 应用举例	395
一、模拟目的与类比准则	342	第八节 流变模拟在密炼过程中的 应用举例	397
二、黏弹性相似与热相似	343	第九节 塑炼挤出机的流变模拟	398
三、流变模拟的新发展	344	第十节 螺杆功率的流变模拟应用 举例	400
第四节 流变理论在转子造型上的 应用	344	第十一节 螺杆混炼段的流变模拟 应用举例	403
一、胶料流动分析	344	第十二节 流变模拟在压延过程中的 应用举例	407
二、转子最佳曲率	345	参考文献	410
第五节 流变理论与高效密炼途径	346		
第十六章 高聚物熔体在纺丝过程中的 流变行为	349		
第一节 概述	349		
一、熔体的流变性质和纺丝成型过程的			

第一篇 高聚物流变学理论基础

高 聚 物 流 变 学 高 聚 物 流 变 学

高聚物流变学作为研究高聚物材料的流动和形变的一门学科,应该有它的理论基础。本篇首先从高聚物黏流状态的基本特征及流变类型入手,比较概括地介绍影响高聚物材料流变性能的各种因素,使读者定性地了解这门学科所涉及的各个方面。在此基础上,试图引导读者了解该学科所涉及的基本数学方法。在介绍这一部分内容时,我们并没有采取一般数学专著的那种论述方法,而只着重地介绍和高聚物流变学理论有直接关系的数学部分——向量、矩阵、张量,最终使读者了解一系列坐标变换的方法及某些流变本构方程的来龙去脉。读者学习这一部分时也许会觉得困难,但是只要稍稍思考每一公式前后的关系,掌握这一部分内容还是不难的。编者相信这一难关一经突破,本篇的其他章节,如应力、应变及应变速率之间关系以及有关流变学基础方程式等内容就不难理解了。本篇还介绍时-温等效原理、玻耳兹曼叠加原理以及力学损耗等内容,其目的是使读者了解各种流变状态方程式的积分型和微分型的根据以及了解流动及形变过程中所发生的力学损耗的某些机制。

本篇的最后一部分介绍了流变场的连续方程、运动方程、能量方程及流变状态(本构)方程,特别用相当大的篇幅介绍了各种黏弹体类型的本构方程的形式,接着通过圆柱管道和平板中流变过程,初步介绍了上述各种方程式的应用,从而为第二篇的深入学习提供基础知识。

第一章 高聚物流变性能的一般特征

在过去的二三十年中,有大量的高分子材料进入了国民经济的各个领域,但这些材料都要通过一系列加工过程才能以具体的制品形式出现,所以高分子材料的加工工业显得越来越重要。这里所说的加工工业不同于金属加工工业,因为高聚物具有不同于金属的一系列流动性能。所以本章首先介绍高分子材料所具有的黏流态的特征及其影响因素。

第一节 高聚物流动性表征及黏流态特征

所谓黏流态,是指高聚物在流动温度(T_f)和分解温度(T_d)范围内出现的一种力学状态。黏流态的基本特征是,在外力作用下发生永久的不可逆形变,亦即分子间相对位置发生显著的改变。现在已经证明了绝大部分高聚物都具有这种黏流态,但是,如硫化的橡胶,交联高聚物及体型高聚物,如酚醛、环氧和聚酯等热固性树脂的固化产物,不可能实现黏流状态。另外一些高聚物,如纤维素、成熟的蛋白质、聚四氟乙烯等,它们虽然是线型聚合物,但由于具有高度的刚性,也不易发生流动。还有分解温度低于黏流温度的高聚物,如聚丙烯腈、聚乙烯醇等当然也不存在黏流态。

聚合物黏流态对实际加工具有很大的意义,许多塑料产品的成型都借助于流动过程,这类材料的名称——“塑料”一词也由此而来。橡胶的密炼、混炼过程也使它成为黏流态。合成纤维及人造纤维的抽丝成型也是通过熔融或溶液的黏流态经纺丝来实现的。此外,薄膜的吹塑及压延成型也是如此,而且还可利用黏流态的某些特征来改善这些制品的各种性能(如机械强度、弹性、伸长率等)。因此高聚物的成型绝大多数都必须通过黏流态来实现,当然也有个别例外,如超高分子量聚乙烯和聚四氟乙烯等不能通过流动态来成型。

考虑到黏流对高聚物成型的重要性,有必要先了解高聚物流动性的表征方法及流动的一般特点,下面分别加以讨论。

一、高聚物流动性的表征方法

高聚物的流动性,是指在一定的温度和压力下,高聚物流动的难易程度。在确定加工工艺条件和模具的设计过程中,必须充分注意高聚物流动性的好坏。流动性好的高聚物,加工时可以适当选择较低的温度或压力,也比较容易制成较复杂的制品。流动性差的高聚物,必须相应地提高加工温度或压力,也不适宜做成较复杂的制品;否则,容易造成制品缺陷等现象。当然,对不同的制品和加工方法,尚需作具体的分析。

在生产中衡量高聚物流动性好坏的指标通常有两种:熔融指数及表观黏度。

1. 熔融指数

熔融指数是在标准熔融指数仪中测定的数值。先将高聚物加热到一定温度,使其完全熔融,然后加上一定的负荷,使高聚物从仪器的喷孔中压出,以单位时间(一般以 10 min 计)被压出的高聚物质量克数作为该高聚物的熔融指数。对于不同的高聚物,在相同的条件下,被压出的量越大,说明其流动性越好(即熔融指数越高);反之,流动性越差。

应该指出,对不同的聚合物,由于实际测定时所控制的条件不同,因此不能从熔融指数的大小直接比较它们之间流动性的好坏。表 1-1 列举了各种塑料熔融指数测定的标准条件。

熔融指数在国内外早已普遍采用。由于对同一类高聚物,其熔融指数既能反映流动性的大小,又与分子量有密切的关系,因而在合成树脂厂中,常以它作为控制质量的指标。目前国内外生产的热塑性树脂,常常附有熔融指数(*M. I.*)指标。不同制品的加工条件,对高聚物的熔融指数有不同的要求。在一般情况下,注射成型用的高聚物,要求其熔融指数较高,即要求流动性好一些;挤出成型的高聚物的熔融指数可以较低;吹塑成型用的高聚物的则介于两者之间。表 1-2 列出了高密度聚乙烯(相对密度为 0.94~0.96)的应用范围。

表 1-1 熔融指数测定的标准条件

温度/℃	荷重/g	压力/(kg·cm ⁻²)	适用聚合物
125	325	0.46	聚乙烯
126	2 160	3.04	纤维素酯
190	325	0.46	纤维素酯
190	2 160	3.04	纤维素酯
190	21 600	30.40	纤维素酯
190	10 000	11.06	纤维素酯
150	2 160	3.04	聚乙酸乙烯酯
200	5 000	7.03	聚乙酸乙烯酯
230	1 200	1.69	ABS
230	3 800	5.34	聚丙烯酸树脂
190	5 000	7.03	聚丙烯酸树脂
265	12 500	17.58	聚三氟乙烯
230	2 160	3.04	聚丙烯
190	2 160	3.04	聚甲醛
190	1 050	1.48	聚甲醛
300	1 200	1.69	聚碳酸酯
275	325	0.46	尼龙
235	1 000	1.41	尼龙
235	2 060	3.01	尼龙
235	5 000	7.03	尼龙

表 1-2 不同熔融指数的高密度聚乙烯的应用范围

熔 融 指 数	应 用 范 围	熔 融 指 数	应 用 范 围
0.3~1.0	电缆绝缘层	2.5~9.0	吹塑薄膜及制板
<0.2	挤出制管	0.2~8.0	注射成型
0.2~2.0	吹塑制瓶	4.0~7.0	涂层

2. 表观黏度

表观黏度是根据高聚物(或浓溶液)直观的流动情况测得的黏度值,它并不反映高聚物的真实黏度。因为高聚物熔体的流动情况和理想液体不同,前者在流动过程中伴随有高弹形变,故在流动中从测出的流动速率所得的黏度值只具有相对和表观性质,尽管如此,它对各种不同熔体黏度的比较仍有很大的意义。

根据牛顿黏性定律,流体的黏度 η 为

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1-1)$$

式中, τ 为剪切应力; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; η 为比例常数,定义为黏度,或称动力黏度。

将牛顿黏性定律 ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$) 与广义虎克定律 ($\sigma = E \cdot \epsilon$ 或 $\tau = G \cdot \gamma$) 比较,可以得到这样一个明确的结论:液体与固体不同,在固体上作用某一恒定不变的应力,将产生相应恒定不变的形变;而对液体来说,作用恒定不变的应力,则导致产生一定的形变速率。

测定黏度的方法有很多,如采用毛细管黏度计、旋转黏度计、落球式黏度计等,这些将在有关章节中加以介绍。

二、黏流态特征

由于高聚物的分子量远远超过小分子,故高聚物的流动性不同于小分子流动,主要表现在以下几个方面。

1. 高聚物的黏流温度和分子量的关系

通过温度-形变实验可得热机械曲线,见图 1-1。可见分子量对 T_g 、 T_i 、 T_a 有影响,即分子量越大,黏流温度 T_i 越高。这是由于分子量越大,高分子链重量、物理交联点数目及分子间内摩擦力都增大所致。除此之外,还有一个阻力往往被人们忽视,由于长链分子本身的无规热运动,阻碍着向某一方向的定向运动,即无规热运动抵消分子链重心的相对位移。

如上所述,黏流态与成型的状态密切相关,因此成型温度与黏流温度有关,而黏流温度又依赖于分子量,那么成型温度必然受分子量的影响。从成型角度来看,成型温度愈高愈不利于成型,因此在不影响制品基本性能的条件下,适当降低分子量是很必要的。这一点在制造黏胶纤维时显得特别突出,为了纺丝,必须把天然纤维素裂解,否则成型困难。

聚合物的流动温度与化学结构有关,如表 1-3 所示。

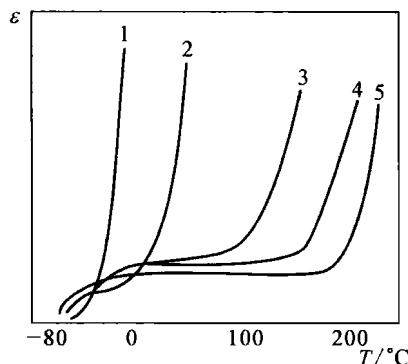


图 1-1 不同聚合度的聚异丁烯的温度-形变曲线

1—107; 2—1 270; 3—104 000; 4—28 600; 5—62 500

表 1-3 各种聚合物的流动温度 T_i

聚 合 物	流动温度/°C	聚 合 物	流动温度/°C
天然橡胶	120~160	聚氯乙烯	165~190
低压聚乙烯	170~200	聚苯乙烯	约 170

续 表

聚 合 物	流动温度/℃	聚 合 物	流动温度/℃
聚丙烯	250~220	尼龙 66	250~270
聚甲基丙烯酸甲酯	190~250	聚甲醛	170~190

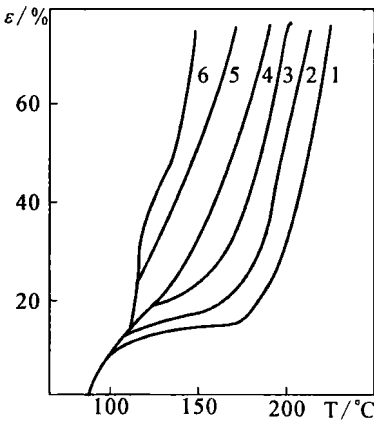


图 1-2 不同负荷对温度-形变曲线的影响(图中按负荷量排序为 1<2<3<4<5<6)

通常极性大,分子间作用力大,刚性大的聚合物具有较高的流动温度。但是流动温度也如同其他温度指标(T_g 、 T_b 等)一样与外力作用速度有关,如力作用速度愈快,流动温度愈高。这一点由图 1-2 明显看出。这些事实说明温度-形变过程与高分子链的松弛过程有关,而这一过程的快慢则可用松弛时间(τ')的大小来表示。已知,从高聚物黏弹性理论得知:

$$\tau' = \tau_0 e^{\frac{H - a\sigma}{RT}} \tag{1-2}$$

式中, σ 为应力; a 为与结构有关的常数; H 为高分子链松弛运动所需要的固有活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

由式(1-2)可以看出, σ 越大, $H - a\sigma$ 越小,使 τ' 越小,高分子链越易松弛,从而使整个高聚物的松弛过程加快。

以上是从宏观角度来考察。如果从微观角度来看,外力的增加实质上是更多地抵消了高分子链的热运动,使分子链的重心有效地发生位移,因此即使在较低的温度下,聚合物也可发生流动,这对于选择成型压力很有意义,关于这一点将在流变性能中加以讨论。

2. 高聚物黏度和分子量的关系

高聚物黏流态的另一个特征是黏度强烈依赖于分子量的大小。

通常聚合物的黏度特别大,例如,在 15℃ 时分子量为 5.3×10^6 的聚异丁烯,其黏度约为 3×10^{12} g/(cm·s),而小分子聚异丁烯液体的黏度为 0.01 g/(cm·s),当它处于玻璃态时黏度的数量级为 10^{13} g/(cm·s)。按此比较,聚异丁烯在 15℃ 时似乎应该玻璃化,但是由于聚异丁烯链段的活动性很高,因此出现很明显的高弹形变——即发生链段的流动。在实际生产中,一个聚合物能否做成一定形状的制品,主要取决于其流动性,而流动的难易则取决于聚合物本身的黏度。分子量对熔体黏度的影响见表 1-4。

由表 1-4 可以看出,分子量由 1.9×10^4 增加到 5.3×10^4 时,黏度增加 30 000 倍以上,可见要理解高聚物的黏度特性,有必要考察黏度与分子量的关系。

表 1-4 高压聚乙烯的熔体黏度、熔融指数与分子量的关系

$\overline{M}_n$	1.9×10^4	2.1×10^4	2.4×10^4	2.8×10^4	3.2×10^4	4.8×10^4	5.3×10^4
表观黏度 η/P	4.5×10^{-2}	1.1×10^3	3.6×10^3	1.2×10^4	4.2×10^4	3×10^5	1.5×10^7
熔融指数(M. I.)(190℃)	170	70	21	6.4	1.8	0.25	0.005

从实验得知,聚合物熔体黏度与分子量有下列关系:

$$\eta = Ae^{\frac{B(\overline{DP})^x}{R}} e^{\frac{H^*}{RT}} = \eta_0(\overline{DP}) \cdot e^{\frac{H^*}{RT}} \tag{1-3}$$

式中, A, B 是常数; $\overline{DP}$ 是平均聚合度; x 是方次数; H 是流动活化能。实验证明熔融聚酯有下述关系:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{R} \sqrt{\overline{DP}} + \frac{H^x}{RT} \quad \left(\text{即 } x = \frac{1}{2} \right) \quad (1-4)$$

但这一关系式对高聚合度的聚酯和其他聚合物不一定适用。

例如, 从表 1-5 列举的聚异丁烯黏度数据的整理中得知, 方次数 $x \neq \frac{1}{2}$, 而是 $x > \frac{1}{2}$ 。显然 x 愈大, 聚合度即分子量对黏度的影响愈大。

表 1-5 不同分子量的聚异丁烯黏度和温度关系

温度/°C \ 分子量 黏度/P	5.3×10^6	3.5×10^6	1.6×10^6
15	2.9×10^{12}	1.5×10^{12}	0.57×10^{12}
30	0.88×10^{12}	0.5×10^{12}	0.24×10^{12}
40	0.42×10^{12}	0.17×10^{12}	0.04×10^{12}
50	0.23×10^{12}	0.042×10^{12}	0.01×10^{12}
60	0.019×10^{12}	0.0062×10^{12}	0.0012×10^{12}

由表 1-5 可以看出, 分子量愈大, 温度愈高时, 黏度愈低。但是在 15°C 时分子量由 1.6×10^6 增加到 5.3×10^6 时, 黏度由 0.57×10^{12} P 增加到 2.9×10^{12} P, 即增加了 4~5 倍; 同样在 60°C, 黏度由 0.0012×10^{12} P 增加到 0.019×10^{12} P, 即增加 15~16 倍。可见, 温度愈高, 分子量的影响愈大。正如前面已指出的, 在相同温度下, 分子量愈大, 链段愈多, 不同链段向四面八方热运动, 相互抵消的机会愈多, 因而分子链重心相对移动愈难, 即黏度愈大。

3. 高聚物分子流动机理

高聚物分子流动机理与小分子不同, 前者通过“蚯蚓式”蠕动来实现。由于流动过程中, 分子的流动相当于一个分子通过分子间的孔道(空间), 从一个地方跃迁到另一个地方, 这与液体分子从液面向空间汽化逸出的现象类似, 因此, 流动活化能(H^*)与蒸发(汽化)热($H_{\text{蒸}}$)有关,

$$\text{即} \quad H^* = \beta H_{\text{蒸}} \quad (1-5)$$

一般小分子液体的 $\beta = \frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$, $H_{\text{蒸}}$ 还与分子量成正比。对碳氢化合物来说, 每增加一摩尔 CH_2 , $H_{\text{蒸}}$ 的增加约为 8.372 kJ/mol, 相当于 $H^* \approx 2.093$ kJ/mol, 即图 1-3 中的 H^* 与 n 的关系。

从图 1-3 中可以看出, 当 n 较大时, H^* 与 n 无关, 即在聚合度足够高(大于 n_c)时, 流动活化能与聚合度无关, 这表明在流动过程中流动的单元不是整个分子链而是链段, 因此流动与高弹态形变时链段的运动类似, 不同的只是前者运动的方向性强于后者。如果把这种现象归纳一下, 可以得知, 所谓高分子链的流动就是一种相当于蚯蚓式的蠕动, 这是高分子链流动的最形象的描述。实验表明聚烯烃(饱和)的 n_c 包括 20~25 个碳原子的主链, 高聚物流动活化能 H^* 约为 41.86 kJ/mol。

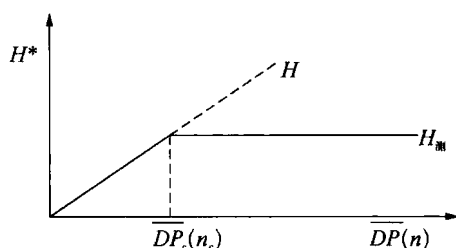


图 1-3 聚合度或亚甲基数(n)与 H^* 的关系(n_c 为临界亚甲基数)