



周持兴 主编

聚合物流变实验与应用

JUHEWU LIUBIAN SHIYAN YU YINGYONG



JUHEWU LIUBIAN SHIYAN YU YINGYONG

上海交通大学出版社

聚物流变实验与应用

周持兴 主编

上海交通大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

聚物流变实验与应用 / 周持兴主编. —上海: 上海交通大学出版社, 2003
ISBN 7-313-03287-0

I.聚... II.周... III.高聚物—流变试验
IV.O631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第002753号

聚物流变实验与应用

周持兴 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路877号 邮政编码200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市文化印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:10 字数:245千字

2003年4月第1版 2003年4月第1次印刷

印数:1-1050

ISBN7-313-03287-0/O·158 定价:13.00元

版权所有 侵权必究

序 言

通常,从聚合物原料到聚合物制品需要经历加工单元操作与成型两个阶段。也就是说,聚合物首先受热熔融或软化,在外力场的作用下发生变形、流动与混合,然后在成型模具中被赋予一定的外形。当温度下降时,聚合物被固化定型。若是结晶性聚合物,此时发生从无定型向结晶态的转变。当温度下降到聚合物的玻璃化温度 T_g 以下时,其内部结构被冻结下来。因此,通过加工成型可得到符合要求的外形与某种内部结构的有实用价值的材料与制品。

在这个变形—流动—定型转变过程中,聚合物流变学处于非常重要的地位。通过流变实验与分析研究,人们可以得到有关聚合物及其加工成型的一些重要信息:聚合物的分子量及其分布、聚合物的粘弹特性、加工成型中聚合物内部结构的变化等。

利用流变仪对聚合物的内部结构进行表征分析具有其他仪器所没有的优点。例如,聚合物的分子量分布通常采用 GPC 测定,但必须预先配成溶液,而某些聚合物对溶剂的选择很苛刻。如果采用锥板或平行板流变仪对聚合物熔体进行表征就不存在这方面的限制。更为重要的是聚合物粘弹特性对于大分子结构改变的敏感性往往超过诸如 GPC、光散射等常用的一些仪器分析方法所能达到的敏感程度。近些年来,结构流变学理论研究相当活跃,流变实验的表征分析功能正在逐步扩大。例如,把流变仪作为“探针”来测定聚合物界面扩散与界面张力的大小、聚合物链支化程度、聚合物复合材料的复合程度。

对于加工成型,人们首先关注的是聚合物的粘弹特性,即聚合物的加工性能。如若聚合物已经给定,人们希望预先知道聚合物的熔融指数、粘度、熔体强度等相关性能指标,然后决定采用什么样加工成型方法和工艺条件。反之亦然,即已知加工成型方法,要求选择符合加工要求的聚合物。例如,对于注塑成型制品,特别对于大型薄壁制品需要选用粘度不太高、流动性能好一些的聚合物;对于吹塑成型制品,要求聚合物熔体粘度适当、熔体强度较高、熔体不易破裂,不然的话,就难以通过成型得到合格的制品。

另一方面,人们希望通过特定的加工成型流场改变与控制聚合物及其共混、复合材料的内部结构。例如,聚合物的单轴拉伸、双轴拉伸均可使聚合物大分子链发生取向,大幅度提高材料的力学性能;利用剪切形变原理可使海-岛结构聚合物共混材料中的分散相成片状分布,提高材料的阻隔性能;聚合物复合材料中的纤维取向可使材料呈现各向异性,大幅度提高取向方向的拉伸强度。还有,在塑料与橡胶的加工成型中常常遇到质量控制问题。例如在注塑成型时,注塑制品可能会发生翘曲,其原因在于内部应力分布的不均匀。这与聚合物内部结构所经历的流变与冷却过程相关。因此,利用流变学原理与实验测定深入了解掌握加工成型时聚合物内部结构演变行为就显得十分必要。

此外,在理论研究时为了验证聚合物流体的本构方程必须进行流变实验;或者在应用诸如 POLYFLOW, C-MOLD, MOLDFLOW, POLYCAD, SIMPOL 等高分子材料加工成型软件时,聚合物流变性能数据也是必不可少的。

上面的问题都涉及到聚合物流变性能的测量与分析。换句话说,为了了解聚合物内部结构与掌握聚合物流变性能,就需要进行流变实验测定,然后结合现有的理论进行分析研究,得

出有关性能-结构-加工条件之间的定量关系。这就是现代聚合物实验流变学的研究内容。

既然聚合物流变性能的测量、分析在科学研究与工程应用中有这么重要的用途和应用前景,而目前国内还没有一本这样的专著或教材,我们认为很有必要在作者以前讲稿的基础上作进一步阐述并编写成教材出版。本教材将满足如下两个方面的需求:一是高分子化学与物理、材料学专业以及相关专业的大学本科教学;二是从事高分子材料及其加工成型的研究、开发、生产的工程技术人员的进修提高。因此,本书既可用作本科生或进修提高班教材,也可用作科研人员与工程技术人员的参考书。

本书侧重于实用性,重点放在与实验测定相关的实用流变学内容,即较详细地介绍实验测定原理、方法及其应用;本书又注重前沿性,注意把近几年来流变应用研究成果包括进去。尽管聚合物流变实验研究对象包括聚合物熔体和溶液,但鉴于熔融加工是聚合物改性成型的主要途径,本书重点介绍聚合物熔体流变实验与应用。

本书编写的内容安排如下:第1章介绍了聚合物在不同流场中的主要流变参数以及测定方法的选择。这部分内容涉及流变实验流场的基础理论。第2章至第8章分别叙述了熔融指数测量仪、压力型毛细管流变仪、旋转流变仪(同轴圆筒、锥板、平行板流变仪)、转矩流变仪、拉伸流变仪、乌氏粘度计等仪器的各种不同的流变实验原理、方法及其应用。鉴于近些年来运用旋转流变仪研究聚合物及其共混、复合体系内部结构与形态的研究取得了很大进展,本书用了较多的篇幅在第4章与第5章中详细地介绍了旋转流变仪的测量原理、各种不同测试模式以及应用研究的最新进展。第9章介绍了通过流变实验测定聚合物熔体界面张力的原理与方法,内容包括我们的最近研究成果“三维液滴回缩法”的测定原理与方法。

聚合物及其共混、复合体系具有复杂的多尺度非均匀内部结构,属于复杂流体,其流变理论与实验方法还处于发展之中。对于某些研究进展,例如聚合物的光流变、电磁流变、非线性振动流变等实验流变学内容将不包括在本书之中。

本书由周持兴主编。第1、7章由周持兴编写,第4、5章由俞炜编写,第2、3、6章由程宝家编写,第8、9章由莫海燕编写。

本书的编写得到了国家自然科学基金重大项目(No. 50290090)的资助,特此表示感谢。

编者

2003年1月

内 容 简 介

本书主要介绍聚合物实验流变学的相关内容:为了掌握聚物流变性能与表征聚合物复杂体系的内部结构,需要进行流变实验测定,然后结合现有的理论进行分析研究,得出有关性能-结构-加工条件之间的定量关系。

本书第1章介绍聚合物在不同流场中的主要流变参数以及测定方法的选择。这部分内容涉及流变实验流场的基础理论。第2章至第8章分别叙述了熔融指数测量仪、压力型毛细管流变仪、旋转流变仪(同轴圆筒、锥板、平行板流变仪)、转矩流变仪、拉伸流变仪、乌氏粘度计等各种仪器不同的流变实验原理、方法及其应用。鉴于近些年来运用旋转流变仪研究聚合物及其共混、复合体系内部结构与形态的研究取得了很大进展,本书在第4、5章中详细介绍了旋转流变仪的测量原理、各种不同测试模式以及应用研究的最新进展。第9章介绍了通过流变实验测定聚合物熔体界面张力的原理与方法。

本书将满足如下两个方面的需求:一是高分子化学与物理、材料学专业以及相关专业的大学本科教学;二是从事高分子材料及其加工成型研究、开发、生产的工程技术人员的进修提高。因此,本书既可用作本科生或进修提高班教材,也可用作相关研究人员与工程技术人员的参考书。

目 录

第 1 章 聚物流变参数	1
1.1 简单剪切流动	1
1.1.1 流变参数的定义	1
1.1.2 流变参数模型	2
1.2 小振幅振动剪切流动	5
1.3 瞬态剪切流动	6
1.3.1 应力增长	6
1.3.2 应力松弛	7
1.4 拉伸流动	7
1.4.1 单轴拉伸流动	7
1.4.2 双轴拉伸流动	8
1.5 流变参数的测定方法	9
1.5.1 粘性参数	9
1.5.2 弹性参数	10
1.5.3 强度参数	10
1.5.4 界面参数	11
1.5.5 流变参数的相互换算	11
本章参考文献	13
第 2 章 熔融指数测量仪	14
2.1 概述	14
2.2 测试原理与方法	15
2.2.1 熔融指数的定义	15
2.2.2 实验条件与主要影响因素	15
2.2.3 测量方法	17
2.3 应用研究	18
2.3.1 确定高分子材料的加工方法与用途	18
2.3.2 由熔融指数计算流场参数与其他流变参数	18
本章参考文献	21
第 3 章 压力型毛细管流变仪	22
3.1 概述	22
3.2 测试原理与方法	23
3.2.1 完全发展区的流场分析	23
3.2.2 Bagley 末端校正	25
3.2.3 Mooney 校正	26

3.2.4	出口区的流动行为	27
3.2.5	测试方法	27
3.3	应用研究	28
3.3.1	聚合物熔体剪切粘度的研究	28
3.3.2	流动曲线的时温叠加	28
3.3.3	聚合物熔体弹性的研究	29
	本章参考文献	31
第4章	旋转流变仪的测量原理	32
4.1	概述	32
4.2	同轴圆筒结构	32
4.2.1	粘度的测量	32
4.2.2	第一法向应力差的测量	34
4.2.3	末端校正	35
4.3	锥板结构	36
4.3.1	粘度的测量	37
4.3.2	第一法向应力差的测量	37
4.3.3	校正	39
4.4	平行板结构	40
4.4.1	粘度的测量	41
4.4.2	第一法向应力差的测量	42
4.4.3	第二法向应力差的测量	43
4.5	流变仪中的计算方法	43
4.6	测量系统的选择	44
4.7	测量模式	47
4.7.1	稳态模式	47
4.7.2	瞬态模式	48
4.7.3	动态模式	51
	本章参考文献	56
第5章	旋转流变仪的应用	57
5.1	测量分子量及其分布的流变学方法	57
5.1.1	储能模量及损耗模量交点	58
5.1.2	van Gorp-Palmen 作图法	58
5.1.3	流动曲线法	60
5.1.4	动态模量法	62
5.2	长支链含量的测量	65
5.3	测量不相容体系界面张力的流变学方法	68
5.4	聚合物共混物分散相粒子形态的确定	71
5.5	部分相容聚合物相分离过程的流变学研究	72
5.5.1	相分离的流变学判断	72

5.5.2 相分离温度(Binodal temperature)	73
5.5.3 亚稳态均相极限温度(Spinodal temperature)	75
5.6 测量聚合物界面扩散的流变学方法	77
5.7 叠加振荡测量	79
5.8 胶体体系的研究	82
5.9 涂料性质的研究	85
5.10 屈服应力的确定	88
5.10.1 流动曲线法	88
5.10.2 应力扫描法	88
5.10.3 振荡应力扫描	88
5.10.4 蠕变实验	90
5.11 旋转流变仪其他应用举例	90
5.11.1 加工条件的分析	92
5.11.2 医药及化妆品行业中的应用	93
5.11.3 印刷行业中的应用	96
5.11.4 食品行业中的应用	96
5.11.5 粘结剂	98
本章参考文献	103
第6章 转矩流变仪	106
6.1 概述	106
6.2 测试原理与方法	107
6.2.1 转矩与转速	107
6.2.2 温度补偿转矩	108
6.2.3 能量的计算—转矩与比机械能	108
6.2.4 密闭混合器填充系数	109
6.2.5 测试方法	109
6.3 应用研究	111
6.3.1 聚物流变性能的研究	111
6.3.2 原材料的检验与研究	116
6.3.3 加工过程的模拟与分析	118
6.3.4 生产工艺优化与产品质量控制	121
本章参考文献	124
第7章 拉伸流变仪	125
7.1 概述	125
7.2 拉伸粘度测量原理与方法	125
7.2.1 熔体拉伸流变仪 RME	125
7.2.2 挤出拉伸流变仪 Rheotens	126
7.2.3 入口流动法	127
7.2.4 润滑挤压流动法	127

7.2.5 其他测定方法	128
7.3 应用研究	128
7.3.1 大分子链结构的分析	128
7.3.2 复合材料内部结构的影响	131
本章参考文献	132
第8章 乌氏粘度计	133
8.1 概述	133
8.2 测试原理与方法	134
8.2.1 基本原理	134
8.2.2 影响因素	136
8.2.3 实验装置与方法	138
8.3 应用研究	139
8.3.1 分子量测定	139
8.3.2 聚合物在溶液中形态的分析	139
8.3.3 聚合物合成进行程度的判据	139
8.3.4 聚合反应动力学研究	140
本章参考文献	141
第9章 聚合物熔体界面张力的测定	142
9.1 概述	142
9.2 悬滴法(Pendent Drop Method)	143
9.3 断丝法(Breaking Thread Method)	143
9.3.1 理论模型	144
9.3.2 实验方法与分析	145
9.4 传统液滴回缩法(Drop Retraction Method)	145
9.4.1 理论模型	146
9.4.2 实验方法与分析	147
9.5 三维液滴回缩法(Three Dimensional Drop Retraction Method)	148
9.5.1 理论模型	149
9.5.2 实验方法与分析	149
本章参考文献	150

第1章 聚合物流变参数

聚合物受外力作用时,会发生流动与变形,产生内应力。流变学所研究的就是流动、变形与应力间的关系。聚合物的变形可分为简单剪切变形、简单拉伸变形和体积变形。聚合物对应力的响应可分为粘性流动和弹性变形。为了定量地描述这些关系,即为了表达聚合物流变性能,需要定义一些参数。我们称这些参数为流变参数。

聚合物流变性能常用剪切粘度表示。需要注意的是剪切粘度并不能完整地表达聚合物流变性能,因为聚合物熔体与溶液在加工流场中多呈现出粘弹特性。因此,除了剪切粘度外,还需采用其他流变参数表示聚合物的流变性能。而且,在不同的流场中,必须采用不同的流变参数来表达。其他常用的流变参数包括:第一法向应力差、第一法向应力系数、拉伸粘度、松弛时间、弹性模量、熔体破裂临界应力等。因此,在具体讲解以下各章流变实验原理、方法与应用之前,本章将首先介绍不同的流场中常用的流变参数的定义与相关模型,然后介绍如何选择流变参数的实验测定方法,并给出流变参数的一些相互换算公式。

1.1 简单剪切流动

1.1.1 流变参数的定义

简单剪切流动又称测粘流动,其定义如下:在两个无限大的平行板之间充满液体,其中一板固定,另一板平行移动;流体在此移动板曳引作用下所形成的流动称为简单剪切流动(见图1-1)。

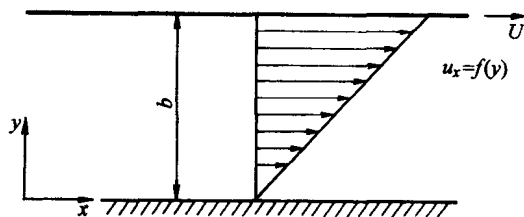


图 1-1 简单剪切流动示意图

设流体速度为 u_i , 则

$$u_i = (u_x, u_y, u_z) \quad u_x = \dot{\gamma}_{yx} y \quad u_y = u_z = 0 \quad (1-1)$$

式中 $\dot{\gamma}_{yx}$ 是剪切速率。它是应变速率张量 Δ_{ij} 的一个分量。应变速率张量与速度梯度张量 $\partial u_i / \partial x_j$ 相关,其定义如下:

$$\Delta_{ij} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1-2)$$

应变速率张量是描述聚合物流体运动的最重要变量之一。它是个对称张量,即 $\Delta_{ij} = \Delta_{ji}$ 。因此,应变速率张量只有六个独立变量。在简单剪切流动中,只有 $\dot{\gamma}_{yx}$ 不是零,其余分量皆为零。

换而言之。剪切速率 $\dot{\gamma}_{yx}$ 是表述简单剪切流动的最重要变量。由于剪切速率的存在,造成了聚物流体的内部应力。流体应力采用应力张量 σ_{ij} 表述:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1-3)$$

应力张量也是个对称张量,只有六个分量是独立的。在简单剪切流动中,对于粘性流体,剪切应力 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$; 剪切应力 $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} \neq 0$, 其大小与剪切速率相关; 三个法向应力分量的相对值与聚物流体的弹性相关。第一法向应力差 $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$, 第二法向应力差 $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ 。在稳定简单剪切流动中的三个流变参数(也称材料函数)的定义如下:

$$\text{剪切粘度(简称为粘度)} \quad \eta = \frac{\sigma_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} \quad (1-4)$$

$$\text{第一法向应力系数} \quad \Psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}_{yx}^2} \quad (1-5)$$

$$\text{第二法向应力系数} \quad \Psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}_{yx}^2} \quad (1-6)$$

通常, $\Psi_2 \approx -0.1\Psi_1$ 。因此,可以用 η 和 Ψ_1 这两个参数表示聚合物的粘弹性能。

1.1.2 流变参数模型

聚物流变参数既与其大分子结构(如分子量、分子量分布、支化程度)有关,又与流场参数(如剪切速率、温度、压力)相关。因此,在测定与应用聚物流变参数时,需要了解 and 掌握它们与大分子结构、流场参数之间的定量关系。

1.1.2.1 剪切速率对流变参数的影响

牛顿流体的粘度是常数,不随剪切速度而改变,即 $\eta \neq f(\dot{\gamma}_{yx})$ 。牛顿流体又是纯粘性液体,即 $N_1 = N_2 = 0, \Psi_1 = \Psi_2 = 0$ 。聚物流体大多属于非牛顿流体,往往具有剪切变稀与弹性记忆行为,即 $\eta = f(\dot{\gamma}_{yx}), \Psi_1 \neq 0$ 。

图 1-2 给出了某一低密度聚乙烯(LDPE)流变性能实测数据。图中,纵坐标表示 η 与 Ψ_1 , 横坐标为剪切速率 $\dot{\gamma}$, η_0 是零剪切粘度, $\dot{\gamma}_c$ 为一临界剪切速率。当 $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c$ 时,粘度保持不变 ($\eta = \eta_0$), 表现为牛顿行为。因此,零剪切粘度与流场剪切速率无关,其大小仅仅取决于聚合物分子结构、温度与压力。很多聚合物的零剪切粘度可从文献中查得。当 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时, η 与 Ψ_1 都随着 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小,表现出非牛顿行为。从微观机理上看,非牛顿行为是聚合物大分子链拉伸、取向、与解缠多重作用的结果。

在许多加工场合中,聚合物的弹性作用表现得较弱,相对于粘性作用来说并不重要,甚至可以忽略不计,但是剪切变稀作用不能忽略。此时,聚物流体可近似地处理成具有非牛顿行为的粘性流体,因此属于广义牛顿流体范畴,可用牛顿定律描述:

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (1-7)$$

式中粘度 η 是剪切速率的函数,常用指数定律、Carreau 模型等表达。

指数定律的表达式如下:

$$\eta = m |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (1-8)$$

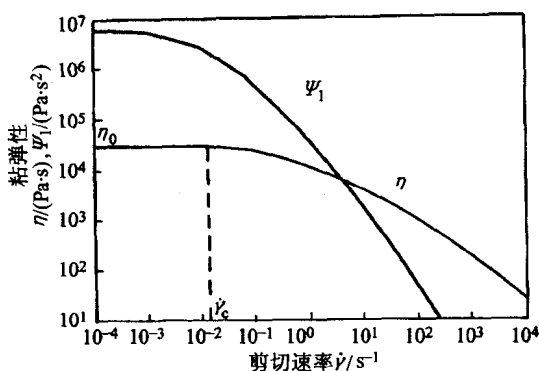


图 1-2 LDPE 流变性能实测数据

式中： m 是粘度系数(单位： $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)； n 称为流动指数，是个无因次参数。 n 的大小代表了流体非牛顿行为的强弱。 n 越小，非牛顿特性越显著； $n=1$ ，流体呈牛顿行为。对于单分散聚物流体， n 是个常数，不随剪切速率而变化。但在实际应用中，所用的聚合物的分子量往往具有多分散性。对于这样的聚合物，不存在一个确切的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 值，即从牛顿行为到非牛顿行为是一个渐变过程，存在一个转变区域。聚合物的多分散性越大，这个区域越宽。在这个区域， n 不是个常数。因此，指数定律只适用于剪切速率较大的场合。尽管如此，实用聚合物的剪切变稀行为还是能近似地符合指数定律。因此，不管在科学研究还是在工程实践中，指数定律都得到了广泛的应用。

Carreau 模型的表达式如下：

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (1-9)$$

式中： η_0 是零剪切粘度； λ 是松弛时间； n 为一参数。 λ 与 n 都不随 $\dot{\gamma}$ 而改变。式(1-9)中，当 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 时， $\eta = \eta_0$ 。因此，Carreau 模型可被用来表达流体从牛顿区域到非牛顿区域的变化，适用范围很宽。为了更加准确地表达聚合物流动曲线，可采用带有五个参数的 Carreau-Yasuda 模型：

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (1-10)$$

式中： η_∞ 是 $\dot{\gamma}$ 趋于非常大时聚合物剪切变稀达到的另一个平衡粘度； a 为控制从零剪切牛顿平台到剪切变稀指数区域的粘度转变速率的常数。若 $a=2$ ，式(1-10)化为四参数 Carreau 模型。当 $a < 1$ 时，转变速率减慢，转变区域扩大。对于很多聚物流体，特别是聚合物熔体，当 $\dot{\gamma}$ 增大到一定程度时，大分子链容易发生断裂。因此，聚物流变曲线的第二个粘度平台不会出现， η_∞ 取值为零。此时，若 $a=2$ ，式(1-10)变为式(1-9)；若 $a=1$ ，式(1-10)化为 Cross-Wilkinson 模型：

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda\dot{\gamma})^{1-n}} \quad (1-11)$$

如果从大分子网络理论去认识剪切流场中的聚合物大分子链的变形，不难理解表述聚物流体弹性的参数(如松弛时间 λ 、弹性模量 G)也应该随剪切速率而变化。我们采用构象张量 C_v 描述聚合物熔体大分子链的形状，并认为流场中大分子链受力作用被拉伸、取向时，偏离了最低能量平衡点。剪切速率越大，偏离越大，储存的弹性能越多，回复力越大。这时，产生同

样形变所需的克服大分子链抵抗力的力也随之增加,意味着弹性模量 G 应该随剪切速率增大而增大,即随构象张量 C_{ij} 的改变而改变,其表达式如下:

$$G = G_0 (\det C)^{-k} \quad (1-12)$$

式中: G_0 是线性弹性形变时的剪切模量; $k = n + 1$, n 是指数定律的流动指数, 见式(1-8), $\det C$ 代表了一个大分子链在流场空间所包含的体积。在流场力的作用下, 大分子链被拉伸、取向, 其间的大分子链段被不断排出, 这个过程被称之为解缠过程。在解缠过程中, 一个大分子链所包含的体积也随之减小, 引起模量 G 的增大以及粘度 η 的下降。

1.1.2.2 温度对粘度的影响

温度是分子热运动程度的反映, 温度升高使聚合物内的自由体积增大, 造成粘度下降。根据聚合物所处温度 T 的范围, 可由以下两个模型来计算粘度:

(1) $T_g < T < (T_g + 100K)$, T_g 是玻璃化温度(绝对温度), 温度对粘度的影响可用 WLF 方程来描述:

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \log a_T = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (1-13)$$

式中: T_0 为参考温度; η_0 为参考温度 T_0 下的粘度; a_T 为转换因子; C_1^0 与 C_2^0 是常数, 可由下式求得:

$$C_2^0 = C_2^{\ddagger} + T_0 - T_g, \quad C_1^0 = C_1^{\ddagger} C_2^{\ddagger} / C_2^0 \quad (1-14)$$

式中 C_1^{\ddagger} 与 C_2^{\ddagger} 分别为 T_g 下的两个常数。某些聚合物的 C_1^{\ddagger} 与 C_2^{\ddagger} 可由文献查得。

(2) $T > (T_g + 100K)$, 温度对粘度的影响可用阿仑尼乌斯(Arrhenius)粘度方程描述:

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (1-15)$$

式中: A 是前置因子; E 是活化能; R 是气体常数; T 是绝对温度。式(1-15)也可写成:

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \log a_T = \frac{0.434}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (1-16)$$

1.1.2.3 压力对粘度的影响

聚合物内的自由体积与压力直接相关, 压力上升自由体积缩小, 导致粘度上升。压力与粘度间的定量关系也常用阿仑尼乌斯方程表达:

$$\eta = \eta(0) e^{P/\beta} \quad (1-17)$$

式中: $\eta(0)$ 是常压下的粘度; P 是压力; β 是常数。

1.1.2.4 大分子结构对流变参数的影响

对于线性大分子聚合物, 零剪切粘度 η_0 对聚合物分子量 M 的依赖关系如图 1-3 所示。图中 M_c 是临界分子量。它们的关系式如下:

$$\text{当 } M \leq M_c \text{ 时, } \eta_0 = k_1 M \quad (1-18)$$

$$\text{当 } M > M_c \text{ 时, } \eta_0 = k M^{3.4} \quad (1-19)$$

表 1-1 列出了几种高聚物的临界分子量 M_c 参考值。

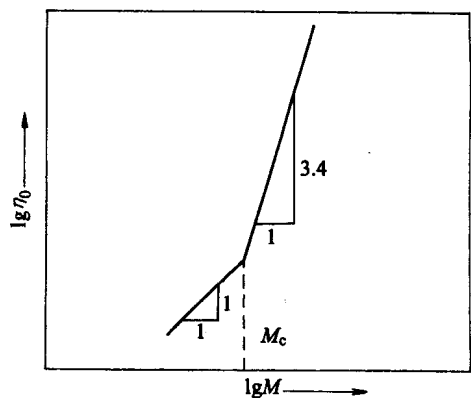


图 1-3 零剪切粘度对分子量的依赖关系

表 1-1 几种高聚物的临界分子量参考值

高聚物	M_c	高聚物	M_c
聚乙烯	4000	天然橡胶	5000
聚丙烯	7000	聚异丁烯	17000
聚氯乙烯	6200	聚氧乙烯	6000
聚乙烯醇	7500	聚醋酸乙烯酯	25000
尼龙 6	5000	聚二甲基硅氧烷	3000
尼龙 66	7000	聚苯乙烯	35000

零剪切第一法向应力系数 Ψ_{10} 受到分子量 M 改变的影响更大,其比例关系可用下式表示:

$$\Psi_{10} \propto \eta_0^2 \propto M^{7.0} \quad (1-20)$$

临界分子量 M_c 的存在,聚合物粘弹性随分子量的突变行为反映了高分子链缠结这一基本特性。

聚合物分子量 M 除了影响 η_0 与 Ψ_{10} 外,还影响剪切变稀行为的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 。它们之间的关系如下:

$$\dot{\gamma}_c(M_1) = a_M \dot{\gamma}_c(M_2) \quad a_M = \frac{\eta_0(M_2)}{\eta_0(M_1)} \quad (1-21)$$

另外,分子量分布与支化程度都会影响粘度,有关内容见以后章节。

1.2 小振幅振动剪切流动

振动剪切流动如图 1-4 所示。图中,上板固定,下板来回平移运动,两板间的流体发生振动剪切形变:

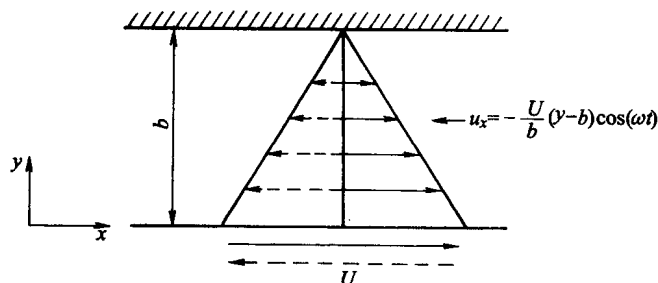


图 1-4 振动剪切流动示意图

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1-22)$$

式中: γ_0 是振幅; ω 是角频率。当振幅 γ_0 在较小数值时,聚物流动呈现线性粘弹特性;当振幅 γ_0 超过一临界数值时,流动行为变成非线性。不同聚合物结构具有不同的临界振幅值。通常,这个临界振幅值小于 0.2。人们习惯称小于临界振幅的流动为小振幅振动剪切流动。

小振幅振动剪切流动流场中的速度、剪切速率、应力的表达式分别为:

$$u_x = \frac{U}{b}(b-y)\cos(\omega t) \quad (1-23)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (1-24)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1-25)$$

式中: $\dot{\gamma}_0$ 为剪切速率的振幅; δ 是相位角。由于相位差的存在, 模量与粘度都是复数, 分别称为复数模量 G^* 与复数粘度 η^* 。

$$G^* = G' + iG'' \quad (1-26)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (1-27)$$

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1-28)$$

$$G' = |G^*| \cos\delta \quad (1-29)$$

$$G'' = |G^*| \sin\delta \quad (1-30)$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad \eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (1-31)$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta''}{\eta'} \quad (1-32)$$

上面各式中, G' 表示聚合物在形变过程中由于弹性形变而储存的能量, 称为储能模量; G'' 表示形变时以热的形式而损耗的能量, 称为损耗模量; η' 称为动态粘度; $\tan\delta$ 称为损耗角正切, 与粘性耗散相关。在频率扫描曲线上出现 $\tan\delta$ 峰值称为内耗峰, 其位置与形状具有“指纹”特性, 与聚合物大分子结构运动相关。

当振动振幅超过一定数值后, 应力响应不再呈线性关系, 而是多重谐波, 这样的流动称为大振幅振动剪切流动。

1.3 瞬态剪切流动

聚合物在加工成型时, 必定要经历开始流动与停止流动两个阶段。在开始流动时, 聚合物内部结构与粘弹特性不断变化, 其应力也不断增大。研究这个起始流动的实验称为应力增长实验。当外力停止以后, 流动随之停止, 变了形的聚合物大分子链结构在其本身所储存的弹性能的作用下发生回复, 其应力也随之下降, 这个过程常称为应力松弛。本节的瞬态剪切流动包括应力增长与应力松弛两个部分。

1.3.1 应力增长

图 1-1 中的下板开始以速度 U 移动后, 流体的剪切速率为

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_\infty h(t) \quad (1-33)$$

式中: $\dot{\gamma}_\infty = U/b$; $h(t)$ 是单位阶跃函数:

$$\left. \begin{array}{l} t < 0 \text{ 时,} \\ t \geq 0 \text{ 时,} \end{array} \right\} \begin{array}{l} h(t) = 0 \\ h(t) = 1 \end{array} \quad (1-34)$$

定义应力增长时瞬态粘度与法向应力系数如下:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_\infty) = \frac{\sigma_{xy}(t)}{\dot{\gamma}_\infty} \quad (1-35)$$

$$\Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_\infty) = \frac{\sigma_{xx}(t) - \sigma_{yy}(t)}{\dot{\gamma}_\infty^2} \quad (1-36)$$

$$\Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_\infty) = \frac{\sigma_{yy}(t) - \sigma_{xx}(t)}{\dot{\gamma}_\infty^2} \quad (1-37)$$

图 1-5 为应力增长示意图。图中, $\eta^+(t, \dot{\gamma}_\infty)/\eta(\dot{\gamma}_\infty)$ 被称为约化剪切应力。从图可知, 当 $\dot{\gamma}_\infty$ 比较低的时候, 约化剪切应力单调增加。但 $\dot{\gamma}_\infty$ 较高时, 出现了应力过冲现象。达到应力最大值的时间随着 $\dot{\gamma}_\infty$ 的提高而缩短, 而这个最大值却随着 $\dot{\gamma}_\infty$ 的提高而上升。约化法向应力增长也有相似的行为。已经证明, 应力过冲行为与聚合物的结构密切相关。也就是说, 应力过冲实验研究有可能提示聚合物的内部结构的差异。这方面的实验研究工作还有待进一步深入。

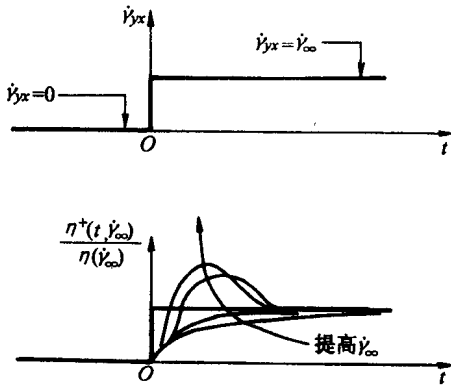


图 1-5 应力增长示意图

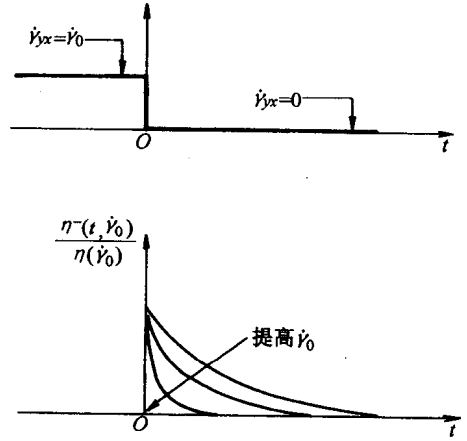


图 1-6 应力松弛示意图

1.3.2 应力松弛

在稳定剪切流动停止的瞬间, 剪切速率发生突变, 其值采用下式表示:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 [1 - h(t)] \quad (1-38)$$

式中: $\dot{\gamma}_0$ 是流动停止前的剪切速率, $h(t)$ 是单位阶跃函数。应力松弛时瞬态粘度与法向应力系数定义如下:

$$\bar{\eta}(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\sigma_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (1-39)$$

$$\Psi_1^-(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\sigma_{xx}(t) - \sigma_{yy}(t)}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (1-40)$$

$$\Psi_2^-(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\sigma_{yy}(t) - \sigma_{xx}(t)}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (1-41)$$

图 1-6 是应力松弛示意图。图中曲线说明: 原始的剪切速率 $\dot{\gamma}_0$ 越大, 应力松弛速度越快。同样, 松弛曲线的形状和下降速度还与聚合物的内部结构密切相关。

1.4 拉伸流动

1.4.1 单轴拉伸流动

设 u_x 是拉伸流动方向的流速, u_x 与 u_y 是另外两个方向的流速, 则