

研究生规划教材

高聚物流变学 及其应用

徐佩弦 编著



-43



化学工业出版社
教材出版中心

研究生规划教材

高聚物流变学及其应用

徐佩弦 编著

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高聚物流变学及其应用/徐佩弦编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.7
研究生规划教材
ISBN 7-5025-4584-0

I. 高… II. 徐… III. 高聚物-流变学-研究生-教材 IV. 0631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 061612 号

**研究生规划教材
高聚物流变学及其应用**

徐佩弦 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 502 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4584-0/G·1253

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序 言

当代高聚物流变学是一门研究高聚物流动过程中所发生的剪切应力与剪切速率变化机制和机理的学科，是高聚物加工工艺的理论基础。从广义的意义上讲这里也包括静态和动态应力-应变及其速率关系，甚至包括有关松弛时间及时温等效原理等流变机制。

近年来高聚物流变学向着两个并行方向发展：一是以宏观唯象本构方程为中心的各种多参数的本构理论；二是以微观运动作为物理模型的分子流变本构理论。现在又有一个可喜的研究是将这两者合在一起加以发展起来的量子统计流变力学正在兴起，进一步使高聚物流变学与流体微观相态统计力学密切结合起来，以使用来更准确地模拟各种复合型多相流变类型的剪切应力和剪切速率之间的本构关系。

本书仍是高聚物流变学及其加工应用方面适用于高校的专业基础性教材，是由华东理工大学徐佩弦同志在我本人曾主编的非教材型《高聚物流变学及其加工中的应用》一书的基础上，根据大学本科、研究生实际教学的要求，重新整合、补充、缩减而编写的最新教材。本人作为本书的主审，细看了原稿，感到作者忠实于原始资料来源，避免了那种互相抄袭的作法，该书中也体现出不少作者多年来丰富的教学经验和体会。特别是作者注意到许多流变学书上对一些公式的推导过程常常忽略，以致使许多读者在各种数学表达式面前处于极为困难的状态，而不愿意再深入学习，于是作者索性花了不少笔墨来描述一些重要公式的推导过程，这样做不免使书的篇幅多少有所增加，但对初学者来说是一个难能可贵的学习导引和机遇，自然使广大读者越学越感到有学头。因此我相信这些将会得到广大读者们的欢迎。

正如大家所知，在2005年我国流变学界将承办世界流变学界的大型学术研讨会。这将使我国许多流变学者，特别是年轻一代，有机会直接拿自己创新性的论文来参加这一盛大的学术大会。那时，我们大家还可以坐下来共同研讨如何进一步修改和充实这本教材，促使我国有一本较为完整又较为先进的教材，这是我本人的一个宿愿。总之我真诚地预祝大家为推动我国的流变学，特别是让我国的高聚物流变学能够在国际上占领颇有光彩的一席之地而共同努力奋斗！

最后，还要感谢化学工业出版社承担这本教材的出版。

中国力学学会和中国化学学会共同创建

中国流变学会

金日光

2003年春节前夕于北京

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。

在标准条件下的空气和水是典型的牛顿流体,它在流体力学中得到论述。以金属等固体材料为对象的弹塑性力学,解决了应用这些材料进行工程设计的理论。但在自然界和工业生产中,发现存在大量不服从牛顿常黏度定律的流体,即非牛顿流体。在化学工业中的各种聚合物溶液、悬浮液、涂料、颜料和油脂等;硅酸盐工业中的各类烧结熔体;各种生物流体,如血液、淋巴液和细胞液等,都具有非牛顿流体的性质。食品工业中,如牛奶、奶油、食用油和饮料等也均具有非牛顿流体性质。原油、泥浆与污水等也都是不能用经典的连续介质力学来处理的非牛顿流体。20世纪中叶开始的塑料加工工业的迅速发展,对高聚物固体、溶液、熔体和悬浮体的物理性能,特别是力学性能的研究得以开展。可以说,非牛顿流体力学是流体力学的一个重要分支,它也是流变学的重要组成部分。流变学的发展起源于高聚物加工的需要,高聚物流变学是材料流变学的主要组成部分。

高聚物流变学以它多样的物理形态为研究对象,通过实验和理论分析的方法,建立材料流变状态的本构方程。建立变形和流动的基本参量,与各种物理量的函数关系。更进一步运用质量守恒、动量守恒、能量守恒方程和奈维-斯托克斯方程来预测和解释高分子材料科学和工程中规律性的物理现象。高聚物流变学在建立本构方程时,常常视材料为线性的连续介质,尽管这样处理存在局限性和近似性。高聚物分子形态结构的复杂性,要求以非线性效应来建立本构方程。

将高聚物的微观结构和形态,建起流变学研究的模式,探究高聚物体系的流变性能,揭示分子微观结构形态与宏观性能内在联系。流变学的分子理论已成为流变学的重要组成部分,并成为流变学研究的途径和方法之一。

高聚物流变学将指导高分子材料可加工性的评测和改善。塑料材料的应用和加工,离不开高聚物的流动和变形。高聚物流变学也是塑料加工和技术创新的理论基础。高聚物流变学也是塑料成型机械和塑料成型模具的设计理论。近年来,在高聚物流变学基础上发展起来的电流变、磁流变、化学流变、光流变和液晶流变等分支学科和技术,更有良好工程应用的前景。

本书的上篇是高聚物流变学讲课的教材。陈述高聚物溶体、悬浮体、熔体和固体的流变性能。全面完整地陈述它们的流变特性是困难的,况且本教材的读者已有本科的《高分子物理》学习基础。因此,以高聚物熔体的流变性能和基本方程为重点。塑料加工生产中,大多数操作是采用聚合物熔体,而不采用聚合物溶液,避免了溶剂回收的困难。高聚物熔体的黏性和弹性应首先被认识。并深入了解各种黏度和流变参量的定义和测定。经熔体的本构方程建立,掌握流变学基本方程,为塑料加工的各种工艺分析和设计作理论准备。固态高聚物的陈述,则侧重于断裂流变学,提供高分子材料科学与工程的有关破坏分析的途径。流变学分子理论,介绍了珠簧相空间、分子网络和蛇行管三种模式。从分子模型的微观物理量,推导高聚物溶液和本体的黏度、松弛时间,及材料的本构方程。

本书的下篇是高聚物流变学在塑料加工及装备工程中的应用，分析高聚物熔体 12 种拖曳和压力流动状态，它们是高聚物加工工艺的基本单元和理论基础，因此是国内外高聚物流变学的基本内容。高聚物的流动和变形伴随着热传递。通过高聚物热传递特性介绍，掌握一些高聚物加工中的热传递的理论计算方法。最后，介绍了挤出成型和模塑成型加工的流变学和传热学的综合分析。对于国内专著的较成熟的工艺分析从简。较多地反映了反应注射、纺丝和压缩模塑等较新的应用成果。不回避数学方程和伴随流变现象的热传递。

在高聚物流变学的研究中，实验的方法、连续介质力学和分子理论这三方面共同发展，并相互促进和补充。现代计算机技术发展、数值分析方法和高聚物加工的模拟，给流变学发展提供了工具和动力。近年来，计算机辅助工程 CAE (computer aid engineering) 得到快速发展。CAE 技术是包含数值计算技术、计算机图形学、工程分析与仿真、数据库等的综合性软件系统。可实现塑料制品设计、塑料成型加工与模具设计，塑料材料性能和成型设备参量数据库等工程问题的模型化、数值分析和优化。就塑料加工工程而言，它的理论基础是高聚物的流变学和传热学。本教材为这些计算机软件的应用和理解，提供系统的理论基础。

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主审并作序。本书得到华东理工大学研究生教学基金资助，得到我校和兄弟院校同仁和化学工业出版社帮助和支持，谨此致谢。

华东理工大学

徐佩弦

2003 年 1 月

内 容 提 要

本书的上篇作为研究生课程的基本教材, 陈述高聚物流变学的基础知识和理论。概述了高聚物的形态、流变学技术和线性黏性流动, 着重论述了高聚物熔体的流动和弹性。介绍了各种流变性能的测定方法。用张量陈述了流变学的基本方程。并描述了材料的应力、应变和应变速率。陈述了固态高聚物的静态和动态的流变断裂。还介绍了高聚物流变学的分子理论。各章附有思考与练习题。

下篇分析了 12 种典型的拖曳和压力流动。它们是高聚物流变学在塑料加工、塑料成型模具与机械工程中应用的基本单元。在其后的 3 章里, 结合了热传递的非等温加工分析, 对螺杆挤出熔融、熔体纺丝、片材铸造、吹塑和共挤; 对注射成型与反应注射、压缩成型和热成型, 用实例进行流变学的应用研究。

本书为高分子材料科学与工程类专业的研究生教学用教材, 也可作为有关专业的大专院校师生的阅读资料, 以及从事塑料生产和加工的工程技术人员的参考书。

目 录

上篇 高聚物流变学

1 流变学概论	1
1.1 高聚物流变行为的特性	1
1.1.1 高聚物流变模式的形态	1
1.1.2 高聚物形态的转化	4
1.1.3 高聚物的黏弹态	8
1.2 流变学在塑料加工中应用	13
1.2.1 塑料加工分类	13
1.2.2 塑料加工的传递现象	18
1.3 流变学技术	21
1.3.1 电流变技术	22
1.3.2 磁流变技术	23
1.3.3 光学流变技术	25
1.3.4 化学流变学	27
思考与练习题	30
2 线性黏性流动	31
2.1 流动方式和黏度测定	31
2.1.1 简单剪切流动	31
2.1.2 流动方式	33
2.1.3 黏度测定	39
2.2 聚合物稀溶液的黏度	42
2.3 悬浮体的黏度	46
思考与练习题	48
3 高聚物熔体的流动和弹性	49
3.1 流动类型和非牛顿流动	49
3.1.1 流动类型	49
3.1.2 非牛顿流动	50
3.2 黏性流动	52
3.2.1 普适流动曲线与黏度方程	53
3.2.2 相对分子质量的影响	57
3.2.3 温度的影响	59
3.2.4 剪切速率、静压力和添加剂影响	60
3.3 拉伸流动	63
3.3.1 单轴拉伸流动	63

3.3.2	等幅双轴拉伸流动	65
3.3.3	拉伸黏度的张量表述	66
3.4	高聚物熔体的弹性	69
3.4.1	熔体弹性原理	69
3.4.2	入口效应	72
3.4.3	离模膨胀	75
3.4.4	熔体破裂	78
	思考与练习题	83
4	流变测定	85
4.1	毛细管流变仪	85
4.1.1	非牛顿流体在毛细管中的流动	85
4.1.2	流变实验曲线	86
4.1.3	非牛顿修正的推导	89
4.2	旋转流变仪	92
4.2.1	圆锥-平板流变仪	92
4.2.2	圆盘-平板流变仪	95
4.3	缝隙口模流变仪	98
4.4	拉伸流变仪	99
4.4.1	稳态拉伸流动	99
4.4.2	非稳态拉伸流动	100
4.5	小振幅的动态流变仪	101
4.5.1	偏心盘流变仪	102
4.5.2	拉伸振动流变仪	103
	思考与练习题	103
5	流变学基本方程	105
5.1	张量初步	105
5.2	连续性方程	110
5.3	动量方程	113
5.4	能量方程	117
	思考与练习题	123
6	应力、应变与应变速率	124
6.1	应力分析	124
6.2	运动与变形	126
6.3	本构方程	131
6.4	奈维-斯托克斯方程	133
	思考与练习题	137
7	高聚物的流变断裂	139
7.1	静态流变断裂	139
7.1.1	塑性破坏	139
7.1.2	蠕变和取向	146

7.2 动态流变断裂	149
7.2.1 冲击破坏	149
7.2.2 疲劳破坏	167
思考与练习题	175
8 流变学分子理论	176
8.1 珠簧相空间理论	176
8.1.1 虎克弹性双珠理论	176
8.1.2 有限延伸的非线性双珠理论	179
8.1.3 Rouse 和 Zimm 的串珠理论	181
8.2 分子网络理论	183
8.2.1 网络模型	183
8.2.2 分子网络模型的各种推导	184
8.3 蛇行管理理论	185

下篇 高聚物流变学的应用

9 拖曳流动分析	189
9.1 平行板拖曳流动	189
9.2 圆环隙的旋转拖曳流动	190
9.3 环隙的轴向拖曳流动	192
9.4 双辊筒压延	193
9.5 单螺杆挤出的熔体流动	200
思考与练习题	207
10 压力流动分析	208
10.1 圆管中的压力流动	208
10.2 圆锥管道中的压力流动	213
10.3 平行板间的压力流动	214
10.4 狭缝通道的压力流动	215
10.5 矩形槽中的压力流动	219
10.6 圆环隙中的轴向压力流动	221
10.7 平行板间的两相压力流动	223
思考与练习题	225
11 高聚物的热传递	227
11.1 高聚物的热性能	227
11.1.1 单相高聚物材料	227
11.1.2 高聚物的复合塑料	232
11.2 热传递计算	233
11.2.1 黏性耗热	233
11.2.2 热传导	236
11.2.3 热对流	241
11.2.4 热辐射	246

11.3 结晶动力学.....	248
12 挤出和挤出成型.....	255
12.1 单螺杆挤出的熔融.....	255
12.2 熔体纺丝.....	261
12.2.1 恒温牛顿型分析.....	261
12.2.2 恒温的黏弹性分析.....	266
12.2.3 非等温牛顿型分析.....	268
12.3 片材铸造.....	273
12.4 薄膜吹塑.....	275
12.4.1 等温牛顿模式.....	276
12.4.2 非等温牛顿模式.....	280
12.5 共挤与口模.....	283
13 模塑成型.....	288
13.1 注塑成型.....	288
13.1.1 熔体充模流动分析.....	288
13.1.2 注射模内成型件的冷却.....	296
13.1.3 反应注射.....	299
13.2 压缩模塑.....	304
13.3 热成型.....	308
主要参考文献.....	313

上篇 高聚物流变学

1 流变学概论

本章通过对高聚物多样的流变模式的描述,了解它们的基本形态特征。介绍高聚物加工的分类和基本原理,也介绍流变学技术的产生和发展,从而认识高聚物流变学及其应用的概况。

1.1 高聚物流变行为的特性

本节将从高聚物的力学形态讨论流变行为。高聚物形态的多样性和多元性、高聚物形态对时间和温度的依赖性,是两个表现特性。高聚物分子结构构象的复杂性是这些特性表现的根本原因。

1.1.1 高聚物流变模式的形态

认识高聚物流变行为的多样性和多元性,这里从传统材料的经典力学模式开始。

1.1.1.1 经典的力学状态

在经典力学中有一种绝对刚体,也称欧几里得刚体。金刚石等超硬固体可近似视为绝对刚体。在作用应力 $\sigma \rightarrow \infty$, 或 $t \rightarrow \infty$ 时,其应变 $\epsilon = 0$ 。另一种是完全流体,也称为帕斯卡液体。此种流体的特点是黏度无限小。因而任何微小的外力就引起非常大的流动。但不存在无黏度的流体。只有液态氮等近似地有此特征。

绝对刚体不改变形状。在理论力学处理中,用来进行物体的运动和力的分析。但在材料力学处理中,固态物体是弹性体。物体在外力作用下发生变形,力被撤除后物体立即完全恢复原有形状。

对于金属等结晶固体,屈服点以下的弹性比例极限内有较小变形范围。在轴向拉伸试验中,长度的延伸正比于所施加的作用力。这类材料的特征方程,即为虎克定律

$$\sigma = E\epsilon \quad (1-1)$$

式中, E 为弹性模量。此种力学模式称为线弹性。

钢是刚体还是弹性体取决于实验方法。如果作用力较小,测量方法不十分精密,钢可被认为是刚体。如果力较大,能测出钢的变形,这时钢可被视为弹性体。而且钢在受到大于屈服应力作用时,出现不能恢复的永久变形,又表现为塑性体。

实际流体都是有黏性的。在流场中出现的黏性力很小时,近似地认为是无黏性的完全流体。此种流体作用在任何表面上的压强,总是垂直于该液体的表面。静压力是各向同性的。人为的完全流体的研究,能清晰揭示液体流动的主要特性。完全流体模式被应用于水力学、气体动力学及流体力学。

流体的特点是任何微小外力都能引起不可逆的流动或永久的塑性变形。牛顿流体也被称为线性黏性流体。流动中剪切应力 τ 与剪切应变速率 $\dot{\gamma}$ 之间满足线性关系。此类流体的特性

方程为

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1-2)$$

此比例系数 μ 即为牛顿黏度, 或称牛顿黏度系数。牛顿黏度与温度和压力有关, 与时间无关。

但是, 自然界和工业生产中的黏性流体, 不满足此线性关系的普遍存在。特别是高分子材料的应用和塑料工程的发展, 使非牛顿流体力学近年来有很大发展。

这样, 牛顿流体被视为非牛顿流体中非时间性的一类。牛顿黏性定律的运用是有条件的。完全流体被视为黏性流体的一种特殊情况, 即为速度梯度很小时的黏性流体。所有流体在静止时, 均遵循均质流体的静平衡时的帕斯卡原理。

1.1.1.2 高聚物的力学状态

高聚物无明确的固态与液态的界限。固体与液体的转化过程比低分子材料复杂得多。必须认识高聚物力学形态的多样性和多元性。

高聚物材料的力学状态有结晶态、无定形态和液晶态。经常被研究的高聚物的液态有溶体、悬浮体、分散体和熔体。固体高聚物被研究的有均质态、取向态和多相态。由于温度变化, 无定形高聚物有玻璃态、高弹态和黏流态; 结晶型高聚物有晶体和熔体。高聚物的溶体、熔体和固体的流变性能与时间有关, 都具有黏弹性。首先简要陈述高聚物的液态。

(1) 高聚物的溶体 无定形和晶态高聚物的溶解有所不同。一般而言, 无定形的高聚物较晶态容易溶解。由于高聚物分子庞大和相对分子质量的分散性, 比低分子物质在溶剂中的溶解迟缓。

无定形高聚物的溶解包含两个阶段。第一阶段是溶胀过程。高分子聚合物与低分子溶剂混合时, 由于两者分子大小相差悬殊, 都由小分子扩散到聚合物中。初期是聚合物的少数链段与小分子相互混合。聚合物链段的扩散运动, 使聚合物产生胀大。第二阶段为溶解过程。

线型无定形高聚物的溶解度, 随相对分子质量增加而减小。而升温有利于提高溶解度。交联高聚物由于网状结构和化学交联点的束缚, 在与溶剂作用时, 只能吸取一定量的溶剂, 产生有限的溶胀。许多交联高聚物, 甚至会不发生溶胀, 当然也就不溶解。交联高聚物的交联度愈大, 溶胀度愈小。同样, 升温有利于增加溶胀度。

晶体是热力学的稳定相态。结晶型高聚物不但选择溶剂有困难, 而且在与溶剂作用时有吸热过程, 只有提高温度才能溶解。结晶高聚物在室温下, 一些溶剂只能使它微弱溶胀而不能溶解。结晶高聚物中的无定形组分, 在与溶剂作用放出大量热量, 足以破坏晶格能、使结晶组分熔融。此溶解过程才能在常温下进行。因此, 晶态高聚物的溶解度与结晶度有关, 结晶度高者溶解度小。

高聚物溶液的流变性能随浓度的不同, 有很大的变化。浓度在 1% 以下的稀溶液, 黏度很小而且很稳定。在没有化学变化时, 其性能不随时间变化, 属牛顿流体。溶液纺丝所用的溶液浓度一般在 15% 以上。良性的溶剂配成的高聚物浓溶液是非牛顿的假塑性流体。由于高分子链在溶液中尚舒展, 受到剪切应力时能较顺利地定向, 有剪切变稀特征。浓溶液的黏度较大, 稳定性也差。涂料的黏度更大, 浓度高达 60%。浓度的提高, 会使高分子链相互接近, 甚至相互贯穿和缠结形成物理交联点, 因此失去了流动性。此高聚物的浓溶液属于非牛顿的宾汉流体。浓溶液必须达到一定剪切应力, 破坏这种交联结构, 流动才得以实现。高浓度还会导致高交联度和高黏度, 成为凝胶和冻胶。

凝胶是高分子链之间的化学链形成的交联结构的溶胀体。加热不能熔融, 它既是高聚物

的浓溶液，又是高弹性的固体。低分子物质能在其中渗透或扩散。交联高聚物不能为溶剂所溶解，却能吸收一定量的溶剂而溶胀，也能形成凝胶。冻胶是由范德瓦耳斯力交联形成的。加热能破坏交联，使冻胶溶解。在相同浓度下不同的处理方法，可获得不同黏度的冻胶。

(2) 悬浮体 悬浮体是多相的液体。连续相也称基础液，有低分子物质，也有有机物或低相对分子质量的高聚物液体。分散相有球状颗粒的固态粒子。在乳浊液和血液中为无定形体。固态高聚物颗粒也可以是分散相。典型的悬浮液包括油漆、油墨、纸浆、水泥浆、涂料、煤浆、钻井泥浆及污水等。电流变液也是悬浮体。流变学对悬浮体的研究相当活跃。尽管连续相和分散相都可以是高聚物，但目前尚未有高聚物悬浮体的说法。

一方面，悬浮液的黏度源于连续相作用于颗粒上的黏性力。连续相的黏度决定着悬浮液的黏度。因此，通常将悬浮液黏度相对于连续相而言。另一方面，悬浮液的黏度源于颗粒间相互作用的胶体力。它主要是由流体的极性所控制。胶体力可以导致颗粒间相互吸引。颗粒聚集成球团形或珠链式的絮凝体。也可能使颗粒间相互排斥，颗粒间形成网络型的“拟晶体”。决定悬浮液流变性能，首要是固体颗粒的体积分数，也取决于颗粒絮凝。当颗粒浓度增加时流动阻力增大。在静止的热力学平衡状态，颗粒由布朗力而随机运动。

固相体积小于 10% 的稀悬浮液，可不考虑固相颗粒间的作用。分散相有较高体积分数的悬浮液，在较高的剪切速率下表现出非牛顿性。①浓悬浮液固相形成絮凝结构的，将“固化”于连续相中，有较高的黏度。但由于在剪切应力作用下，颗粒有较大自由，会表现出剪切变稀的特征。②在一定的固相体积分数等条件下，所有非絮凝浓悬浮液还会表现出剪切增稠特征。

悬浮液受到多种作用力，颗粒间的结构需要时间来解体和重建，因此其黏度表现出时间性。

(3) 分散体 塑料成型用的分散体原料，主要是氯乙烯的聚合物或共聚物，与非水液体组成的悬浮物，常称为聚氯乙烯溶胶塑料或聚氯乙烯糊。所用的非水液体主要是室温下，对聚氯乙烯溶剂化作用很小的增塑剂和溶剂，作为分散剂。也有添加非溶剂性的稀释剂、热固性树脂单体或热固性树脂等助剂。溶胶塑料经成型后，再加以烘焙热处理。经物理转化或/和化学变化固化成塑料制品。用来生产压延人造革或涂刮人造革和搪塑制品等。

为适应各种成型加工，使溶胶塑料糊有适宜流动性而加入了各种助剂。因此有三类溶胶塑料，分别为塑性溶胶、有机溶胶和塑性或有机凝胶。

a. 塑性溶胶 又称增塑糊。此聚氯乙烯的悬浮体的液相完全是增塑剂。为保证加工中的流动性，增塑剂的含量不少于树脂的 40%。由于增塑剂的含量高，只能生产柔软的人造革制品。

在配方混料过程中，剪切速率很低时塑性溶胶的流动行为接近牛顿流体。而在剪切速率较高时，则表现为假塑性非牛顿液体。原因是树脂表面吸附层或溶胀层在剪切应力下会剥落或变形。而树脂颗粒的布朗运动受到剪切作用抑制，表现出黏度因剪切变稀。树脂浓度较大的塑性溶胶在剪切速率不断增高时，还会出现膨胀性的非牛顿行为。这是因为树脂颗粒产生了敛集效应，游离的液体量随之减少，流动受阻而剪切变稠。

b. 有机溶胶 又称稀释增塑糊。这种聚氯乙烯悬浮体，其液相有分散剂和稀释剂两种。分散剂内可以有增塑剂，也可以没有。它克服了塑性溶胶制品硬度不高的缺点，主要用于搪塑空心软制品。

有机溶胶的悬浮体在加热条件下溶解。在先期“胶凝”阶段，树脂不断吸收分散剂而肿

胀。稀释糊中液体部分逐渐减少，黏度逐渐增大。达到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时，成为一种表面无光且易碎的物料。继续加热后物料“熔化”，肿胀的树脂颗粒间发生黏结，逐渐从颗粒的分散体而成为连续的单相固体。其间还有液体的挥发。聚氯乙烯稀释糊熔化的最终温度约 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。冷却后为透明或半透明的有较高强度制品。

增塑剂、分散剂和稀释剂的选用和组分可调节塑料糊加工时的黏度。但有个溶解过程，因此有存放的时间问题。

c. 塑性或有机凝胶 在溶胶中加有胶凝剂时，静态下形成三维结构的凝胶体。这种物理力凝结的结构，在外加剪切应力达到屈服点时可以摧毁，表现为宾汉流体行为。该屈服值可以人为控制。要使聚氯乙烯糊在不受外力和加热情况下，不因自重而流动。又要使其在成型加工涂覆或灌注的流动过程中有较好流动性。避免成型中的流泄和塌落，保持静止时的形状。

这里介绍了高聚物的多种力学形态。有关高聚物溶体和悬浮体，在第 2 章中将继续陈述。更重要的高聚物熔体在第 3 章中有详细的描述。

1.1.2 高聚物形态的转化

本节通过高聚物形态的热力学转化，说明高聚物的流变性能对温度的依赖性。并进一步陈述高聚物的各种固体形态。

1.1.2.1 高聚物形态的热转化

如图 1-1 (a) 所示，低分子材料的比体积 V 与温度 T 的变化曲线，以恒定速度加热时，比体积随温度线性地增加。当达到熔点 T_m 时，保持此温度不变，比体积会突变增大。再进一步加热升温，比体积又随温度升高而增加，但增加的速度与以前不同。熔点的热力学意义，是该温度时晶体与液体的自由能相等，共处于平衡系统中。低于熔点时该材料是线弹性体。分子排列是有序的结晶体。高于熔点时，该材料是线性黏性流体，属于无序的无定形材料。材料在熔点发生相变，从晶相转变为液相。

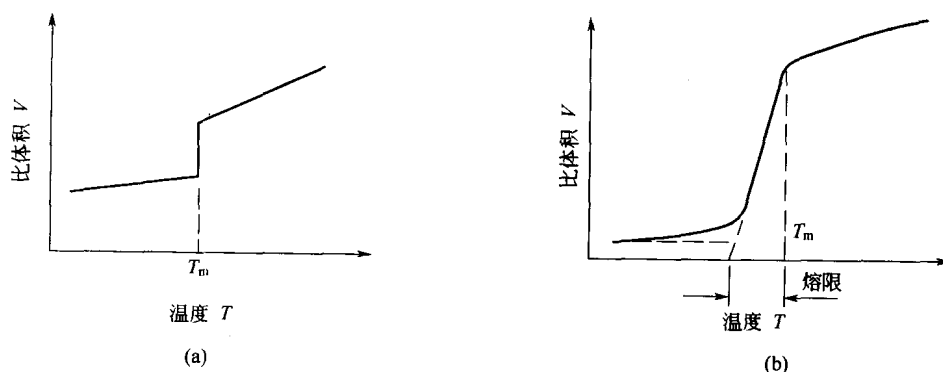


图 1-1 固相与液相的转化

(a) 低分子材料；(b) 结晶型高聚物

高聚物的情况与上述不同，甚至连固相与液相的界限也是不明确的。在聚乙酸乙烯的加热过程中有如图 1-1 (b) 所示，比体积随温度增加曲线。当温度达到 $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近时，比体积与温度呈局部曲线关系。继续加热，比体积随温度有较快的速率增加。与低分子材料不同，结晶型高聚物的相转变在一定的温度范围内发生。这个温度范围通常称熔限。把熔限的上限点称为平衡熔点 T_m 。

结晶型高聚物在熔点以上处于黏流态。结晶高聚物的固态也就称为结晶态。结晶高聚物总是有无定形区的存在。结晶度为结晶区的含量。结晶度影响着此种高聚物的力学性能。聚合物的结晶过程与分子构象密切相关。结晶度与晶体形态取决于高分子链的对称性、柔顺性和结晶速率。

与低分子材料相比，高聚物结晶有如下三个特点。

- ① 同一高聚物在结晶温度不同时，结晶速率不相同。存在结晶速率最快的温度。
- ② 不同高聚物的结晶速度差别很大。如聚乙烯，即使快速冷却，也不可避免存在结晶。而天然橡胶在室温下放置几年，也不会发生结晶现象。但在 -24°C 时，几小时内就发生结晶。
- ③ 凡有结晶能力的高聚物，熔体冷却从熔点至玻璃态转化温度之间的任一温度，均可发生结晶。

结晶型高聚物的玻璃态转化温度 T_g ，是指其无定形部分的玻璃化温度，指激发或冻结无定形区分子链段的活动性的温度。

无定形高聚物在恒定外力作用下，它的变形-温度关系如图 1-2。在温度变化过程中，它呈现两种转变和三种力学状态。温度低于玻璃态转化温度 T_g 时，表现为具有弹性变形的玻璃态。温度在黏流温度 T_f 以上时表现为黏流态， T_f 是流动转变温度。材料温度介于 T_g 与 T_f 之间时，表现为高弹态。注意到并非每种无定形高聚物都一定有这三种状态。而且，各种无定形高聚物的三种力学状态出现的温度区域很不相同。

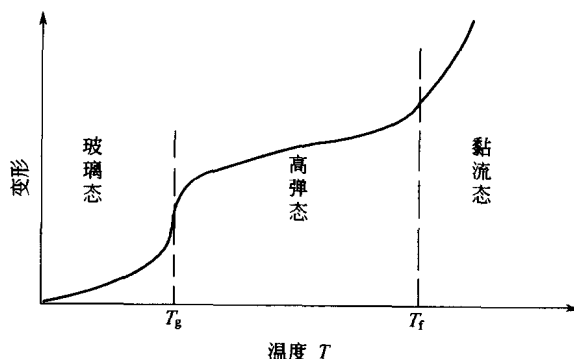


图 1-2 无定形高聚物的变形-温度曲线

交联的热固性聚合物，只有一种力学状态。常温下的热固性塑料制品处于玻璃态，而橡胶制品是高弹态。由于永久的交联网络代替了暂时的分子链缠结。交联的整体就是个大分子。因此不发生形态转化，故没有黏流态。

无定形高聚物在玻璃态转化温度，不发生结晶作用。发生玻璃态与高弹态的转变，是流变性能和力学性能的转折点。弹性模量有几个数量级的变化。断裂伸长率、屈服应力和拉伸强度等有突变。其他热力学的、电磁学和光学性能等也有急剧变化。有多种实验方法来测定高聚物的玻璃化温度。但解释玻璃态转化行为是困难的。经过玻璃化温度，只能是主链上部分碳原子的链段运动被激发或冻结。也有认为是两种原子级的微观运动模式的过渡。

结晶型高聚物存在晶区和无定形区两相，无定形区的聚合物也存在三种力学状态和两种转变。由于晶区分子链的有序折叠，有着类似物理交联的作用。图 1-3 所示为结晶型高聚物的变形-温度曲线。

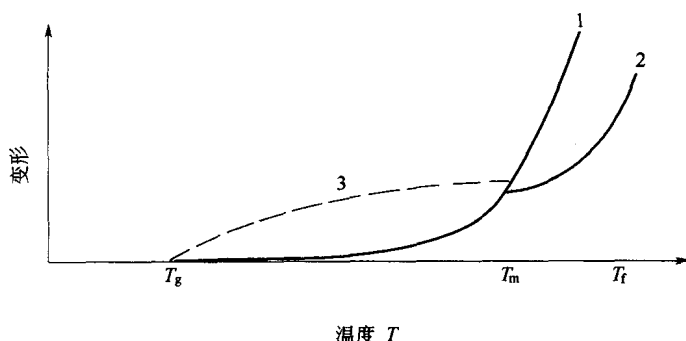


图 1-3 结晶型高聚物的变形-温度曲线

在玻璃化温度 T_g 以下，高聚物呈现玻璃态力学性能。温度升高到 T_g 时，结晶型高聚物中的无定形区部分发生玻璃化转变，进入高弹态，如虚线 3 所示。但由于结晶区的存在，晶区的刚性比高弹态的无定形区大得多，因而晶态高聚物在未达到熔点 T_m 前形变较小地增加。此时聚合物呈皮革状柔软的塑弹态。并且，形变随着聚合物结晶度的增加而减小，直至观察不到明显的玻璃化转变。温度继续升高到熔点 T_m 时，结晶区熔融。若高聚物的相对分子质量较小，使黏流温度 T_f 小于熔点时，结晶型高聚物熔融后直接进入黏流态，如曲线 1 所示。倘若高聚物的相对分子质量较大，使黏流温度大于熔点，则结晶型高聚物熔融后先转变成高弹态，直至温度升高到黏流温度 T_f 时，才转化成黏流态，如曲线 2。结晶型高聚物在熔融后还处于高弹态，不利于流动充填模具的型腔。因此要控制高聚物的相对分子质量。

1.1.2.2 高聚物固体形态

高聚物及其复合材料所制成的塑料件被大量生产和使用。在塑料工程中必须考虑到高聚物力学性能的多元性。各种塑料制品主要依照弹塑性和黏弹性力学规律进行设计计算。但大多数实用的高聚物固体，首先是弹塑性材料。

固态高聚物在实验条件下表现为弹性体。尽管它的变形和回复对时间有明显依赖性；尽管它是非虎克弹性体，各种固态高聚物对虎克定律的遵循有较大差异，但在高分子材料科学与工程中，经常近似地作为弹性体来处理其应力-应变行为。固态高聚物的弹性模量很低。刚性较好的高聚物及其复合材料，弹性模量通常为 $(10^2 \sim 10^4)$ MPa；橡胶类高弹性体的模量为 $(0.2 \sim 5 \times 10^2)$ MPa。大多数固态高聚物具有屈服现象。外力使其超过屈服应力后，会产生不可逆的塑性变形。

除了以上提到的弹塑态、玻璃态、高弹态和结晶态等多种形态外，还有取向态和液晶态。下面简要陈述三种形态。

(1) 高弹态 无定形高聚物在黏流温度 T_f 到玻璃化温度 T_g 之间的力学状态称高弹态。其基本特征是：在不太大的外力作用下可产生很大的变形；外力除去后又能恢复原状。无定形高聚物在适当温度和一定条件下，都可处于高弹态。如硬聚氯乙烯在成型加工过程中，经高弹态再转变为黏流态。软聚氯乙烯由于增塑剂作用，降低了它的玻璃化温度，使它在室温附近处于高弹态，从而可加工成软质薄膜等制品。相对分子质量极大的长分子链卷曲成无规线团，分子构象万千。分子链构象的可变性所导致的柔性，宏观上反映了固态高聚物的高弹性。

室温下橡胶类的高弹态为网状结构。在交联点之间的网链段处于卷曲状态，可在外力下