

高分子材料 流变学导论

INTRODUCTION TO POLYMER RHEOLOGY



- 吴其晔
- 巫静安

化学工业出版社

高分子材料 流变学导论

INTRODUCTION TO POLYMER RHEOLOGY

责任编辑：张文虎

装帧设计：张乃兴

ISBN 7-5025-1409-0/TQ.771

定价：11.00 元

高分子材料流变学导论

吴其晔

巫静安

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书版编目 (CIP) 数据

高分子材料流变学导论/吴其晔, 巫静安著. -北京:
化学工业出版社, 1994. 6

ISBN 7-5025-1409-0

1. 高… ①吴… ②巫… Ⅲ. 高分子材料
流变学-概论. TB22

中国版本图书馆CIP数据核字 (94) 第 06221 号

责任编辑 张文虎

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号)
三河市科教印刷包装集团印刷
新华书店北京发行所经销

开本 850×1168 1/32 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 219 千字
1994 年 6 月第 1 版 1994 年 6 月第 1 次印刷
印数 1-1400 册
定价: 11.00 元

前 言

尽管已出版多种关于高聚物及加工流变学的专著，然而就作者十年来的研究工作及为研究生、本科生开设流变学课程的体验而言，至今尚缺少一本深浅适度的向大学生及从事高分子材料工程的研究人员系统介绍高分子材料流变学基本知识的导论性著作。作者综合多年来的讲学手稿、文摘笔记及研究心得，写成此本《高分子材料流变学导论》。其作为教材，应有严谨性、系统性、可讲授性，期望既适于大学本科高分子材料工程专业教学之用，又通过选读章节（※），可供高分子材料科学、高聚物加工机械设计及其他相关专业的研究生作为学分课程的主要参考书。对于需要补充流变学知识的研究及工程技术人员而言，本书通过精心选题，既介绍了流变学应用于工程实际的原理和方法，又简捷地介绍了当前高聚物流变学研究的最新成果及研究前沿，以满足不同层次读者的要求。

关于著作的目的及特色，作者还愿列举以下三点：

1. 促进国内理工类院校高聚物流变学教学形成一个科学完整体系。这个体系要求内容精选、循序渐进，概念严谨准确，公式简明，深浅适度。具体内容至少应包括：流变学概念，基本流变物理量及高聚物液体基本流变性质，非线性粘弹性液体的本构方程，流变测量原理及方法，高聚物加工典型过程的流变分析，多相体系的流变性质等。

2. 强调物理思想，突破高聚物流变学课堂教学和令人自学中艰难的数学“障碍”。作者根据多年教学和科研的实践体会，尽可能以清晰的逻辑，简明的语言，最基本的数学知识，详细阐述关于流变学抽象概念和基本物理量的确切物理意义，帮助读者尽快领会高聚物流变学的真谛。比如关于液体的弹性，材料变形的时间依赖性，有限形变的简单而恰当的定义，牛顿流体与非牛顿流体应力状态的差别，流变本构方程推广的原理及方法等，作者均给予了简单深刻的论述。

3. 引导读者将流变学原理及方法应用于高分子材料科学研究与工程设计。本书期望读者以基本理论为坚实基础，结合具体问题迅速开展目的性明确的专题研究（包括分子设计、材料设计、配方设计、工艺设计、模具及机械设计等）。书中一方面选择介绍了几十年来诸位流变学大师的研究精华，同

时也简单介绍了当前高聚物流变学的研究热点与前沿,其中包括作者本人几年来的研究结果,比如对高聚物亚浓溶液流变状态方程分子理论的优化研究, Cox-Merz 关系式的意义和应用, 弯毛细管流变仪的测量原理, 异径辊筒压延机的流场分析, 共混型热塑性弹性体的流变性质研究等。这些研究都是以基本原理为指导, 结合不同领域生长出的新的研究点, 有些已体现出一定的理论价值和经济效益。

本书第六章由巫静安副教授执笔, 其余章节由吴其晔教授执笔。由于作者学识浅陋, 文笔粗涩, 工作匆忙, 仓促成文, 书中缺漏之处在所难免, 恳请诸位师长及读者朋友不吝指正。

本书成稿之时, 本人愿向引导自己迈过流变学门槛的联邦德国 Stuttgart 大学 H. G. Fritz 教授和 Aachen 理工大学 P. Schümmer 教授致以衷心的感谢, 书中介绍的部分研究工作就是与两位教授合作的结果。我还要感谢中国科学院感光化学研究所吴世康教授, 十年前是他将我引向高分子科学的殿堂。青岛化工学院高分子物理教研室的同仁及多年来我所教授过的研究生, 本科生都是本书的合作者和支持者, 谨此一并表示真诚的谢意。

吴其晔

1994 年 4 月于青岛

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 流变学概念	(1)
§ 1-2 高聚物流变学研究的内容和意义	(3)
§ 1-3 高聚物液体的奇异流变现象	(5)
1. 高粘度与“剪切变稀”行为	(5)
2. Weissenberg 效应	(6)
3. 挤出胀大现象	(7)
4. 不稳定流动和熔体破裂现象	(8)
5. 各种次级流动	(8)
6. 孔压误差	(10)
7. 湍流减阻效应	(10)
8. 触变性和震凝性	(11)
§ 1-4 高聚物粘流态特征及流动机理	(12)
第二章 基本物理量及高聚物液体的基本流变性质	(16)
§ 2-1 基本物理量	(17)
1. 形变和形变梯度张量	(17)
2. 速度梯度, 形变率张量	(22)
3. 应力与偏应力张量	(27)
4. 粘度与法向应力差系数	(30)
§ 2-2 非牛顿流体的分类	(35)
1. Bingham 塑性体	(35)
2. 假塑性流体	(36)
3. 胀流性流体	(39)
§ 2-3 关于剪切粘度的深入讨论	(40)
1. 温度的影响	(41)
2. 切速率和切应力的影响	(45)
3. 配合剂的影响	(48)
4. 关于“剪切变稀”行为的说明	(51)

§ 2-4 高聚物液体弹性效应的描述	(53)
1. 可恢复形变量 S_R	(54)
2. 挤出胀大比及毛细管出口压力降	(55)
3. 第一、二法向应力差系数	(56)
§ 2-5 高聚物液体的动态粘弹性	(58)
第三章 粘弹性流体的本构方程	(66)
§ 3-1* 本构方程概念	(66)
§ 3-2* 速率型本构方程	(67)
1. 经典的线性粘弹性模型——Maxwell 模型	(67)
2. 广义 Maxwell 模型	(69)
3. Rivlin-Ericksen 二阶流体模型	(75)
§ 3-3* 积分型本构方程	(76)
1. Boltzmann 叠加原理	(76)
2. Maxwell 模型的积分形式	(77)
3. Lodge 网络理论——类橡胶液体理论	(79)
4. Meister 模型和 Bird-Carreau 模型	(81)
5. 流变模型对高聚物加工问题的意义	(84)
第四章 高聚物流变性质与材料分子参数的关系	(87)
§ 4-1* 孤立分子链的粘弹性理论	(88)
1. Debye 珠链模型的主要观点	(88)
2. Rouse-Zimm 模型的主要假定及处理方法	(90)
3. Rouse-Zimm 模型的本构方程	(95)
4. 流体动力学相互作用, Zimm 的修正	(98)
§ 4-2 分子结构参数对流变性质的影响	(100)
1. 分子量的影响	(101)
2. 分子量分布的影响	(108)
3. 支化的影响	(112)
4. 讨论分子结构参数对流变性影响的意义	(116)
§ 4-3* 松弛谱及其与材料粘弹函数间的关系	(117)
1. 松弛谱的定义	(117)
2. 松弛谱与材料粘弹函数的关系	(118)
3. 由实验数据直接求取松弛谱的方法	(120)

4. 影响流变松弛时间谱的因素	(122)
第五章 流变测量学	(129)
§ 5-1 引言	(129)
§ 5-2 输运过程的基本方程	(131)
1. 连续性方程——质量守恒律	(131)
2. 运动方程——动量守恒律	(133)
3. 能量方程——能量守恒律	(135)
§ 5-3 毛细管流变仪的测量原理和方法	(140)
1. 完全发展区内的流场分析	(140)
2. 入口区附近的流场分析, Bagley 修正	(147)
3. 出口区的流动情形	(150)
§ 5-4 锥-板式流变仪简介	(154)
§ 5-5 落球式粘度计的测量原理	(158)
§ 5-6 转矩流变仪的原理和用途	(160)
1. 结构与用途	(160)
2. 转矩绝对值及其波动的意义	(161)
3. 转矩流变仪的流动方程式	(163)
§ 5-7 弯毛细管流变仪原理简介	(164)
1. 构造与测量原理	(164)
2. 运动方程与弯管中的应力分析	(165)
3. 速度分布与剪切速率分布	(167)
4. 第一法向应力差系数 $\psi_1(\dot{\gamma})$ 的计算	(169)
5. 与实验结果的比较	(171)
第六章 高分子材料典型加工过程的流变分析	(174)
§ 6-1 辊筒上的加工过程(混炼与压延)	(174)
1. 简化假定与运动方程	(175)
2. 速度分布与压力分布公式	(176)
3. 讨论	(178)
4. 异径辊筒压延机简介	(182)
§ 6-2 挤出过程	(188)
1. 挤出段螺槽中物料的流动	(189)
2. 机头口型中物料的流动	(192)

3. 理论的修正	(194)
4. 实行稳定挤出的一些流变学考虑	(195)
§ 6-3 注塑过程	(197)
1. 简化假定和基本方程	(199)
2. 充模压力分析	(200)
3. 注塑制品中的残余应力及分子取向	(203)
§ 6-4* 纤维纺丝过程	(206)
1. 稳态单轴拉伸流动的数学解析	(207)
2. 稳态单轴拉伸流动的本构模型描述	(209)
3. 纤维纺丝的原理	(212)
4. 拉伸粘度的实验测定	(214)
5. 物料的可纺性及与分子参数的关系	(216)
§ 6-5* 薄膜吹塑过程	(219)
1. 音型薄膜吹塑过程简介	(219)
2. 薄膜吹塑过程的流变分析	(222)
3. 拉伸粘度的实验测定	(225)
§ 6-6 加工过程中熔体流动的不稳定性	(228)
1. 熔体的挤出破裂行为	(232)
2.* 纺丝中的拉伸共振现象	(236)
第七章 多相聚合物体系的流变行为	(240)
§ 7-1 两相聚合物共混体系的流变行为	(240)
1. 共混原则及共混体系的流变形态学特征	(241)
2. 共混体系的粘性行为	(244)
3. 共混物熔体在流动中的弹性行为	(250)
§ 7-2 加填聚合物体系的流变性质	(254)
1. 加填聚合物体系的屈服性和粘性行为	(255)
2. 加填聚合物体系的弹性行为	(258)

注：带“*”号的章节供为研究生讲授之用

第一章 绪 论

§ 1-1 流变学概念

流变学是一门研究材料流动及变形规律的科学。

很久以来,流动与变形是属于两个范畴的概念,流动是液体材料的属性,而变形是固体(晶体)材料的属性。液体流动时,表现出粘性行为,其形变不可恢复并耗散能量。而固体变形时,表现出弹性行为,形变能够恢复且形变时贮存能量,恢复时还原能量。通常液体流动时遵从牛顿流动定律 $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$,且流动过程总是一个时间过程,只有在一段有限时间内才能观察到材料的流动。而一般固体变形时遵从虎克定律 $\sigma = G \gamma$,其应力,应变之间的响应为瞬时响应。

牛顿流体与虎克弹性体是两类性质简化的抽象物体,实际材料往往表现出远为复杂的力学性质。如玻璃、混凝土、食物、化工原材料、泥石流、地壳、血浆,尤其是高聚物熔体与溶液,它们既能流动,又能变形,既有粘性,又有弹性,变形中有粘性损耗,流动时有弹性记忆效应,粘弹性结合,流变性并存。对于这类材料,仅用牛顿流动定律或虎克弹性定律已无法全面描述其力学响应规律,必须发展一门新学科——流变学对其进行研究。

广义而言,流动与变形也是两个紧密相关的概念。在时间长河中,万物皆流,万物皆变。流动可视为广义的变形,而变形也可视为广义的流动。两者的差别主要在于外力作用时间的长短及观察时间的不同。按地质年代计算,坚硬的地壳也在流动,而以极快速瞬间打击某种液体,甚至连水都表现出一定的反弹性。

尽管古希腊和古中国的哲人们早已有“万物皆流”的思想萌

芽,然而科学流变学自诞生至今仅有半个多世纪的时间。1928年,美国物理化学家 E. C. Bingham 正式命名“流变学(rheology)”的概念,取自于古希腊哲学家 Heraclitus 所说的“*παυταρεϊ*”,意即万物皆流。次年成立了流变学会,创办了流变学报,一般将此公认为流变学诞生日。

流变学自诞生以来就是一门理论深邃、实践性强的实验科学,又是一门涉及多学科交叉的边缘科学。以高聚物流变学为例,其研究内容与分子物理、高分子加工原理、高分子加工工程、连续体力学、非线性传热理论等联系密切,研究对象的力学性质十分复杂。高聚物液体(熔体和溶液)本身就是粘弹性材料,且这种粘弹性并非牛顿粘性和虎克弹性的简单加和,而属于非线性粘弹性。例如高分子液体的应力、应变不是一一对应,不呈线性关系。现时应力状态往往与全部形变历史有关;液体流动时有弹性记忆效应,且记忆能力随时间进程而衰退,记忆程度与“受刺激”程度有关;高分子液体的流变性与材料的内部结构与组分相关,特别与材料在流动过程中内部结构的变化相关(结构流变学)。对所有这些问题的研究,经典理论显得苍白无力,甚至连传统的“无穷小应变”的概念都无法使用,而必须代之以“有限大应变”的概念。

一则由于工业发展的迫切需要,二则由于科学理论的日趋成熟,几十年来,流变学得以突飞猛进的发展。科学理论方面,1945年,Reiner 研究指示^[1],欲使爬杆现象的 Weissenberg 效应不出现,必施以正比于转速平方的压力。而后 Rivlin 得到了著名历史难题, Poynting 效应——不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长——的精确解^[2]。这两方面的成功鼓舞着流变学家研究非线性本构关系的勇气,从而开始了对材料的非线性粘弹性和流变本构方程理论的广泛研究,并取得巨大进展。工业发展方面,20世纪中叶以来,地质勘探领域、化学工业、食品加工、生物医学、国防航天、石油工业、大规模地下建筑工程,尤其是高分子材料工业的大规模发展,为流变学研究带来极其丰富的课题和素材,提供了广阔的研

究领域,使流变学成为 20 世纪中叶以来发展得最快的新科学分支之一,成果累累。

目前,国际流变学会议每四年进行一次,最近的 1992 年第 11 届会议在捷克的布拉格举行。我国迄今已举办过四届全国流变学会议:1985 年(长沙),1987 年(成都),1990 年(上海),1993 年(广州)。每次会议上,高分子流变学方面的论文均占半数以上。

§ 1-2 高聚物流变学研究的内容和意义

高聚物流变学研究的内容十分丰富,粗略地分,可分高聚物结构流变学和高聚物加工流变学两大块。结构流变学又称微观流变学或分子流变学,主要研究高分子材料奇异的流变性质与其微观结构——分子链结构及聚集态结构之间的联系,以期通过设计分子流动模型,获得正确描述高分子材料复杂流变性的本构方程,沟通宏观流变性质与微观结构参数之间的联系,深刻理解高聚物流动的微观物理本质。这方面研究在近二十年来获得了长足的进步,其中稀溶液理论发展比较完备,已经能够根据分子结构参数定量预测溶液的流变性质^[3],对高分子浓厚体系和亚浓体系,由于 de Gennes^[4]和 Edwards^[5]的出色工作,将多链体系简化为一条受限制的单链体系,从而使缠结得以处理,计算得以简化,也得到较符合实际的本构方程。结构流变学的进展无疑对高聚物流变学乃至高分子凝聚态物理基础理论的研究具有重要的价值。

加工流变学属宏观流变学,主要研究与高分子材料加工工程有关的理论与技术问题^[6],诸如研究加工条件变化与产品力学性质及流动性质之间的关系,流动性与材料分子结构及组合结构之间的关系,异常的流变现象如挤出胀大现象,熔体破裂现象发生的规律和原因,高聚物典型加工操作单元(如挤出、注射、纺丝、吹塑)过程的流变学分析,多相高分子体系的流变性规律,以及模具与机械设计中遇到的种种与材料流动性与传热性有关的问题等。加工流变学之所以重要并得到飞速的发展,是因为人们在实践中

认识到,高分子在成型加工中加工力场与温度场的作用不仅决定了高分子材料制品的外观形状和质量,而且对材料链结构,超分子结构和织态结构有极其重要的影响,是决定高分子材料最终结构和性能的中心环节。流变学设计已成为高聚物分子设计,材料设计及制品设计的重要组成部分。

上述两方面的研究相互之间联系十分紧密,结构流变学提供的流变模型将为模具和设备的设计以及最佳加工工艺条件的确定提供理论基础,而加工流变学研究的问题又为结构流变学的进展提供了丰富的素材和内容。本书将在前几章(2~4章)偏重介绍结构流变学方面的内容,后几章(6~7章)偏重介绍加工流变学方面的内容。与这两部分均有联系并自成体系的还有流变测量的问题。作为一门实验科学,正确地实施科学的有价值的定量测量无疑对理论发展和科学实验均具有重要的意义^[7]。流变测量不仅涉及到一般材料流动中与质量、动量和能量传递相关的问题,而且由于高分子材料复杂的流动行为,使流变测量不仅在实验技术上,而且在测量理论本身都有许多值得研究的课题。在测量理论上,要建立不可测流变量($\dot{\gamma}$ 、 σ 、 η 、 ψ_1 、 ψ_2)与可测量的物理量(Q 、 Δp 、 ω 、 M)之间恰当的数学关系,设计实验,以保证测得的信息正确地可靠地反映材料在流动过程中粘弹性质的变化。在测量技术上,要能够在跨越几个数量级变化范围内,准确地测量流速、流量、压力差、扭矩、转速的变化,正确地分析测量误差并加以校正,这在技术实施上也是一项难题。本书将在第5章详细介绍流变测量学的有关内容。

可以认为,高分子材料科学发展到今天,一个高分子科学工作者,尤其是从事高分子材料工程的科学工作者,如果不掌握有关现代高聚物流变学的理论与实践,必将在日后激烈的科技竞争中,在高分子工程和工艺的科学化和新型材料的开发设计中处于被动的地位。流变学作为一门新兴的研究材料结构与性能关系的科学,与高分子科学的任一分支均有密切关系。对高分子合成而言,流变学与化学结合在一起,流变性质通过与分子结构参数的联系成为控

制合成产物品质的一个重要参数。对高分子材料成型加工而言,流变学与工艺原理结合在一起,成为设计和控制材料配方及加工工艺条件,以获取制品最佳的外观和内在质量的重要手段。对高分子加工模具和机械的设计而言,流变学为设计提供了必需的数学模型和被加工材料的流动性质,是进行计算机辅助设计(CAD)的重要理论基础之一。总之,作为一门活跃的蓬勃发展的既具理论价值,又有实践意义的新兴学科,流变学在高分子材料科学中的地位日趋重要。尽管目前尚有不少争执和疑难问题需要解决,尽管在运用流变学理论解决实际问题时尚有一定困难,然而勿需讳言,在分子科学和工业的飞速发展中,流变学知识的普及与深化已成必然之势。

§ 1-3 高聚物液体的奇异流变现象

高聚物液体(熔体和溶液)在外力或外力矩作用下,表现出既非虎克弹性体,又非牛顿粘流体的奇异流变性质。它们既能流动,又有形变,既表现出反常的粘性行为,又表现出有趣的弹性行为。其力学响应十分复杂,而且这些响应还与诸多内外因素相关,主要的因素包括高分子材料的结构、形态、组分、温度、压力、时间及外部作用力的性质、大小及作用速率等。下面简单介绍几种著名的高聚物特征流变现象。

1. 高粘度与“剪切变稀”行为

一般低分子液体的粘度较小,温度确定后粘度基本不发生变化,如室温下 H_2O 的粘度约为 $10^{-3} Pa \cdot s$ (1cP)。而高聚物液体的粘度绝对值一般很高,表 1-1 列出部分高聚物熔体的零剪切粘度 η_0 值。而且对大多数高聚物液体而言,即使温度不发生变化,粘度也会随剪切速率(或剪切应力)的增大而下降,呈现典型的“剪切变稀”行为。

表 1-1 一些高聚物的零切粘度值

高 聚 物	温度 (°C)	\bar{M}_w	$\eta_0(P)$	高 聚 物	温度 (°C)	\bar{M}_w	$\eta_0(P)$
高密度聚乙烯	190	10^5	2×10^5	聚丁二烯	100	2×10^5	4×10^5
低密度聚乙烯	170	10^5	3×10^3	聚异戊二烯	100	2×10^5	10^5
聚丙烯	220	3×10^5	3×10^4	聚氯乙烯	70	3×10^4	3×10^3
聚异丁烯	100	10^5	10^5	聚对苯二甲酸乙二醇酯	270	3×10^4	3×10^3
聚苯乙烯	220	2.5×10^5	5×10^4	聚酰胺 6	270	3×10^4	10^3
聚氯乙烯	190	4×10^4	4×10^5	聚碳酸酯	300	3×10^4	10^4
聚乙酸乙烯酯	200	10^5	2×10^3	聚二甲基硅氧烷	300	3×10^5	2×10^4
聚甲基丙烯酸甲酯	200	10^5	5×10^3				

图 1-1 中,两种静止粘度相等的液体,一种为牛顿型液体(N),如甘油的水溶液,一种为高聚物溶液(P),如聚丙烯酰胺水溶液。令其从短管中流出时,由于粘度相等,几乎同时流尽,而令其从长管中流出时,会发生高聚物液体先流尽的现象,这是因重力作用形成剪切变稀的缘故。

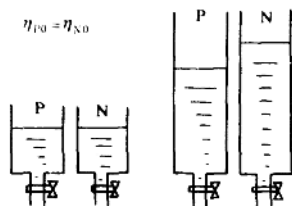


图 1-1 重力作用引起高聚物溶液剪切变稀的现象

在 高 分 子 材 料 加 工 时,随 着 工 艺 条 件 的 变 化 及 剪 切 应 力 或 剪 切 速 率 (转 速 或 线 速 度)的 不 同,材 料 粘 度 往 往 会 发 生 1~3 个 数 量 级 的 大 幅 度 变 化,是 加 工 工 艺 中 需 要 十 分 关 注 的 问 题。

2. Weissenberg 效应

与 牛 顿 型 流 体 不 同,盛 在 容 器 中 的 高 聚 物 液 体 (图 1-2),当 插 入 其 中 的 圆 棒 旋 转 时,没 有 因 惯 性 作 用 而 甩 向 容 器 壁 附 近,反 而 环

绕在旋转棒附近,出现沿棒向上爬的“爬杆”现象。这种现象称 Weissenberg 效应,又称“包轴”现象。出现这一现象的原因被归结为高聚物液体是一种弹性液体。在剪切流场中除有剪切应力外(表现为粘性),还存在法向应力差(表现为弹性)。测量容器中 A、B 两点的压力,可以测得,对牛顿型流体有 $p_A > p_B$,对高聚物液体有 $p_A < p_B$ 。

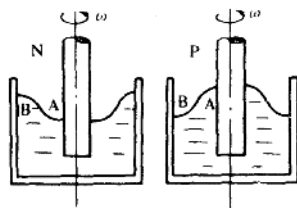


图 1-2 高聚物液体的“爬杆”效应

利用包轴现象设计的一种圆盘挤出机(图 1-3),其结构简单,制造方便,性能稳定,用作螺材挤出机的喂料装置,可提高混合效果。

3. 挤出胀大现象

又称口型膨胀效应或 Barus 效应,是指高聚物熔体被强迫挤出口模时,挤出物尺寸 d_j 大于口模尺寸 D ,截面形状也发生变化的现象(图 1-4)。

牛顿型流体不具有这种效应。其产生的原因也被归结为高聚物熔体具有弹性记忆能力所致。实验表明,当挤出温度升高,或挤出速度下降,或加入填料而导致高聚物熔体弹性下降时,挤出胀大现象明显减轻。

可以理解,挤出胀大现象对挤出制品工艺及模具设计至关重要。