

高等学校教材

聚合物 加工热力学

JUHEWU JIAGONG RELIXUE

吴崇周 编著



化学工业出版社

本书全面系统地介绍了聚合物加工热力学的基本理论、测试技术、设计技术，热流动的理论以及求解方法；力求紧密地与实践相结合，并插有大量应用例题和聚合物热物理、热力学的测试数据。

全书共分十章，内容有：成型加工的热力学基础，聚合物的热物理性质，聚合物的热力学性质，聚合物熔体流动过程的热效应，聚合物加工的温度及所需的热量，聚合物加工热流动的理论与实践，挤出机及挤出辅机的热力学分析，注塑成型的热力学分析，压延成型分离力、横压力、功率计算，压制成型的温度分布。

本书可作为高等学校相关专业师生的教材，也可作为从事聚合物及加工的工程技术人员的参考书、工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物加工热力学/吴崇周编著. —北京：化学工业出版社，2011.1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-10208-9

I. 聚… II. 吴… III. 高聚物-加工-热力学-高等学校-教材 IV. TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 254283 号

责任编辑：杨 菁
责任校对：顾淑云

文字编辑：颜克俭
装帧设计：周 遥

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 542 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

以观察和实验事实为基础，不问物质的微观结构如何，根据能量观点，用严密的逻辑推理方法，从宏观角度总结和概括出来的有关热现象的宏观理论称为热力学。聚合物加工热力学是讲述聚合物在力作用下的热效应和热行为、在热环境下的力行为及其宏观变化规律的科学。

由于聚合物材料固有的物理性质和在加工过程中所伴生的热物理、热力学、形态学、力化学以及热化学等性质的变化，不仅给聚合物加工热力学特别是在加热与冷却过程中的相转变过程增添了丰富内容，而且还给制品的性能以很大的影响。这些就为聚合物加工热力学的编写内容奠定了基础。

聚合物加工热力学的著作在市场尚未见到，不少讲述结构与性能的书藉也只介绍一些热物理、热力学的零星概念；但是在聚合物加工业如此发达、能源日趋枯竭、能源危机日趋严峻的今天，何况在聚合物加工过程中加热与冷却贯穿了成型加工的始终，可见热、力两要素在把聚合物树脂加工成制品的重要性。因此，聚合物加工热力学著作的问世，是学科建设的需要，也是学科发展和市场需求的必然。

聚合物加工热力学全书分为十章。第一章较为创新地关联了热力学相关物理量的表达式并附有大量的实用例题；第二章系统介绍聚合物的热物理性质：比体积、比热容、热导率和热扩散系数，并附有大量图表及例题；第三章全面介绍聚合物的膨胀与压缩、状态方程、热焓及熵等热力学性质，测试技术，并附有相当数量的图表及例题；第四章详细介绍聚合物可压缩及非压缩熔体在各种流道内因流动引起的热效应，推证了温度分布的数学表达式，并附有大量例题；第五章全面介绍各种聚合物材料成型加工拟定的温度范围、加工需要的热量并插入大量的应用例题；第六章全面讲述聚合物加工中的热流动：热传导、热对流、热辐射的基本理论和求解方法，并插有大量聚合物加工的应用例题；第七章讲述聚合物挤出辅机：管材定径装置的长度计算、双轴拉伸预热区的长度计算、棒材冷却装置的长度计算方法；第八章讲述挤出机各区段的功率计算方法、增强聚合物塑化效果的高剪切元件的设计技术并插有相关例题；第九章讲述注塑成型的腔压计算、注塑周期的冷却计算、模具冷却流道的设计、注塑周期的热力学分析、注塑成型模冷却过程的热分析并附有应用例题；第十章讲述压延成型机的压力分布、速度分布、分离力、功率计算及压制过程冷却引起的温度分布。

聚合物加工热力学，其中曾作为研究生的讲座内容。经作者多年努力和数据积累完成本书，在推动学科建设方面如能起到抛砖引玉之作用就十分欣慰。

在编写聚合物加工热力学的过程中得到同仁们的鼓励和帮助，借此特向周宗华教授、伊藤公正、伊藤胜彦、ЮС里巴多夫表示感谢，对威亚光先生在该书所做的工作表示感谢。

因作者水平所限，年世已高，在结构安排、数据整理、文字表述等诸多方面定有不少值得商榷的问题甚至不当之处，敬望广大读者指正。

四川大学 吴崇周
2011年1月于成都

目 录

第一章 成型加工的热力学基础	1	十四、聚甲醛的体积	46
第一节 热力学基础	1	十五、聚甲基丙烯酸甲酯的比体积	46
一、热力学的一般关系式	1	十六、聚乙烯醇的比体积	46
二、流动过程的能量平衡	7	十七、EVA 共聚物的比体积	47
第二节 能量方程	11	第三节 聚合物的热导率	50
一、流体运动连续性方程的推导	12	一、聚乙烯的热导率	51
二、动量守恒方程的推导	13	二、聚丙烯的热导率	53
三、能量方程的推导	15	三、聚苯乙烯的热导率	53
第三节 应用例题	21	四、高抗冲聚苯乙烯的热导率	53
参考文献	24	五、丙烯腈苯乙烯共聚物的热导率	53
第二章 聚合物的热物理性质	25	六、ABS 共聚物的热导率	53
第一节 聚合物的比热容	25	七、聚酰胺的热导率	54
一、聚乙烯的定压比热容	27	八、聚酯的热导率	55
二、聚丙烯的定压比热容	29	九、聚碳酸酯的热导率	56
三、聚苯乙烯的定压比热容	29	十、聚苯醚的热导率	56
四、高抗冲聚苯乙烯的定压比热容	30	十一、聚醚酮的热导率	56
五、丙烯腈苯乙烯共聚物的定压比热容	30	十二、聚砜的热导率	56
六、ABS 共聚物的定压比热容	30	十三、聚氯乙烯的热导率	56
七、聚酰胺的定压比热容	31	十四、聚甲基丙烯酸甲酯的热导率	58
八、聚酯的定压比热容	31	十五、聚甲醛的热导率	58
九、聚碳酸酯的定压比热容	32	第四节 热扩散系数	58
十、聚苯醚的定压比热容	33	参考文献	60
十一、聚醚酮的定压比热容	33	第三章 聚合物的热力学性质	61
十二、聚砜的定压比热容	33	第一节 膨胀与压缩	61
十三、聚氯乙烯的定压比热容	33	第二节 状态方程	62
十四、聚甲醛的定压比热容	34	第三节 聚合物的热焓	65
十五、聚甲基丙烯酸甲酯的定压比热容	34	一、聚乙烯的热焓	68
十六、EVA 共聚物的定压比热容	34	二、聚丙烯的热焓	69
第二节 聚合物的比体积	35	三、聚苯乙烯的热焓	70
一、聚乙烯的比体积	37	四、高抗冲聚苯乙烯的热焓	70
二、聚丙烯的比体积	41	五、丙烯腈苯乙烯共聚物的热焓	70
三、聚苯乙烯的比体积	42	六、ABS 共聚物的热焓	71
四、高抗冲聚苯乙烯的比体积	43	七、聚酰胺的热焓	71
五、丙烯腈苯乙烯共聚物的比体积	43	八、聚酯的热焓	72
六、ABS 共聚物的比体积	43	九、聚碳酸酯的热焓	72
七、聚酰胺的比体积	44	十、聚苯醚的热焓	73
八、聚酯的比体积	45	十一、聚醚酮的热焓	73
九、聚碳酸酯的比体积	45	十二、聚砜的热焓	73
十、聚苯醚的比体积	45	十三、聚氯乙烯的热焓	73
十一、聚醚酮的比体积	46	十四、聚甲醛的热焓	74
十二、聚砜的比体积	46	十五、聚甲基丙烯酸甲酯的热焓	74
十三、聚氯乙烯的比体积	46	十六、EVA 共聚物的热焓	74

第四节 聚合物的熵	75	三、边界条件	114
一、关于熵的基本概念	75	四、无热源的定常温度场	114
二、熵的计算方法	76	五、无热源不定常的温度场	119
三、应用例题	77	六、有热源的温度场	141
参考文献	86	七、伴有相变的热传导	151
第四章 聚合物熔体流动过程的热效应	87	第二节 热对流	158
第一节 圆形流道内的温度分布	87	一、对流传热的基本方程	158
一、牛顿流体	87	二、无量纲数群	160
二、非压缩幂数流体的温度分布	88	三、层流流体定常强制对流的传热	161
三、可压缩幂数流体的温度分布	90	四、沿平板流动通过边界层的强制对流	178
第二节 矩形流道内流动的温度分布	92	第三节 热辐射	183
一、假设与约定	92	一、概述	183
二、温度分布估算方程的推导	93	二、两物体间的热辐射	184
第三节 应用例题	96	三、辐射传热系数	185
一、聚氯乙烯熔体温度分布的计算	96	四、辐射加热塑料板的温度分布	185
二、聚乙烯熔体温度分布的计算	97	第四节 热流动例题	189
参考文献	98	第五节 传热学的数值解和图式解	202
第五章 聚合物加工需要的热量	99	一、数值解法	203
第一节 聚合物加工的温度范围	99	二、图式解法	213
一、聚乙烯的加工温度范围	99	参考文献	219
二、聚丙烯的加工温度范围	99	第七章 挤出辅机的热力学分析	220
三、聚苯乙烯的加工温度范围	99	第一节 管定径装置的长度计算	220
四、高抗冲聚苯乙烯的加工温度范围	99	一、假设与约定	220
五、丙烯腈苯乙烯共聚物的加工温度范围	101	二、不稳定导热方程	220
六、ABS 共聚物的加工温度范围	102	三、设计技术	223
七、聚酰胺-6 的加工温度范围	102	第二节 双轴拉伸预热区的长度计算	225
八、聚酰胺-66 的加工温度范围	102	一、不稳定传热的参数计算	225
九、聚对苯二甲酸乙二醇酯的加工温度范围	103	二、设计技术	226
十、聚对苯二甲酸丁二醇酯的加工温度范围	103	第三节 棒材冷却定径装置的长度计算	227
十一、聚碳酸酯的加工温度范围	103	一、棒内温度分布的数值解法	227
十二、聚苯醚的加工温度范围	104	二、定径装置的长度计算	229
十三、聚醚酮的加工温度范围	104	参考文献	231
十四、聚砜的加工温度范围	104	第八章 挤出机的热力学分析	232
十五、聚氯乙烯的加工温度范围	105	第一节 各区段消耗的功率	232
十六、聚甲醛的加工温度范围	105	一、正流与逆流消耗的功率	232
十七、聚甲基丙烯酸甲酯的加工温度范围	106	二、环流消耗的功率	233
第二节 聚合物加工需要的热量	106	三、弧隙间消耗的漏流功率	234
第三节 应用例题	107	第二节 各区段的剪切速率	234
参考文献	111	一、压缩段的剪切速率	235
第六章 聚合物加工的热流动	112	二、计量段的剪切速率	236
第一节 热传导	112	三、弧隙间的剪切速率	236
一、定常导热的基本方程	112	第三节 应用例题	237
二、不定常导热的基本方程	112	一、挤出量	237
		二、功率计算	239
		第四节 单螺杆挤出机比能耗及参数计算	240
		一、设计之一	241
		二、设计之二	243

三、设计之三	244	五、倒流过程	282
四、设计之四	247	第五节 流动取向	283
第五节 嵌有高剪切元件挤出机比能耗及 参数计算	255	一、充模过程的流动	283
一、高剪切元件的设置	256	二、速度及速度梯度	283
二、设置高剪切元件的几种类型	256	三、注塑温度和速度对取向的影响	283
三、与螺杆成直角的高剪切元件	257	第六节 注塑成型模的冷却过程	284
四、与螺杆成某一夹角的高剪切元件	264	一、模具温度控制的重要性	284
五、与螺杆轴平行的高剪切元件	268	二、模具温度的计算方法	284
参考文献	270	三、模具与环境的热交换	288
第九章 注塑加工的热力学分析	271	四、例题	293
第一节 腔压的估算	271	参考文献	298
一、温度的时间依赖性	271	第十章 压延及压制成型的热力学分析	299
二、腔压的时间依赖性	272	第一节 压延成型的功率计算	299
第二节 冷却时间的估算	272	一、对称性压延成型分离力和功率计算	299
一、制品最厚部位中心处的温度冷却到 热变形温度所需的时间	273	二、例题	300
二、制品断面上的平均温度冷却到所希望 的某一指定温度所需要的时间	274	第二节 等径、异速、非牛顿流体压延 成型分离力和功率计算	301
三、结晶性制品最厚部位中心温度冷却 到熔点或者结晶度达到某一指定值 所需要的时间	274	一、计算步骤	301
第三节 模具冷却孔道的设计	277	二、例题	303
第四节 注塑周期的热力学分析	280	第三节 非对称压延力能参数的计算	308
一、升压过程	280	一、辊筒分离力或横压力的计算	308
二、稳流过程	281	二、非对称性压延功率的计算	310
三、充模过程	281	第四节 压制制品的温度分布	311
四、增压过程	282	一、试求 (a) 方式的温度分布	312
		二、试求 (b) 方式的温度分布	313
		三、试求 (c) 方式的温度分布	314
		参考文献	315

第一章 成型加工的热力学基础

加热和冷却如同变形和流动一样贯穿成型加工过程的始终。本章主要介绍与加热和冷却相关的热力学、热物理和传热学等基本内容。

第一节 热力学基础

在加热和冷却过程中，涉及的物理量如温度、压力、容积等是可以直接测定的，而有一些热力学函数和聚合物的物性参数只能在一定实验基础上，通过热力学关系的计算才能得到，如内能、热焓、压缩系数和膨胀系数等。首先就热力学一般关系作一介绍。

一、热力学的一般关系式

根据热力学第一定律：

$$\delta Q = dE + A p dv \quad (1-1)$$

式中， E 为内能； v 为比体积； p 为压力； $A = \frac{1}{J}$ ，为功热当量； Q 为热量。

在等温下，热力学第二定律的熵关系式：

$$\delta Q = T dS \quad (1-2)$$

根据式(1-1) 和式(1-2) 可得：

$$dE + A p dv = T dS \quad (1-3)$$

根据热焓的定义：

$$H = E + A p v \quad (1-4)$$

式中， $A p v$ 是单位质量的聚合物在恒压下，体积由 0 膨胀到 v 做功所需的热量。

因为 E 、 p 、 v 都是状态函数，所以热焓 H 也是状态函数。

微分式(1-4)，并根据式(1-1) 可得：

$$dH = dE + A p dv + A v dp = \delta Q + A v dp \quad (1-5)$$

一旦改写式(1-1)：

$$dE = \delta Q - A p dv \quad (1-6)$$

则热焓与内能之间有如下之别。

在定压条件下，体系的热量变化 δQ 等于焓变。即从式(1-5) 可见，当 $dp = 0$ ，则有 $\delta Q = dH$ 。

在定容条件下，体系的热量变化 δQ 等于内能的变化，即从式(1-6) 可见，当 $dv = 0$ ，则有 $\delta Q = dE$ 。亦即在等体积变化吸收的热量，全部变成内能。

从式(1-5) 和式(1-6) 可见，欲求 dE 、 dH ，首先必须求得 δQ 。正如前所述，用实验方法直接可以测定的是 p 、 v 、 T ，而 Q 虽然不是状态函数，但单位质量的物质其热量有如下关系：

$$Q = f(T, v, p) \quad (1-7)$$

在定压下，微分式(3-7)，有：

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T dv = C_v dT + L_v dv \quad (1-8)$$

式中， C_v 为定容热容； L_v 为热量的比体积变化率。

在定容下，微分式(1-7)，有：

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + L_p dp \quad (1-9)$$

式中, C_p 是定压热容; L_p 是热量的压力变化率。

如果消去式(1-2)、式(1-8)、式(1-9)中的 δQ , 那么, dE 、 dH 、 dS 就可用 C_v 、 C_p 、 L_v 、 L_p 及 p 、 v 、 T 参数予以关联。

把式(1-8)代入式(1-6):

$$dE = C_v dT + (L_v - Ap) dv \quad (1-10)$$

把式(1-9)代入式(1-5):

$$dH = C_p dT + (L_p + Av) dp \quad (1-11)$$

把式(1-8)代入式(1-2):

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{L_v}{T} dv \quad (1-12)$$

把式(1-9)代入式(1-2):

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_p}{T} dp \quad (1-13)$$

从式(1-10)~式(1-13)可见, 尽管 dE 、 dH 和 dS 包含的各个参数可以求出, 但是实际容易测定的是 p 、 v 、 T 和热容量 C_p 、 C_v 。因而, 为了测定更为方便, 把 L_p 、 L_v 转换成仅包括 p 、 v 、 T 的项, 于是作如下的变换。

内能可以表示成比体积和温度的函数, 即:

$$E = f(v, T)$$

将 E 全微分:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT$$

并与式(1-10)比较, 有:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T &= L_v - Ap \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v &= C_v \end{aligned} \right\} \quad (1-14)$$

根据微分性质, 若混合偏导数连续, 则与微分的先后次序无关。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial v}$$

对式(1-14)再次微分:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial v \partial T} &= \frac{\partial(L_v - Ap)}{\partial T} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial v} &= \frac{\partial C_v}{\partial v} \end{aligned}$$

故有:

$$\left. \frac{\partial(L_v - Ap)}{\partial T} = \frac{\partial C_v}{\partial v} \right\} \quad (1-15)$$

或者:

$$\left. \frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial L_v}{\partial T} - A \frac{\partial p}{\partial T} \right\}$$

热焓可表示成压力和温度的函数:

$$H = f(p, T)$$

将 H 全微分:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

并与式(1-11)比较, 有:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= L_p + Av \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p &= C_p \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

同理，因有：

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}$$

对式(1-16)再次微分，得

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial(L_p + Av)}{\partial T}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial C_p}{\partial p}$$

故有：

$$\left. \frac{\partial(L_p + Av)}{\partial T} = \frac{\partial C_p}{\partial p} \right\} \quad (1-17)$$

或者：

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial L_p}{\partial T} + A \frac{\partial v}{\partial T}$$

熵可以表示成比体积和温度的函数：

$$S = f(v, T)$$

全微分：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT$$

与式(1-12)比较，有：

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v &= \frac{C_v}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T &= \frac{L_v}{T} \end{aligned} \right\} \quad (1-18)$$

同理，因为有：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T}$$

对式(1-18)再次微分：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial\left(\frac{C_v}{T}\right)}{\partial v} \left. \vphantom{\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T}} \right\} \quad (1-19)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{\partial\left(\frac{L_v}{T}\right)}{\partial T}$$

故有：

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_v}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{T}\right)$$

或者：

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial L_v}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial C_v}{\partial v} + \frac{L_v}{T^2}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial L_v}{\partial T} - \frac{L_v}{T} \quad (1-20)$$

由于熵不仅是比体积、温度的函数，而且也是压力和温度的函数，即：

$$S = f(p, T) \quad (1-21)$$

4 * 聚合物加工热力学 *

将其全微分:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \quad (1-22)$$

并与式(1-13) 比较, 可得:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{L_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \end{aligned} \right\} \quad (1-23)$$

同理, 因为有:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$$

对式(1-23) 再次微分, 得:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_p}{T}\right) \\ \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_p}{T}\right) \end{aligned} \right\} \quad (1-24)$$

故有:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_p}{T}\right) &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_p}{T}\right) \\ \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial L_p}{\partial T} - \frac{L_p}{T^2} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial p} \end{aligned} \quad (1-25)$$

整理可得:

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial L_p}{\partial T} - \frac{L_p}{T} \quad (1-26)$$

根据式(1-15) 和式(1-20) 的右端相等, 即:

$$\frac{\partial L_v}{\partial T} - A \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial L_v}{\partial T} - \frac{L_v}{T}$$

整理上式, 可得热量的比体积变化率:

$$L_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (1-27)$$

同样, 根据式(1-17) 和式(1-26) 的右端相等, 得:

$$\frac{\partial L_p}{\partial T} + A \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial L_p}{\partial T} - \frac{L_p}{T}$$

整理上式, 可得热量的压力变化率:

$$L_p = -AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (1-28)$$

从式(1-27) 和式(1-28) 可见, 通过以上变换, 热量的压力、容积的变化率 L_p 、 L_v 仅与 p 、 v 、 T 有关, 于是, 在定容下, 以 p 对 T 作图, 其斜率可得 $(\partial p / \partial T)_v$; 在定压下, 以 v 对 T 作图, 其斜率可得 $(\partial v / \partial T)_p$ 。因此, L_v 和 L_p 便可求出。如果把式(1-27) 代入式(1-8)、式(1-10) 和式(1-12) 中, 那么 δQ 、 dE 、 dS 就仅与 C_v 、 p 、 v 、 T 有关, 并分别表示如下。

体系热量变化:

$$\delta Q = C_v dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad (1-29)$$

体系内能变化:

$$dE = C_v dT + A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (1-30)$$

体系的熵变:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (1-31)$$

同样, 如果把式(1-28)代入式(1-9)、式(1-11)和式(1-13), 消去 L_p , 则 δQ 、 dH 、 dS 可用含有定压热容 C_p 、 p 、 T 、 v 的参数予以关联, 分别表示如下。

体系热量变化:

$$\delta Q = C_p dT - AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (1-32)$$

体系热焓变化:

$$dH = C_p dT + A \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-33)$$

体系的熵变:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (1-34)$$

根据式(1-28), 有:

$$\frac{L_p}{T} = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

对上式 T 求导, 得:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_p}{T} \right) = -A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

并与式(1-25)比较, 右端相等:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_p}{T} \right) = -A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

亦即:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (1-35)$$

根据式(1-27), 有:

$$\frac{L_v}{T} = A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

对上式 T 求导, 得:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_v}{T} \right) = A \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$$

并与式(1-20)比较, 有:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (1-36)$$

通过以上推证, 建立了直接用实验方法容易测定和计算的热力学函数 dE 、 dS 、 dH 和热量 δQ 的关系式, 这些关系是式(1-29)~式(1-36)。

在定容条件下, 根据式(1-6)和式(1-10)可得:

$$dE = \delta Q = C_p dT \quad (1-37)$$

该式表明, 定容体系吸收的(或释放的)热量等于体系内能的增加(或减少)。如果知道聚合物的定压热容 C_p 便可计算 dE 和 δQ 。

在定压条件下, 从式(1-5)、式(1-11)和式(1-33)可得:

$$dH = \delta Q = C_v dT \quad (1-38)$$

该式表明, 定压体系吸收的 (或放出的) 热量等于该体系热焓的增加 (或减少)。只要知道定压热容 C_p , 便可计算 dH 和 δQ 。

定压热容与定容热容的关系如下所述。

下面推证 C_p 与 C_v 之间的关系。

根据式(1-8)和式(1-9)可得:

$$\begin{aligned} C_v dT + L_v dv &= C_p dT + L_p dp \\ (C_p - C_v) dT &= L_v dv - L_p dp \end{aligned}$$

在定压条件下, 由于 $dp=0$, 所以有:

$$C_p - C_v = L_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

在定容条件下, 由于 $dv=0$, 所以有:

$$C_p - C_v = -L_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

如果式(1-27)和式(1-28)中的 L_v 、 L_p 代入上式, 可得如下重要的关系式。

$$C_p - C_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1-39)$$

又因为压力可以表示成容积和温度的函数, 即:

$$p = f(v, T)$$

全微分:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT$$

整理可得:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} \quad (1-40)$$

显然, 比体积也可以表示成压力和温度的函数, 即:

$$v = f(p, T)$$

全微分:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT$$

或者:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{dv}{dT} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} - \frac{dp}{dT} \quad (1-41)$$

把式(1-40)代入式(1-41), 可得:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} \quad (1-42)$$

把式(1-42)代入式(1-39), 可得定压热容与定容热容的关系表达式, 即:

$$C_p - C_v = AT \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} \quad (1-43)$$

该式表明, 定压热容 C_p 与定容热容 C_v 之间的关系, 可用单位质量的聚合物分别在定压下求 $v-T$ 曲线, 在某一温度下的斜率 $\partial v/\partial T$ 与在定温下求 $v-p$ 曲线在某一压力下的斜率

$\partial v / \partial p$ 予以关联。

根据压缩系数的定义：

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (1-44a)$$

式中, v 是比体积, 即是密度的倒数 $v = \frac{1}{\rho}$ 。

$$\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1-44b)$$

根据膨胀系数的定义, 有:

$$\kappa = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1-45)$$

式(1-44) 和式(1-45) 表示了温度、压力对单位容积聚合物比体积的影响。

把式(1-44) 和式(1-45) 代入式(1-43), 可得:

$$C_p - C_v = AT \frac{v\kappa^2}{\beta} = AT \frac{\kappa^2}{\beta\rho} \quad (1-46)$$

该式关联了定压热容、定容热容、压缩系数和膨胀系数之间的关系。

关于描写聚合物固体和熔体的 p 、 v 、 T 之间的关系有 R. S. Spencer 和 G. D. Gilmore 提供的状态方程式, 即:

$$(p + \pi_i)(v - \omega) = R'T \quad (1-47)$$

式中, π_i 是内压; ω 是绝对零度的比体积; R' 是修正的气体常数, 且 $R' = R/M_c$; R 是通用气体常数; M_c 是聚合物的链节分子量。

分别在定容和定压下, 对式(1-47) 的温度求导。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R'}{v - \omega}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R'}{p + \pi_i}$$

并代入式(1-39), 可得:

$$C_p - C_v = AT \left(\frac{R'}{v - \omega} \right) \left(\frac{R'}{p + \pi_i} \right) = AR' = \frac{AR}{M_c} \quad (1-48)$$

该式表明, 聚合物的定压热容与定容热容之差与聚合物的链节分子量成反比。

对于单位体积的内能来说, 如果对式(1-30) 的时间 t 求导后, 再乘以密度 ρ , 那么, 该式就成为与质量有关的表达式。

$$\rho \frac{dE}{dt} = \rho C_v \frac{dT}{dt} + A \rho \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \frac{dv}{dt} \quad (1-49)$$

式中:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \rho \frac{d\left(\frac{1}{\rho}\right)}{dt} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \quad (1-50)$$

把式(1-50) 代入式(1-49), 可得:

$$\rho \frac{dE}{dt} = \rho C_v \frac{dT}{dt} + A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \left(-\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \right) \quad (1-51)$$

该式在推导能量方程式的运算中是重要的关系式。

二、流动过程的能量平衡

(一) 定常流动的过程

为了建立一般定常流动的能量关系式, 作为理想定常流动的条件, 假设如下。

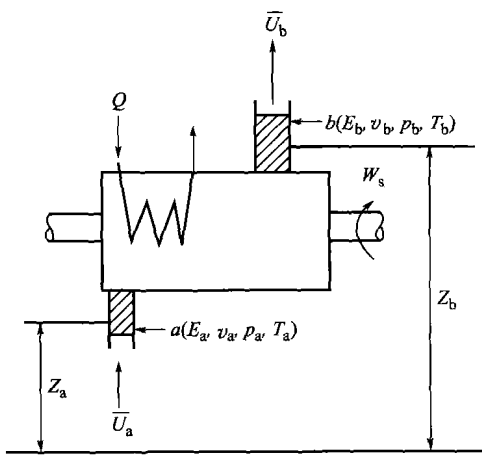


图 1-1 定常流动示意

单位质量流体的热量为 Q ，对单位质量流体所做的总功为 ΣW 。

根据定常流动的假设，体系内无质量和能量积蓄及质量守恒原理，则有：

$$\Delta(\rho A_p \bar{U}) = 0 \quad (1-52)$$

式中， ρ 是流体密度； A_p 是管的横断面积； \bar{U} 是用 A_p 除以容积流量所得的平均线速度。

根据能量守恒原理，流体带进体系的能量与供给流体的热量之和应等于流体带走的能量与对流体做的功之和。流体除内能 E 外，还具有势能和动能。因而，能量方程式表示成：

$$E_a + (E_p)_a + (E_k)_a + Q = E_b + (E_p)_b + (E_k)_b + A \Sigma W \quad (1-53)$$

式中， E_p 是势能； E_k 是动能。

式(1-53) 还可写成：

$$\Delta E + \Delta(E_p) + \Delta(E_k) = Q - A \Sigma W \quad (1-54)$$

单位质量流体势能的改变，其位置仅改变 ΔZ ，即：

$$\Delta(E_p) = g \Delta Z = g(Z_b - Z_a) \quad (1-55)$$

式中， g 是重力加速度，取 980 cm/s^2 。

单位质量流体的平均线速度由 \bar{U}_a 增加到 \bar{U}_b 时，其动能变化为：

$$\Delta(E_k) = \phi \Delta \bar{U}^2 = \phi(\bar{U}_b^2 - \bar{U}_a^2) \quad (1-56)$$

式中， ϕ 是取决于流体在管内速度分布形状的系数。

设流体为幂数流体，其速度分布与非牛顿指数有关，这里可以建立 ϕ 与非牛顿指数 m （假塑性流体 $m > 1$ ）的关系。

遵从幂数定律的流体在半径为 R 的圆管内作稳定、层流流动の場合，在可变半径 r 处的线速度 U 与平均线速度 \bar{U} 之间的关系推证如下。

首先在流道的任一位置 Z 和半径 r 处取一微元，并考虑到作用力的受力平衡，有：

$$\begin{aligned} \pi r^2 dp &= \tau 2\pi r dZ \\ \tau &= \frac{2}{r} \left(\frac{dp}{dZ} \right) \end{aligned} \quad (1-57)$$

由于幂数流体可以表示成：

$$\frac{du}{dr} = -k \tau^m \quad (1-58)$$

把式(1-57) 代入式(1-58)，得：

$$\frac{du}{dr} = -k \left(\frac{r}{2} \right)^m \left(\frac{dp}{dZ} \right)^m$$

积分可得:

$$u(r) = -\frac{k}{2^m(m+1)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m r^{m+1} + C \quad (1-59)$$

假设流体在管壁无滑动, 当 $r=R$ 时, $u(r)=0$ 则有:

$$C = \frac{k}{2^m(m+1)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m R^{m+1} \quad (1-60)$$

把积分常数 C 代入式(1-59), 有:

$$u(r) = \frac{k}{2^m(m+1)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m R^{m+1} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{m+1}\right] \quad (1-61)$$

在圆管中流动的容积速率:

$$\begin{aligned} q &= 2\pi \int_0^R \frac{k}{2^m(m+1)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m R^{m+1} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{m+1}\right] r dr \\ &= \frac{\pi k}{2^m(m+3)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m R^{m+3} \end{aligned} \quad (1-62)$$

根据平均线速度的定义, 得:

$$\bar{u} = \frac{q}{\pi R^2} = \frac{k}{2^m(m+3)}\left(\frac{dp}{dZ}\right)^m R^{m+1} \quad (1-63)$$

式(1-61) 除以式(1-63) 得:

$$\frac{u(r)}{\bar{u}} = \frac{m+1}{m+3} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{m+1}\right] \quad (1-64)$$

在单位时间流体通过圆管的质量为 ρq (即质量速度), 其动能为 $\frac{1}{2} \times \text{质量} \times \text{速度}^2$, 通过半径为 r 厚度为 dr 的流环时, 其动能为:

$$\frac{1}{2} \times (2\pi r dr \rho u) (u^2) = \pi \rho u^3 r dr$$

通过断面的单位质量流体的动能为:

$$E_k = \frac{\pi}{q} \int_0^R u^3 dr \quad (1-65)$$

把式(1-64) 代入式(1-65), 设 $x = \frac{r}{R}$, 积分得:

$$E_k = \bar{u}^2 \left(\frac{3+m}{1+m}\right)^3 \int_0^1 x [1-x^{m+1}]^3 dx = \phi \bar{u}^2$$

式中:

$$\phi = \left(\frac{m+3}{m+1}\right)^3 \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{m+3} + \frac{3}{2m+4} - \frac{1}{3m+5}\right) \quad (1-66)$$

单位质量流体从一个断面到另一个断面的动能改变为:

$$\Delta E_k = \phi \Delta \bar{u}^2 \quad (1-67)$$

当 $m=1$ (牛顿流体) 时, $\phi=1$, 单位质量的牛顿流体在圆形管道中流动的动能改变 $\Delta E_k = \bar{U}^2$; 当 $m \rightarrow \infty$ ($1/m = n = 0$ 栓流动) 时, $\phi = 1/2$, 即单位质量的幂数流体作栓流动 (flue flow) 的动能改变: $\Delta E_k = 1/2 \bar{U}^2$ 。所以, 通常所说的动能等于 $1/2 m \bar{U}^2$, 是指栓流动而言。

考虑到流体做功的各种方式, 有轴功 (W_s) 和流动功 ($p v$), 对单位质量流体而言, 总功:

$$\Sigma W = W_s + p_b v_b - p_a v_a \quad (1-68)$$

把式(1-55)、式(1-56) 和式(1-67) 代入式(1-54), 可得一般能量守恒关系式, 即:

$$\Delta E + g\Delta Z + \phi\Delta\bar{U}^2 + A\Delta(pv) = Q - AW_s \quad (1-69)$$

结合热焓的定义式(1-4), 式(1-69) 可变成:

$$\Delta H + g\Delta Z + \phi\Delta\bar{U}^2 = Q - AW_s \quad (1-70)$$

在塑料成型加工的场所, 动能和势能项均可忽视, 故能量守恒关系式可写成:

$$\Delta E + A\Delta(pv) = Q - AW_s \quad (1-71)$$

或者

$$\Delta H = Q - AW_s \quad (1-72)$$

式中, 各项表示单位质量的能量, ΔH 、 ΔE 和 Q 用一般的热量单位, 其他项用功的单位表示。

下面就断面积一定的水平流道在稳流、绝热条件下的流动予以分析。

因为水平 $\Delta Z=0$, 因为绝热, $Q=0$, 设 $\Sigma W_s=0$, 所以式(1-70) 简化成:

$$\Delta H + \Delta E_k = 0 \quad (1-73)$$

对于压缩流体, 根据式(1-33), 有:

$$dH = C_p dT + \frac{1}{J} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

又根据状态方程式(1-17), 有:

$$(p + \pi_i)(v - \omega) = R'T$$

并在定压下式(1-47) 对 T 求导, 得:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R'}{p + \pi_i}$$

则式(1-33) 可以表示成:

$$dH = C_p dT + \frac{1}{J} \omega dp \quad (1-74)$$

或者:

$$\Delta H = C_p \Delta T + \frac{1}{J} \omega \Delta p \quad (1-75)$$

把式(1-74) 代入式(1-72), 得:

$$C_p \Delta T = -\frac{1}{J} \omega \Delta p - \Delta E_k \quad (1-76)$$

如果流体在断面积一定的流道中流动时, 其动能改变量 ΔE_k 可忽略不计, 那么单位质量流体在水平流道中作绝热流动时, 熔体的平均温度升高 ΔT 用式(1-77) 计算。

$$\Delta T = \frac{-\omega \Delta p}{J C_p} (^\circ\text{C}) \quad (1-77)$$

实际上, 聚合物熔体在流动中的温度升高是随速度分布的不同而异, 通常作切流动时, 管壁附近的温度比轴中心的温度要高 (详见第四章)。

(二) 不定常流动过程

所谓不定常流动是指体系内的能量和质量随时间而改变。如注射成型的充模过程, 型腔内的能量和物料都随时间而改变。

由于充模过程延续的时间短, 充模的速度很快, 聚合物熔体又是热的不良导体, 故按绝热场合的不定常流动处理, 并设高分子充模过程发生取向而引起的熵变和内能变化可以略而不计, 由于注射温度较高, 忽视松弛现象引起的能量变化, 流动过程的势能变化, 也予忽略。

现就注射成型的充模过程为例予以分析。

1. 浇口压力一定的场合

系统内单位质量流体的总积蓄能量为:

$$E_S = H_a + (E_k)_a \text{ (cal/g)} \quad (1-78)$$

式中, H_a 是单位质量流体在浇口处的热焓; $(E_k)_a$ 是单位质量流体在浇口处的动能。

充模刚开始时, 型腔内还没有物料, 系统内单位质量流体的总积蓄能量等于充满型腔时的总能量 $(E_k)_f$ 。

$$E_S = (E_k)_f \text{ (cal/g)} \quad (1-79)$$

式中, 脚标 f 表示充模过程的末态。

型腔被充满时, 由于无物料流动, 型腔内单位质量的内能 $E_f = (E_k)_f$, 故有:

$$E_f = H_a + (E_k)_a \quad (1-80)$$

或者:

$$E_f - E_a = AW_a + (E_k)_a \quad (1-81)$$

并且有:

$$E_f - E_a = \int_{E_a}^{E_f} dE \quad (1-82)$$

当考虑到充模过程的压缩性时, 根据式(1-30), 有:

$$dE = C_v dT + A \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - p \right] dv$$

对式(1-47)的 T 求导, 有:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R'}{v - \omega} \quad (1-83)$$

结合式(1-30)和式(1-32), 有:

$$dE = C_v dT + A\pi_i dv$$

积分上式, 得:

$$\int_{E_a}^{E_f} dE = C_v \Delta T + A\pi_i \Delta v \quad (1-84)$$

式中, Δ 表示模腔内聚合物与浇口处聚合物的状态差。

根据式(1-80)、式(1-81)和式(1-83), 有:

$$AW_a + (E_k)_a = C_v \Delta T + A\pi_i \Delta v$$

亦即:

$$C_v \Delta T = A(p_a v_a - \pi_i \Delta v) + (E_k)_a \quad (1-85)$$

2. 浇口压力变化的场合

对于型腔内物料质量为 m_f 的内能, 根据式(1-79), 有:

$$m_f E_f = \int_0^{m_f} H_a dm + \int_0^{m_f} (E_k)_a dm \quad (1-86)$$

如果浇口的变化条件(压力)作为物料质量的函数, 式(1-85)可以用作图法求解。

第二节 能量方程

能量方程的求解是解决许多传热问题的必要前提。能量方程可写成如下形式:

$$\rho C_v - \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T - p \nabla \cdot v + \mu \Phi \quad (1-87)$$

式中符号的意义及其量纲如下:

ρ 密度, ML^{-3} ;

C_v 定容比热容, $L^2 T$;

t 时间, T;