

# 9 Polymer Rheology

## 聚合物的流变性

## Rheology 流变学

流变学是研究材料流动和变形规律的一门科学，可将物质结构与性能联系起来  
广泛应用于各种工业材料，如橡胶、塑料、金属等  
各种地质材料，如岩石、土、石油、矿物等

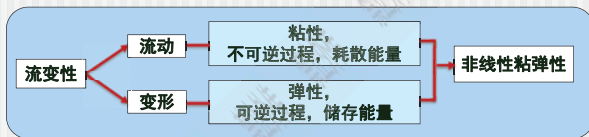
- ◆ 1869, 麦克斯韦发现, 材料可以是弹性的, 又可以是粘性的
- ◆ 经过长期探索, 人们发现, 一切材料都具有时间效应
- ◆ 1920, Lehigh University教授Eugene Bingham正式提出RHEOLOGY, 来源于希腊哲学家赫拉克利特(Heraclitus)的经典名言“Panta Rhei万物皆流everything flows”
- ◆ 1929, 美国首先成立流变学学会, 流变学逐渐形成独立学科
- ◆ 1939, 荷兰皇家科学院成立了以伯格斯教授为首的流变学小组
- ◆ 1940, 英国出现流变学学会
- ◆ 1948, 国际流变学会议在荷兰举行. 荷兰的工作处于领先地位
- ◆ 1985, 中国流变学专业委员会Chinese Society of Rheology成立, 是中国化学会和中国力学学会下设的一级专业委员会
- ◆ 流变学研究力引起的变形, 有实验与理论模拟两个途径. 试验方面采用毛细管流变仪等多种流变仪, 测量在不同剪切应力作用下流体粘度、流速等的变化, 得出物质模量、分子量等重要性质

## Rheology 流变学

绝大多数高分子的成型加工, 如挤出, 注射, 吹塑等, 是在粘流态下进行的

聚合物的流动, 不是高分子链之间的简单滑移, 而是运动单元依次跃迁的结果(蛇形)

聚合物的流变行为强烈依赖于分子结构、分子量及其分布、外界条件(温度、压力、时间、作用力的性质和大小)等



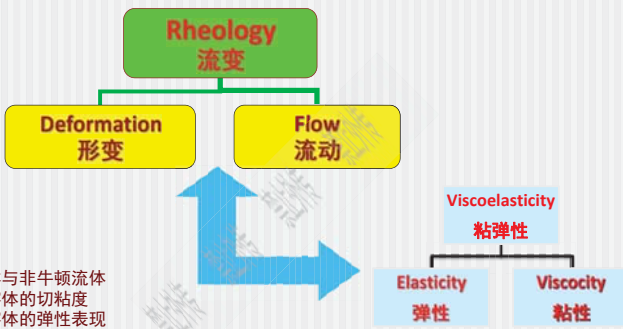
弹性形变及其后的松弛影响制品的外观、尺寸稳定性

## Rheology 流变学

To cause a polymer to deform or flow

- need a force
  - (a) if the force is withdrawn quickly → polymer will rebound回弹 (a relaxation process)
  - (b) if the force is applied consistently → polymer will flow irreversibly
- the flowing polymer liquid will be very viscous due to chain entanglement and frictional effects
- amorphous polymers are viscoelastic materials → combination of elasticity and viscous flow

## Concept of Rheology 流变的概念



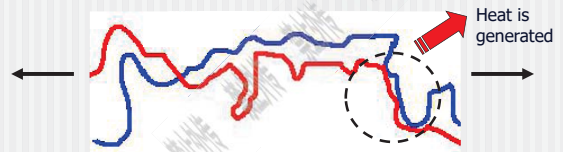
- 牛顿流体与非牛顿流体
- 聚合物熔体的切粘度
- 聚合物熔体的弹性表现

## Concept of Rheology 流变的概念

Polymer chain segments are stretched by the force, this is the elastic element of the motion

As the Polymer chain segments are stretched, there is friction between these chain segments – this is the viscous damping element

When the force is removed, the chains return to the original state – during this motion, there is also friction



## 9.1 Melt Flow

### 液体流动

## Shear Flow and Viscosity

### 剪切流动与粘度

Shear stress  
剪切应力

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Shear strain  
剪切应变

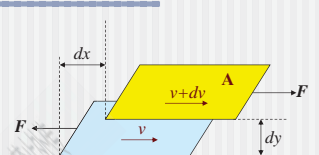
$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$

Shear rate  
切变速率

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dy}$$

Newton's law  
牛顿流动定律

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$



液体内部反抗流动的内摩擦力

$\eta$ : Melt viscosity

1Pa s = 10 poise (泊)

牛顿流体的粘度仅与流体分子的结构和温度有关, 与切应力和切变速率无关

# Types of Melt Flow

## 液体流动的类型

Probably caused by some special type of structural arrangement, arising from conformational and secondary bonding forces

类型	Newtonian 牛顿流体	Non-Newtonian 非牛顿流体			
		Bingham 宾汉	Pseudoplastic 假塑性	Dilatant 胀塑性	Thixotropic 触变性
曲线					
公式	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	$\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma}$ critical shear stress	$\tau = K \dot{\gamma}^n$ $n < 1$	$\tau = K \dot{\gamma}^n$ $n > 1$	
实例	小分子	沥青 高分子浓溶液	高分子熔体	颗粒填充高分子熔体 PVC糊	胶冻

# Types of Melt Flow

## 液体流动的类型

模型	方程
牛顿流体	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
宾汉塑性流体	$\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma}$
幂律定律	$\tau = k \dot{\gamma}^n$
有屈服应力的幂律定律	$\tau - \tau_0 = k \dot{\gamma}^n$
卡森流体	$\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$
威廉森流体	$\eta - \eta_\infty = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + f/f_m}$
克罗斯流体	$\eta - \eta_\infty = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + \alpha \dot{\gamma}^n}$

# Pseudoplastic Fluid 假塑性流体

## Shear Thinning Fluid 切力变稀体

幂律方程  $\tau = K \dot{\gamma}^n$  ( $n < 1$ )

稠度系数  $K$       非牛顿指数 流动指数  $n$

$\tau = (K \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma}$

表观粘度  $\eta_a$

$\tau = \eta_a \dot{\gamma}$

Shear rate dependence of shear stress and apparent viscosity of pseudoplastic fluid

# Power Law 幂律方程

- 对牛顿型流体,  $n=1$
- 对假塑性流体,  $n < 1$   
 $n$ 偏离1的程度越大, 材料假塑性(非牛顿性)越强
- 在不同的剪切速率范围内, 同一种材料的 $n$ 值不是常数  
通常剪切速率越大,  $n$ 值越小
- 温度下降、分子量增大、填料量增多等, 均使材料非线性性质增强, 使 $n$ 下降
- 填入软化剂、增塑剂, 则使 $n$ 值增大

# 9.2 Viscous Flow of Polymers

## 高分子的粘性流动

# Characteristics and Mechanism

## 特点和机理

### 特点

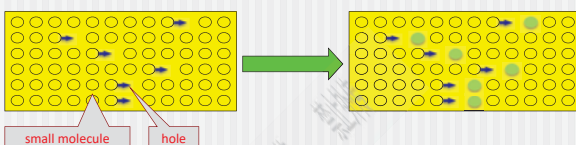
- ✓ 粘度大
- ✓ 多数属假塑性流体
- ✓ 有弹性效应
- ✓ 交联高分子无粘流态

### Viscosities of some common materials

Composition	Viscosity (Pa s)	Consistency
Air	$10^{-5}$	gaseous
Water	$10^{-3}$	fluid
Polymer latexes	$10^{-2}$	fluid
Olive oil 橄榄油	$10^{-1}$	liquid
Glycerin 甘油	$10^0$	liquid
Golden Syrup 糖浆	$10^2$	thick liquid
Polymer melts	$10^2 \sim 10^6$	toffee ~ like
Pitch 沥青	$10^9$	stiff
Plastics	$10^{12}$	glassy
Glass	$10^{21}$	rigid

# Flow Mechanism 流动机理

### 小分子液体的流动: 分子向“孔穴”相继跃迁



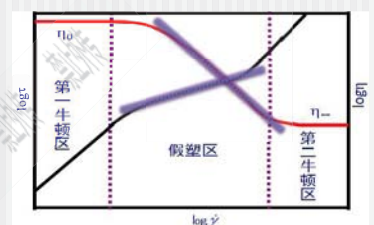
### 高分子熔体的流动: 链段(储备长度)向“孔穴”相继跃迁



# Flow curve 流动曲线

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma} \longleftrightarrow \tau = K \dot{\gamma}^n \longrightarrow \lg \tau = \lg K + n \lg \dot{\gamma}$$

- 第一牛顿区  
 $\eta_0$  零切粘度
- 第二牛顿区  
 $\eta_\infty$  无穷切粘度, 极限粘度
- 假塑性区  
流动曲线斜率  $n < 1$   
随切变速率增加,  $\eta_a$  值变小  
加工成型时, 聚合物流体所经受的切变速率处于该范围内 ( $10^0 - 10^3 \text{ s}^{-1}$ )

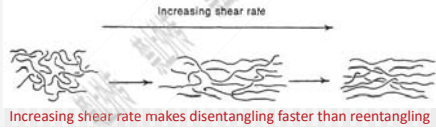


对大多数高分子熔体,  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  时近似遵循牛顿流动定律, 其粘度称零切粘度

高分子普遍流动曲线

## Explanation in View of Entanglement 链缠结观点的解释

- 在分子热运动的作用下，缠结点处于解体(breakup)-重建(rebuilt)的动态平衡
- 整个熔体具有瞬变的空间网状结构，或称拟网状结构，粘度正比于缠结点数目
- 低剪切区(第一牛顿区): 被剪切破坏的缠结来不及重建，缠结点密度不变，故粘度不变
- 中等剪切区(假塑性区): 缠结点破坏速度 > 重建速度，粘度下降
- 高剪切区(第二牛顿区): 缠结点完全被破坏，来不及重建，粘度降低至最小值，不再发生变化



## Explanation in View of Orientation 取向观点的解释

- 在熔体流动过程中，高分子链沿流动方向取向，粘度反比于取向度
- 低剪切区(第一牛顿区): 分子链构象变化慢，分子链有足够时间进行松弛，高分子链的构象实际上不发生变化，粘度无明显变化
- 中等剪切区(假塑性区): 取向占优势，高分子没有足够的时间进行充分松弛，使长链大分子偏离原来的平衡构象，取向的大分子间相对流动阻力降低，表现粘度随切变速率增加而降低
- 高剪切区(第二牛顿区): 高分子链取向达极限状态，取向度不再随切变速率增加而变化，表现粘度又成为常数

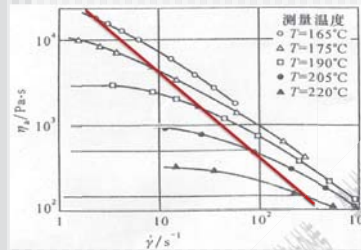
## 9.3 Factors Influencing Viscosity of Polymer

### 影响高分子的粘度的因素

影响因素

- 分子结构(平均分子量、分子量分布、长链支化度等)
- 实验条件(生产工艺条件): 温度、压力、剪切速度或剪切应力
- 物料结构及成分(配方成分, 如填料、软化剂等)

## Temperature 温度



温度升高，分子热运动加剧，分子间距增大，自由体积增多，使链段易于活动，内摩擦减少，粘度下降

温度升高时，粘度下降  
剪切变稀临界剪切速率升高

## Temperature 温度

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_a}{RT}$$

Arrhenius方程  
适用范围:  $T > T_f$

- 高分子的加工温度  $T_f \sim T_d$
- 在分子加工中，温度是进行粘度调节的重要手段
- 极性大、刚性大的高分子，一般温度敏感性高

极性

刚性

### Activation energy

Polymer	$\Delta E_a$ (kJ/mol)
Polysiloxane聚二甲基硅氧烷	16.7
HDPE高密度聚乙烯	26.3-29.2
LDPE低密度聚乙烯	48.8
PP聚丙烯	37.5-41.7
BR聚丁二烯	19.6-33.3
NR天然橡胶	33.3-39.7
IR聚异丁烯	50-62.5
PS聚苯乙烯	94.6-104.2
Pα-MS聚α-苯乙烯	133.3
PA聚酰胺	63.9
PET聚对苯二甲酸乙二酯	79.2
PC聚碳酸酯	108.3-125
PVC-U硬聚氯乙烯	147-168
PVC-P增塑聚氯乙烯	210-315
PVAc聚醋酸乙烯酯	250
Cellulose纤维素醋酸酯	293.3

## Temperature 温度

### Activation energy

粘流活化能是描述粘-温关系的物理量，反映粘度变化的温度敏感性，determined mainly by local chain segmental motion  
表示流动单元(链段)用于克服位垒，由原位置跃迁到附近“空穴”所需最小能量

高分子液体的流动单元是链段。粘流活化能大小与分子链结构有关 (highly depending on chain structure and branching)，而与总分子量关系不大

- 一般说来，分子链刚性大、极性大，或含有较大侧基，链段体积大，粘流活化能较高，如PVC、PC、纤维素等  
加工过程采用提高温度的方法来调节流动性
- 柔性较好的线形高分子，粘流活化能较低  
加工过程，不能单靠提高温度，而要改变切变速率来改善流动性

## WLF equation WLF方程

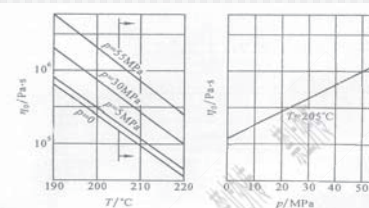
$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

适用范围:  $T_g - T_g + 100$

### WLF parameters

Polymer	$C_1$	$C_2$	$T_g$ , K
NR	16.7	53.6	200
IR	16.6	104	202
PS	14.5	50.4	373
PU	15.6	32.6	238
PEMA	17.6	65.5	335
Universal constants	17.44	51.6	

## Pressure 压力



温度和压力对PMMA的粘度的影响

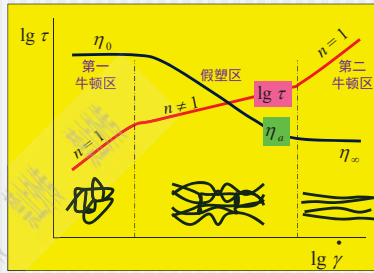
压力升高时，物料粘度上升

## Shear rate 剪切速率

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\log \eta = \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}$$

- 多数高分子的表现粘度随剪切速率增加而下降
- 剪切速率是进行粘度调节的重要手段
- 柔性大的高分子一般剪切敏感性高



Universal flow curve of polymers

## Shear rate 剪切速率

流动曲线的差异，反映分子链结构及流动机理的差别  
分子量较大的柔性分子链，在剪切场中易发生解缠结和取向，粘-切依赖性较大  
长链分子在强剪切场中还可能发生断裂，分子量下降，也导致粘度降低

剪切变稀效应对高分子材料加工具有重要意义

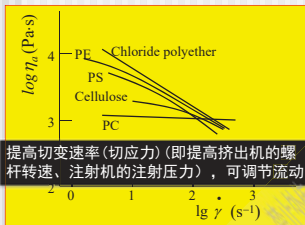
各种加工方法所对应的剪切速率范围

加工方法	剪切速率/ $s^{-1}$
压制	$10^2-10^3$
开炼、压延	$5 \times 10^1-5 \times 10^2$
密炼	$5 \times 10^2-10^3$
挤出	$10^1-10^3$
纺丝	$10^2-10^5$
注射	$10^3-10^5$

## Temperature- and shear-sensitive polymers

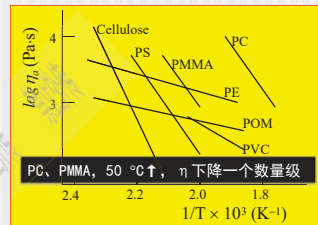
温敏性与切敏性高分子

- 柔性大的高分子一般剪切敏感性高
- 极性大、刚性大的高分子一般温度敏感性高



提高切变速率(切应力)(即提高挤出机的螺杆转速、注射机的注射压力),可调节流动

随切变速率升高,易改变构象,破坏缠结



PC, PMMA, 50 °C ↑, η 下降一个数量级

改变构象比较难,但温度升高可降低分子间作用力

## Molecular weight

分子量的影响

$$M \uparrow \rightarrow \eta \uparrow$$

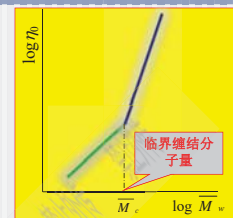
$$\eta_0 = \begin{cases} K_1 \bar{M}_w & \bar{M}_w < M_c \\ K_2 \bar{M}_w^{3.4} & \bar{M}_w > M_c \end{cases}$$

平均分子量 < 临界缠结分子量时,零剪切粘度与分子量基本成正比  
分子量大到分子链间相互缠结,粘度随分子量的3.1-3.4次方律迅速增长

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

线性高分子出现高弹平台的临界分子量

$$M_c \approx 2 \sim 3 M_e$$



线性高分子链(如PE、1,4-PB):  $M_c$ 为数千量级  
带大侧基的高分子(如PS、PMMA):  $M_c$ 为数万量级

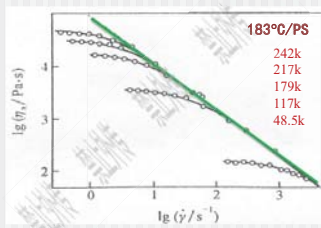
Polymer	$M_c$ (kg/mol)
PE	3.5
PP	7.0
PS	35.0
PVC	6.2
PMMA	30.0
PVAc	25.0
PAN	1.3
PB	6.0
PI	10.0
PET	6.0
PA 6	5.0
PC	3.0

typical  $M_c$  range 4.0~15.0  
typical DP 600

## Molecular weight

分子量的影响

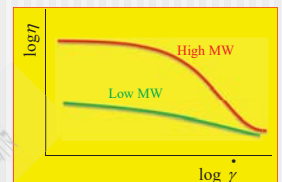
分子量增大,使剪切变稀临界切变速率降低,非牛顿流动性突出  
其原因是,分子量大,变形松弛时间长,流动中发生取向的分子链不易恢复原形,因此较早地出现流动阻力减少的现象



## Molecular weight

分子量的影响

- 从成型加工的角度  
降低分子量可增加流动性,改善加工性能,但会影响制品的力学强度和橡胶的弹性  
橡胶行业采用大功率炼胶机破碎、塑炼胶料



- 不同用途的高分子对分子量要求不一样  
合成橡胶20万,合成纤维2万,塑料介于两者之间

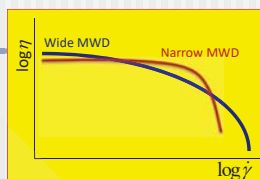
- 不同加工方法对分子量要求不一样  
注塑成型分子量较低,挤出成型分子量较高,吹塑(中空容器)则介于两者之间

## Molecular weight distribution

分子量分布的影响

- 分子量分布宽的试样对切变速率敏感性大

- 窄分子量分布,熔体粘度主要由 $M_w$ 决定
- 宽分子量分布,粘度可能与 $M_w$ 没有严格的关系

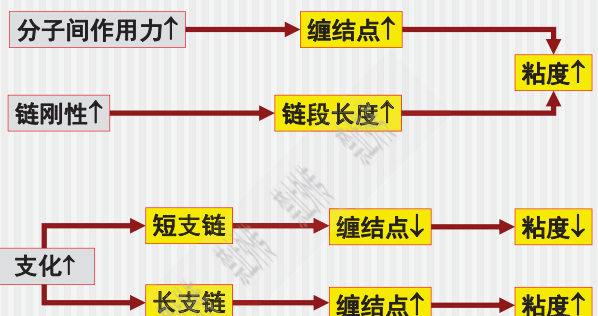


- 分布加宽时,低分子量级分起内增塑作用,流动性及加工行为改善  
粘流温度下降,切变速率敏感性大

- 分子量分布较宽时,其高分子量部分对零切粘度的贡献大
- 两个 $M_w$ 相同的高分子,分子量分布较宽的具有较高的零切粘度

- 分子量分布较宽的高分子,出现非牛顿流动的临界剪切速率低  
✓ 纺丝和塑料的注塑、挤出加工中,剪切速率较高,分子量宽分布高分子的流动性比较好,有利于加工  
✓ 塑料:分布宽的易挤出,流动性好,但分布太宽会使性能下降

## Chain structure 分子链结构



## Chain structure 分子链结构

短支链(梳形支化)对粘度的影响甚微

影响大的是长支链(星形支化)的形态和长度

- 若支链长度不足以使支链本身发生缠结
  - 分子间距增大, 自由体积增大, 分子间相互作用减弱
  - 降低分子主链缠结密度
  - 与分子量相当的线形高分子相比, 支化高分子的粘度要低些
  - 橡胶: 加入支化橡胶改善加工流动性
- 若支链本身发生缠结, 支化高分子的流变性质更加复杂
  - 高剪切速率下, 支化高分子粘度 < 分子量相当的线形高分子, 且非牛顿性较强
  - 低剪切速率下, 与分子量相当的线形高分子相比, 支化高分子的零剪切粘度或者要低些, 或者要高些



## Melt structure 熔体结构

乳液法PVC

- 160-200°C: 初级粒子未熔融, 为刚性单元, 相互间作用较小, 能相互滑移 → 粘度低
- >200°C: 初级粒子已熔融, 与悬浮法聚合的差别消失 → 粘度高

悬浮法PVC

## Blending 共混

相形态 ↔ 粘度

相容体系 ↔ 均相

$$\log \eta = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{w_1}{\eta_1} + \frac{w_2}{\eta_2}$$

$\eta_1, \eta_2$ : 两种纯高分子的粘度  
 $\phi_1, \phi_2$ : 两种纯高分子的体积分数

低粘度组分倾向于形成连续相, 包裹高粘度组分分散相, 从而降低共混物粘度

不相容体系

非均相(多相)

海-岛结构 → 粘度低

互锁结构 → 粘度高

## Filling 填充



$$\eta = 1 + 2.5\phi_f$$

填充体系的粘度 (η) 和 填料的体积分数 (φ<sub>f</sub>) 的关系。η<sub>0</sub> 为高分子的粘度。

Formation of dilatant: 粒子含量较高时, 形成胀塑性流体

- 粒子处于密集型状态, 其空隙被液体填充
- 剪切应力较低时, 粒子排列不紊乱, 内有液体, 起润滑作用, 流动性较好
- 剪切应力较大时, 原有紧密堆积被破坏, 形成新结构, 粒子间隙增大, 粒子间隙不能很好地吸收液体而形成块状集合体, 润滑不足, 粒子间摩擦力增大, 流体流动性降低

## 9.4 Elastic Effects in Polymer Melt

高分子熔体的弹性效应

## Phenomena of the elastic effect

- 高分子流体是弹性液体, 在切应力作用下, 不但表现出粘性行为, 产生不可逆形变, 而且表现出弹性(熵弹性)行为, 产生可逆的形变
- 高分子粘流过程中伴随着可逆的高弹形变, 这是高分子熔体区别于低分子(牛顿)液体的重要特征之一
- 弹性效应的表现
  - Weissenberg effect (韦森堡效应)
  - Die swell (挤出胀大)(巴拉斯效应)
  - Unstable flow (不稳定流动)

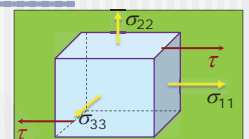


## Mechanism of elastic effect

- 高分子熔体的流动, 是各链段运动的总结果
  - 外力作用下, 高分子链沿流动方向取向
  - 外力消失后, 高分子链要重新蜷曲起来, 形变部分回复
- 弹性形变的发展与回复, 均是松弛过程
- 分子量、外力作用时间短、温度高于熔点以上不多时, 弹性效应明显

## Normal stress differences 法向应力差

在所有流线弯曲的剪切流场中, 高分子流体元除受剪切应力外(表现为粘性), 还存在法向应力差效应(表现为弹性)



- 法向应力差效应是弹性液体特有的效应
- 纯粘性液体: 流动时, 内部流体元上所受的应力主要在外表面的切线方向, 称剪切应力(摩擦力)。面元的法线方向虽也有应力, 但由于液体没有弹性, 不可压缩, 三个正交面上的法向应力相等  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$
- 弹性液体: 流动时, 高分子可形成各向异性结构。除剪切应力外, 作用在三个正交面上的法向应力不相等  
高分子液体既发生粘性形变(表现为有粘度, 消耗能量), 又发生弹性形变(表现为有法向应力差, 贮存能量)  $\sigma_{11} > \sigma_{33} > \sigma_{22}$

## Normal stress differences

法向应力差

### Normal Stress 法向应力

- $\sigma_{11}$ : 流动方向
- $\sigma_{22}$ : 与层流平面垂直方向
- $\sigma_{33}$ : 与1、2垂直的方向

第一法向应力差



第二法向应力差



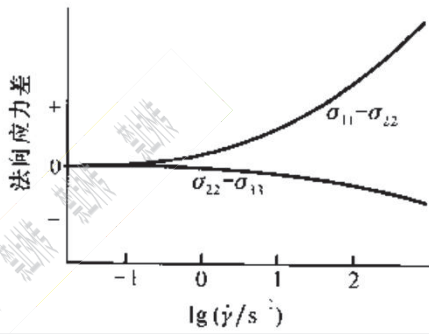
Newtonian fluid



Polymer melt



法向应力差



## Weissenberg effect

韦森堡效应, 包轴现象

奶酪从管中流出后马上胀大

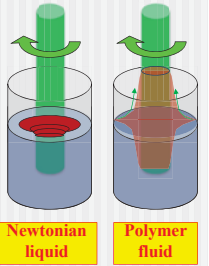


1944, Weissenberg在英国伦敦帝国学院, 公开表演了一个有趣的实验:

- When a rotating rod is placed into a vessel containing a fluid
  - A Newtonian liquid would be forced toward the rim of the vessel by inertia
  - A polymer melt or a concentrated polymer solution moves toward the rod, climbing it

### Explanation

- 轴在液体中旋转时
  - 离轴越近剪切速率越大, 故法向应力越大, 高分子链的弹性回复力越大, 从而使熔体沿轴向上挤, 形成包轴现象
  - 离轴越近分子取向程度越大, 自发回复倾向越大
  - 弹性回复受到转轴的限制, 部分弹性能转变为包轴的内聚力, 将分子沿轴上挤(下挤看不到)



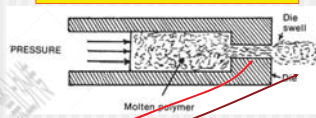
## Die swell (Barus effect)

挤出胀大(Barus效应)

- When a viscoelastic fluid is extruded, it flows from the die and retracts, resulting in swelling to a much greater diameter than that of the die

- 高分子熔体被强迫挤出模口时, 挤出物尺寸大于口模尺寸, 截面形状也发生变化

### Die swell phenomena



胀大比

$$B = \frac{D_{max}}{D_0}$$

影响高分子熔体弹性的因素, 也影响挤出胀大行为  
分子量增大, 弹性效应增大, 弹性形变松弛慢  
分子量分布加宽, 松弛时间分布也宽, 熔体弹性表现更明显  
挤出温度升高, 或速度下降, 或加入填料, 导致熔体弹性形变减少, 挤出胀大减轻

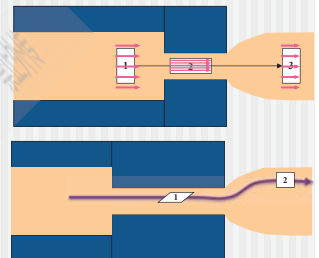
## Explanation of Die swell



Appearance of closed vortices near a sharp corner around a sudden reduction of cross-section surface area

- 拉伸弹性变形的回复
  - 模孔入口处流线收敛, 流动方向产生速度梯度。熔体产生拉伸弹性形变
  - 在口模内, 拉伸形变部分松弛  
高分子松弛时间长, 挤出模口后仍保留部分形变, 发生弹性恢复, 使挤出物胀大
- 熵弹性本质
  - 在口模入口, 大分子无规线团被强烈拉伸, 构象熵降低
  - 分子构象在口模内部部分松弛, 部分挤出口模后才回复
  - 挤出后, 分子链恢复到新的无规线团构象, 使熵值升高而胀大

- 熔体在口模中流动时, 法向应力差所产生的弹性形变在出口模后也要回复
- 口模较短时, 形变来不及完全松弛掉, 出口胀大(弹性回复)程度较大



## Unstable flow (Melt breakup)

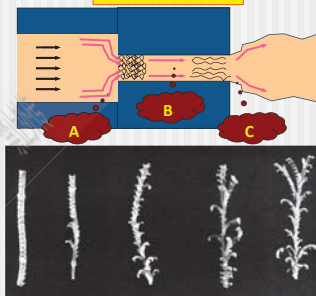
不稳定流动(熔体破裂)

挤出速率(或剪切应力) > 临界值, 熔体从口模挤出后易发生弹性湍流  
随挤出速率增大, 可先后出现波浪形、鲨鱼皮形、竹节形、螺旋形畸变, 直至完全无规则的熔体破裂

- Phenomena
  - 波浪
  - 鲨鱼皮
  - 竹节
  - 螺旋
  - 不规则破碎

- Explanation
  - 高弹湍流: 高剪切速率下, 高弹形变的储能 > 克服粘滞阻力的流动能量时, 产生不稳定流动
  - 熔体在管壁的滞移(B处)
  - 熔体流经管道死角(A、C处)
  - ...

### Unstable flow



Instability of flow leading to disruption of a stream: transition from left to right corresponds to increase of shear rate

## Unstable flow (Melt breakup)

不稳定流动(熔体破裂)

- 不稳定流动, 是高分子液体弹性行为的体现
- 应变(应变速率)越大, 高分子熔体弹性回复能力越大
- 熔体破裂现象相关因素
  - 熔体的非线性黏弹性
    - 分子链在流场中的取向与解取向(构象变化及分子链松弛的滞后性)
    - 分子链在流场中的解缠结和缠结
  - 外部工艺条件
- 从形变能观点看
  - 高分子液体的弹性储能本领有限
  - 外力作用速率很大, 外界赋予液体的形变能 >> 液体可承受的极限, 多余能量将以其它形式表现出来, 其中产生新表面、消耗表面能是一种形式, 即发生熔体破裂
  - 弹性储能造成的湍流, 称高弹湍流
  - 弹性储能剧烈变化的区域: 模孔入口、毛细管壁、模出口
- 衡量高分子湍流的临界条件: 临界黏度降  
随剪切速率增大, 熔体黏度降低至零切黏度的2.5%, 发生不稳定流动  
提高加工温度, 可使熔体破裂在更高剪切速率下发生

## 无管虹吸

- 牛顿型流体: 虹吸管离开液面时, 虹吸现象立即终止
- 高分子液体: 虹吸管离开液面后, 杯中液体仍能源源不断地从虹吸管流出。该现象称无管虹吸效应



弹性使高分子液体易产生拉伸流动, 拉伸液流的自由表面相当稳定, 因而具有良好的纺丝和成膜能力

## 9.5 Tensile Viscosity

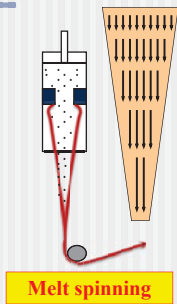
拉伸粘度

## Tensile flow 拉伸流动

- 剪切流动：速度梯度场垂直于流动方向  
 拉伸流动：速度梯度场平行于流动方向
- 纺丝时，熔体离开喷丝孔后的牵伸
  - 吹塑成型时，熔体离开口模后的流动
  - 其他有流线条收敛或发散的流动

- 纤维纺丝过程，一维的单轴拉伸
- 薄膜吹塑过程，二维的双向拉伸
- 其它高分子材料加工过程，如压延、挤出、注塑，也存在拉伸流动

凡是弹性液体流经截面有显著变化的流道时，均存在拉伸流动



## Tensile viscosity 拉伸粘度 (特鲁顿粘度)

粘度为常数的流体，拉伸粘度又称 Trouton粘度

$$\sigma = \bar{\eta} \dot{\epsilon}$$

Newtonian fluid

Tensile stress

Tensile rate

Tensile viscosity

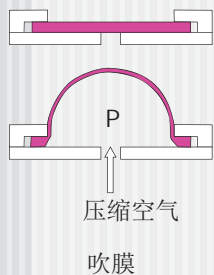
单轴拉伸  $\bar{\eta} = 3\eta$

双轴拉伸  $\bar{\eta} = 6\eta$

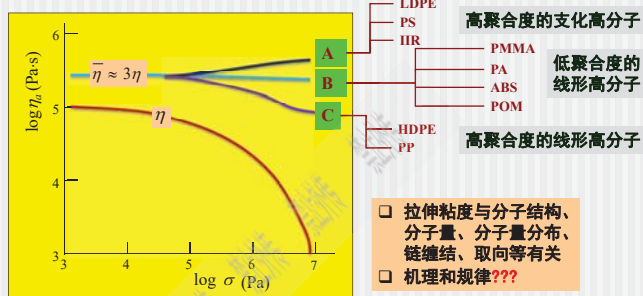
线性区

## 双向拉伸流

## 单轴拉伸流



## Tensile viscosity of polymer melt 高分子熔体的拉伸粘度



高分子液体的拉伸粘度往往是剪切粘度的 $10^2 - 10^3$ 倍，且拉伸粘度不等于常数  
 拉伸粘度~拉伸应力关系，比剪切粘度~剪切应力关系复杂得多

## 9.6 Methods to Measure Melt Viscosity

熔体粘度的测定方法

## Ball Viscometer 落球粘度计

Stock's equation

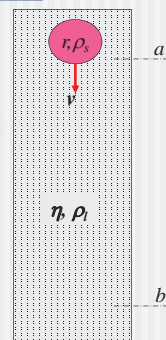
$$\eta_s = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{v} (\rho_s - \rho_l)$$

Equation in use

$$\eta_0 = K (\rho_s - \rho_l) t$$

仪器常数

小球由a落到b所需时间



## Capillary Viscometer 毛细管粘度计

切应力  $\tau_w = \frac{2R}{\pi d_p^2 L} \cdot F$

表现切变速率  $\dot{\gamma}'_w = \frac{d_p^2}{R^3} \cdot v$

实际切变速率  $\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}'_w$

表现粘度  $\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}'_w}$

可以得到流动曲线和粘流活化能

毛细管半径

力

料筒直径

毛细管长度

十字头下降速率

非牛顿指数

测力头

十字头

活塞杆

料筒

熔体

毛细管

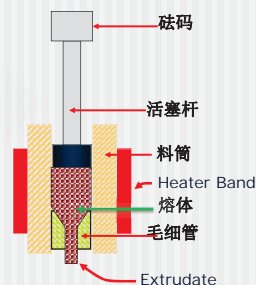
## Melt flow rate 熔体流动速率

Melt Flow Rate (熔体流动速率, MFR)  
 Melt Index (熔融指数, MI)

高分子熔体在一定温度和负荷下，单位时间内从标准毛细管中流出的重量，g/10min

熔融指数与分子量的关系

$$\log MI = A - B \log M$$

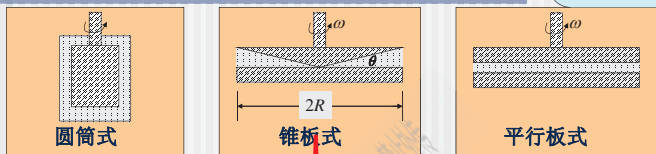


# Rotational viscometer 旋转粘度计

$$M = F \times R$$

$$\tau \propto \frac{F}{A} = \frac{M/R}{\pi R^2}$$

$$\therefore \tau \propto \frac{M}{\pi R^3}$$



切变速率  $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\theta}$  (角速度  $\omega$ , 锥板夹角  $\theta$ )

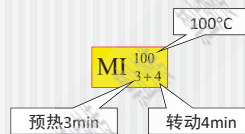
切应力  $\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}$  (转矩  $M$ , 锥板半径  $R$ )

熔体粘度  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3\theta M}{2\pi\omega R^3} = \frac{1}{b} \cdot \frac{M}{\omega}$

# Mooney Index 门尼粘度

## Mooney Index (门尼粘度)

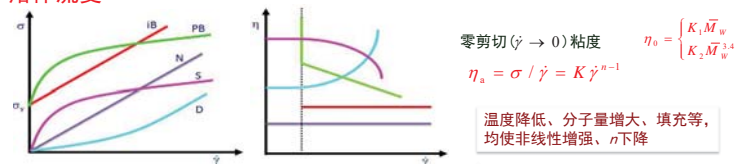
在一定温度(通常100°C)、一定的转子速度下, 测定未硫化的橡胶对转子转动的阻力



## Comparison of the methods 熔体粘度测定方法的比较

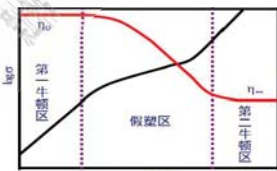
仪器	切变速率范围 (s <sup>-1</sup> )	粘度范围 (Pa·s)
落球粘度计	<10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>3</sup>
毛细管粘度计	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>6</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>7</sup>
旋转粘度计	锥板式	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>11</sup>
	平行板式	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>8</sup>
	圆筒式	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>11</sup>

## 熔体流变



N-牛顿流体  
D-切力增稠流体(胀流体)  
S-切力变稀流体(假塑性流体)  
iB-理想的宾汉流体  
PB-假塑性宾汉体

- 第一牛顿区: 解缠结-重建平衡
- 假塑区: 解缠结速度 > 重建速度
- 第二牛顿区: 解缠结后完全来不及重建



高分子普适流动曲线

## 熔体黏度

温度  $\eta_0(T) = K \exp(E_a / RT)$   
□ 极性大、刚性大的高分子一般温度敏感性高

活化能与分子链结构有关, 与分子量关系不大  
链段体积大, 粘流活化能较高

剪切速率  
□ 柔性高分子一般剪切敏感性高

分子量和分子量分布  
□  $\eta_0 = \begin{cases} K_1 \bar{M}_w & (M < M_c) \\ K_2 \bar{M}_w^{3.4} & (M > M_c) \end{cases}$

□ M较大的柔性分子, 易解缠结和取向, 粘-切依赖性大(断链, 也导致粘度降低)  
□ M<sub>w</sub>↑, 剪切变稀的临界速率↓, 取向的分子链不易恢复原形  
□ 分布↑, 零切粘度↑(高分子量级分), 粘流温度↓(低分子量级分内增塑)  
临界速率↓, 剪切变稀更显著

枝化  
□ 短支链不显著影响粘度  
□ 本身不发生缠结的长支链, 使分子间距↑, 粘度↓  
□ 分子量>M<sub>c</sub>的长支链, 使分子缠结, 粘度↑

补强填料 使粘度↑, 弹性↓  
增塑 粘度↓, 非牛顿性减弱

## Define the following terms

- Newtonian fluid
- Bingham fluid
- Pseudoplastic fluid
- Dilatant fluid
- Weissenberg effect
- Die swell
- Melting index
- Apparent viscosity
- Tensile viscosity

## 习题

1. 聚合物熔体挤出模后, 为什么会发生挤出物胀大现象?
2. 在加工中, 为了改善氯化聚醚和聚碳酸酯的加工流动性, 各应选用何种加工条件更为有效, 为什么?
3. 为什么聚碳酸酯熔体粘度受剪切速率的影响较小, 而聚甲基醚熔体粘度受剪切速率的影响较大?
4. 已知增塑PVC的T<sub>g</sub>=338K, T<sub>f</sub>=418K, 流动活化能ΔE<sub>f</sub>=8.31KJ/mol, 433K时的粘度为5Pa·s, 求此增塑PVC在338K和473K时的粘度各为多大?

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_f}{RT}$$

$$\log \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$