

第五节 聚合物熔体的黏性流动

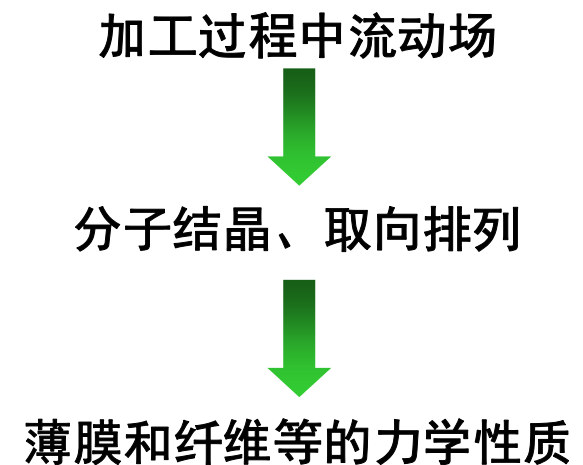
- ◆ 掌握高聚物熔体的**流动机理**，了解高聚物粘流活化能与相对分子量之间的关系
- ◆ 掌握高聚物熔体的**流体性质和流动特点**
- ◆ 掌握影响聚合物**粘流温度**的各种因素
- ◆ 掌握**表观黏度、零切黏度和无穷剪切黏度**的概念，了解聚合物熔体黏度的**测定方法**
- ◆ 掌握**熔融指数**的概念，明确熔融指数与熔体黏度间的区别
- ◆ 能够用链缠结的观点或物理交联点的形成来解释聚合物熔体的**流动曲线**

- ◆ 掌握聚合物熔体的黏度与剪切速率、温度之间的关系，并掌握柔性聚合物、刚性聚合物的黏度对剪切速率和温度的不同依赖性
- ◆ 掌握Arrhenius公式和WLF方程的适用范围
- ◆ 掌握相对分子质量与聚合物零切黏度之间的关系

高聚物熔体或溶液(流体)受外力作用时,既表现**粘**性(viscosity)
流动(flow),又表现出**弹**性(elasticity)形**变**(deformation),称为高
聚物流体的**流变(rheology)性或流变行为**。

几乎所有**高聚物成型加工**都要利用其粘流态下的流动行为,
如热塑性塑料的成型加工(加热塑化、流动成型和冷却固化)、
合成纤维的纺丝、橡胶制品的成型

聚合物材料的聚集态是在加工成型中形
成的,流变行为影响材料的聚集态,并
对最终产品的力学性质有重大的影响。
所以了解和掌握高聚物的粘流温度和粘
性流动规律十分重要



例外

熔融态加工对某些聚合物除外

交联聚合物：硫化橡胶、酚醛、环氧树脂

分解温度 $T_d < T_f$ 的聚合物：聚丙烯腈PAN、聚乙烯醇

刚性极大：Kevlar

一. 黏性液体的流动特征

1. 黏度的定义

(1) 剪切应力 (shear stress, σ):

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

(2) 剪切应变 (shear strain, γ)

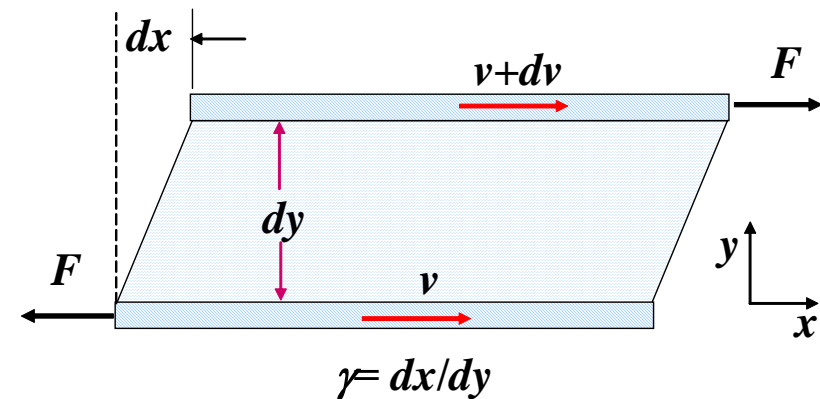
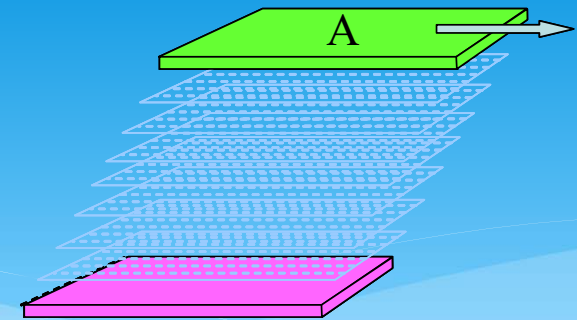
$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$

(3) 剪切速率 (shear rate, $\dot{\gamma}$):

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

(4) 牛顿流动定律 (Newton's law)

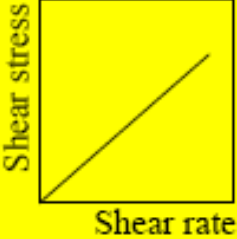
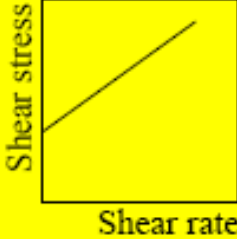


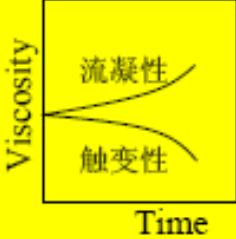
$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$



黏度(η): 液体内部反抗流动的内摩擦力, 单位Pa·S

2. 流动曲线

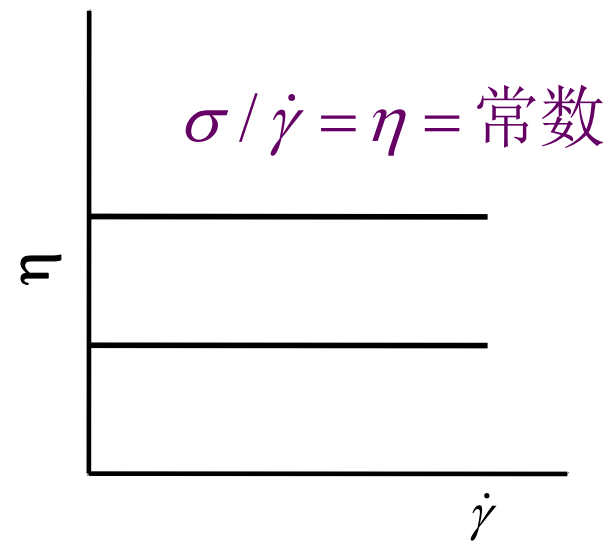
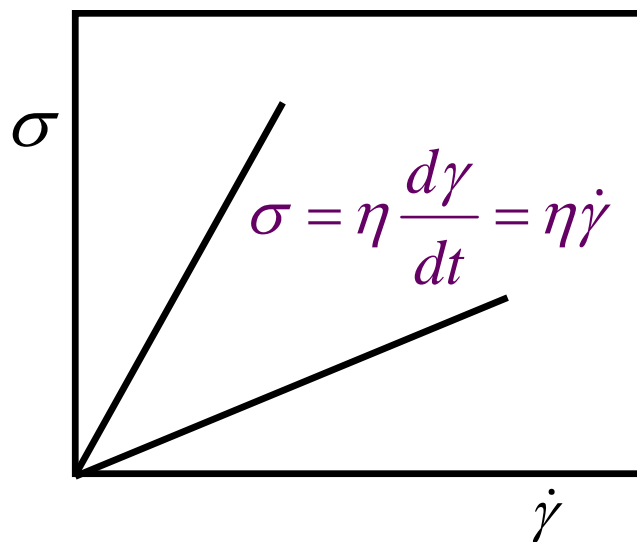
剪切应力 (σ) 与剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的关系曲线。

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	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$	$\sigma - \sigma_y = \eta \dot{\gamma}$	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$ $n < 1$	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$ $n > 1$	
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

3. 牛顿流体

黏度不随剪切应力和剪切速率的大小而改变，始终保持常数的流体

剪切应力与剪切速率成正比：
流体的流速越大，受到的阻力越大。



4. 非牛顿流体（非稳定流体）

高分子熔体、浓溶液、分散体系等许多液体不完全服从牛顿流动定律， η 不再是常数，不呈直线关系，随剪切应力和剪切速率的改变而改变

在处理非牛顿流体时，常用“幂律”公式描述其流动行为：

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n$$

K：稠度；

n：流动指数，亦称非牛顿指数、幂律指数 (Power Law Index)，表示该种流体与牛顿流体的偏差程度。

$n = 1$: 牛顿流体；

$n > 1$: 膨胀性流体；

$n < 1$: 假塑性流体；

n与1相差越大，偏离牛顿流体的程度越强

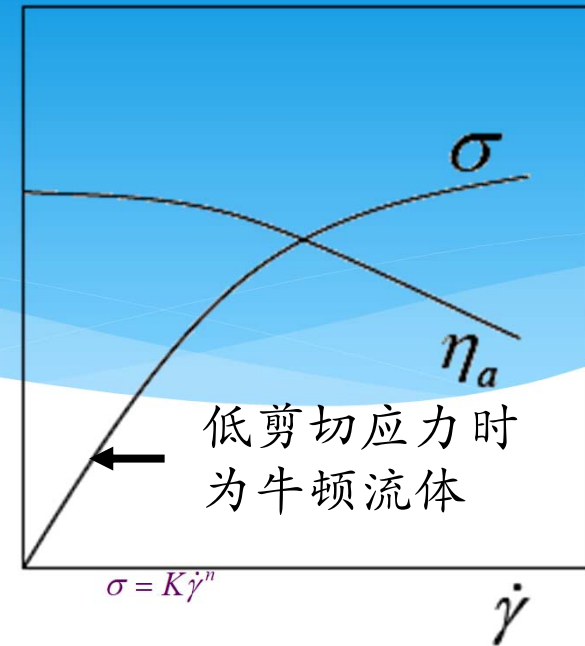
(1) 黏度与时间无关

A. 假塑性流体

大多数高聚物熔体和浓溶液

- ◆ 低剪切应力: 牛顿流体
- ◆ 随着切变速率或剪切应力的增加, 黏度逐渐减少, 呈现假塑性流体特征, 即 **剪切变稀**, $n < 1$

可能的原因: 在适度的流速或剪切力场中, 不同流层间长链分子间的解缠结作用使黏度降低。



$$\sigma = \left(K \dot{\gamma}^{n-1} \right) \dot{\gamma}$$

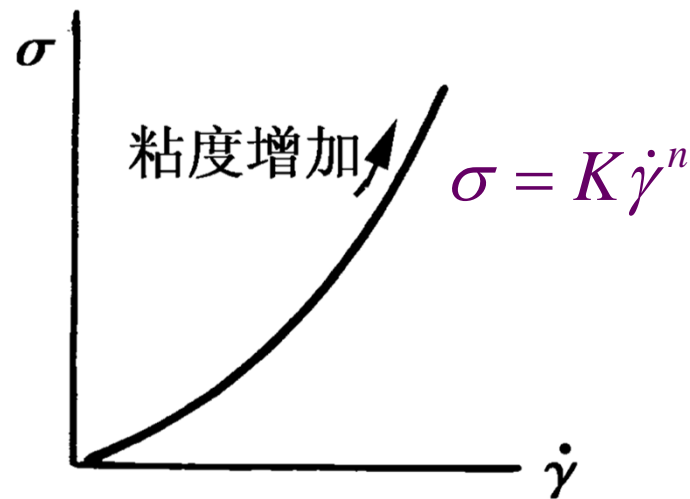
$$\sigma = \eta_a \dot{\gamma}$$

表观黏度

* B. 胀塑性流体（膨胀性流体）

膨胀性流体与假塑性流体相反，切变速率增加比剪切力增加要慢一些。

表观黏度随剪切应力的增大而升高，即**剪切变稠**， $n > 1$



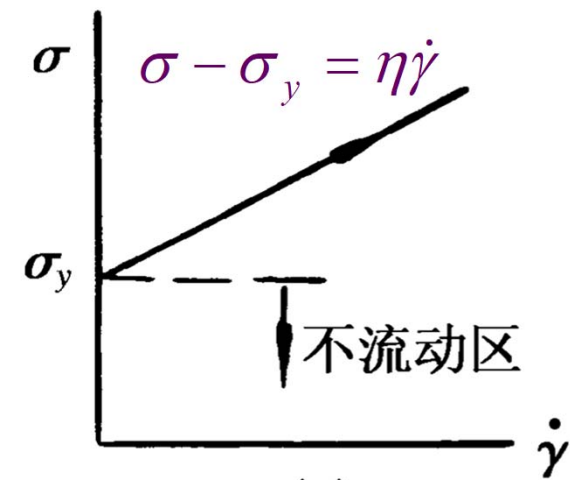
- * 这类流动行为常见于含有较高体积分数固相粒子的悬浮体、胶乳和高聚物的固体颗粒填充体系等。

C. 宾汉流体 (塑性流体)

剪切力小于某一临界值 σ_y (屈服应力)时不流动，形变行为类似于虎克弹性体；超过 σ_y 后，则可像牛顿流体一样流动。

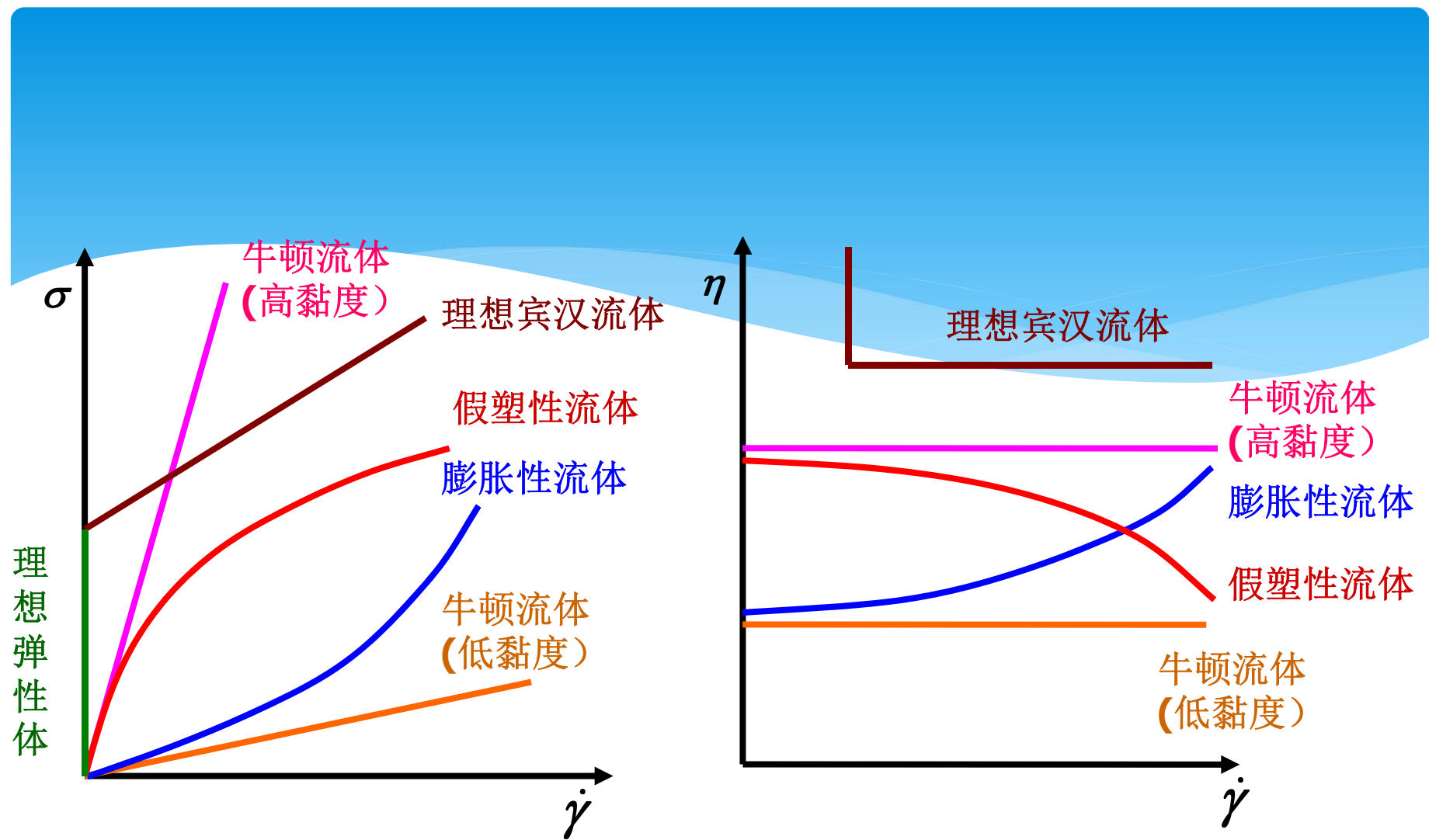
宾汉流体的塑性行为或流动临界应力的存在，一般解释为与流体分子缔合或某种凝胶性结构有关。

泥浆、牙膏和油脂等呈现这种行为，涂料特别需要这种塑性。许多含填料的高聚物体系(PVC塑料)就属宾汉塑性体。



D. 非宾汉流体

又称非塑性流体。同宾汉流体类似，但超过 σ_y 后，其流动不符合牛顿流体，即流动曲线是非线性的。



(2) 黏度与时间有关的

* A. 触变性流体（摇溶液体）

在恒定的剪切速率下(或剪切应力)，流体的黏度随时间的增加而降低，表明流体结构不断破坏，产生某种新结构。当作用停止一段时间，流体结构又回复，实验可以重复。

触变性流体一定是假塑性流体，
假塑性流体不一定是触变性流体

* 冻胶是最常见的典型触变物质。由于外力作用下物理交联点的破坏，其流动性随外力作用时间的增加而增大，外力去除后，物理交联点又可逐渐形成，黏度随时间逐渐增大。

* 奶酪、油墨都是触变性流体。

B. 流凝性流体（摇凝液体、反触变流体）

在恒定的剪切速率下（或剪切应力），流体的黏度随时间的增加而增加，变稠与某种结构的形成有关。

流凝性流体一定是膨胀性流体，膨胀流体不一定是触变性流体

* 润滑油、糖浆等都是震凝性流体。

5. 熔体黏度

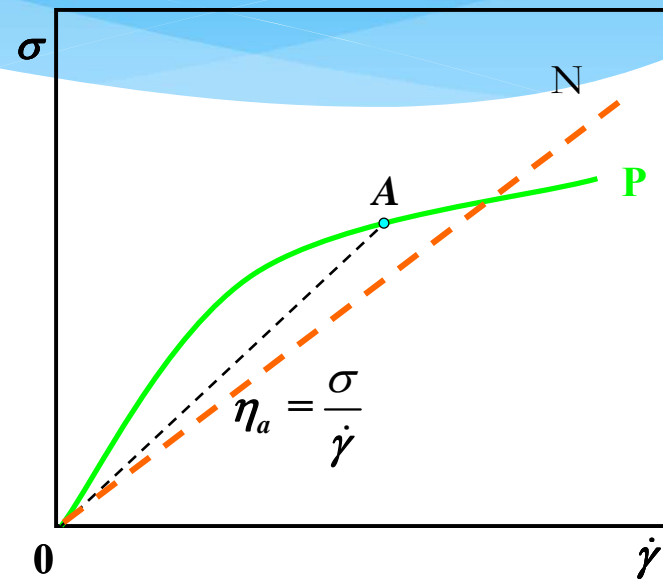
牛顿流体(N): $\sigma = \eta \dot{\gamma}$

黏度

* (1) 表观黏度(apparent viscosity)

- * 聚合物熔体和浓溶液都属非牛顿流体，其黏度有剪切速率依赖性，因此用 $\sigma/\dot{\gamma}$ 定义的黏度已不是常数，引入表观黏度的概念 η_a ，定义：

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

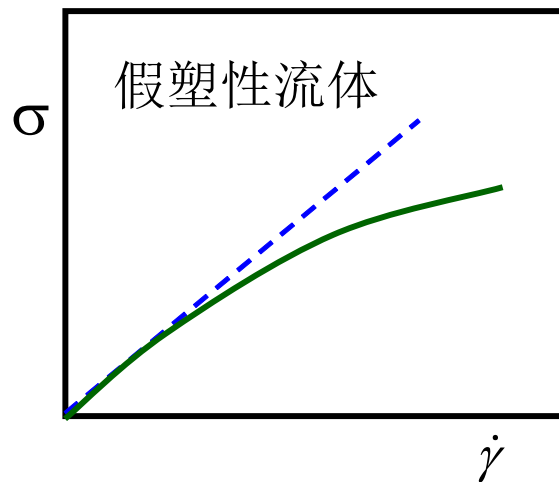


η_a 只是对流动性好坏作一个相对的大致比较。真正的黏度应当是不可逆的粘性流动的一部分，而表观黏度还包括了可逆的高弹性形变那一部分，所以表观黏度一般小于真正黏度。

表观黏度的变化规律取决于n值 $\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1}$

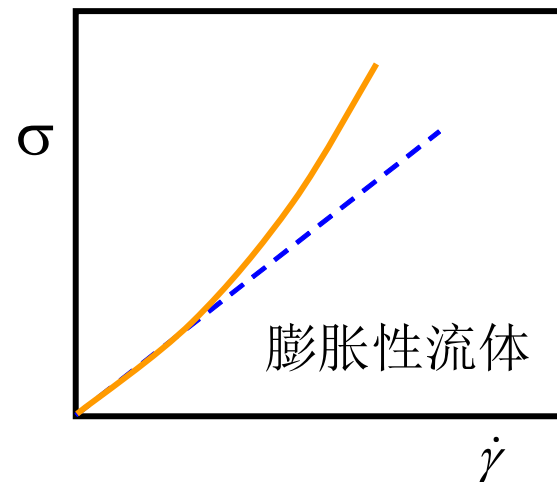
假塑性流体 $n<1$,

$\dot{\gamma} \uparrow \quad \eta_a \downarrow$



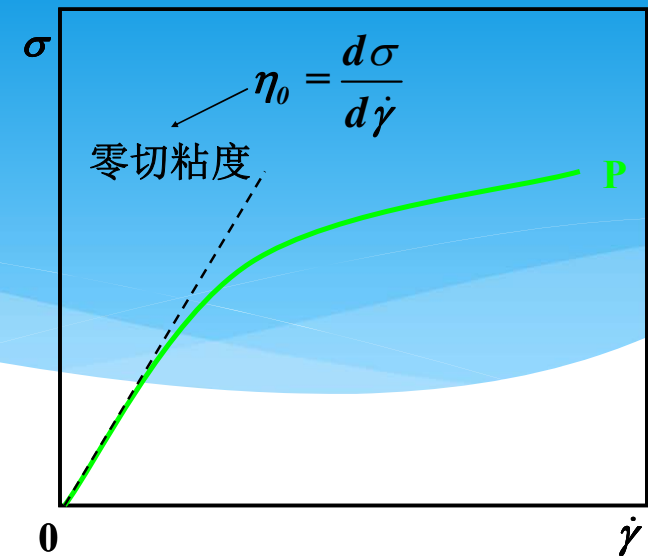
膨胀性流体 $n>1$,

$\dot{\gamma} \uparrow \quad \eta_a \uparrow$



(2) 零切黏度 (zero-shear-rate viscosity)

在剪切速率 $\dot{\gamma}$ 很小或外推到无限小时，非牛顿流体可以表现出牛顿流体的特性，因此由 σ 对 $\dot{\gamma}$ 曲线的起始斜率可得到牛顿黏度。



剪切速率趋于零时的黏度为**零切速率黏度**，简称零切黏度

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_a = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

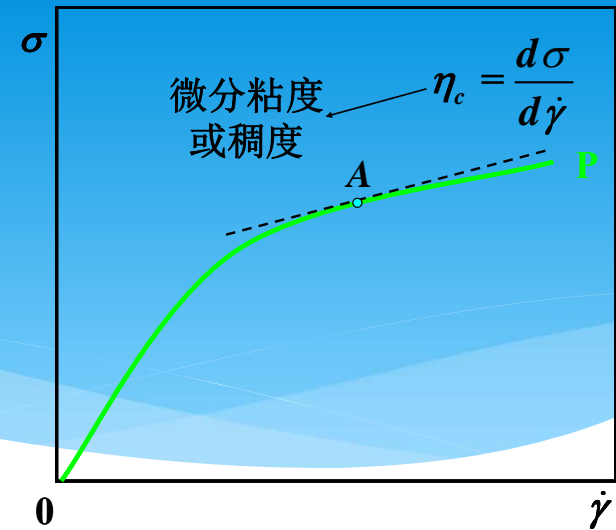
(3) 无穷剪切黏度 (infinite-shear-rate viscosity)

剪切速率趋于无穷大时的黏度为 η_∞

$$\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta_a = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

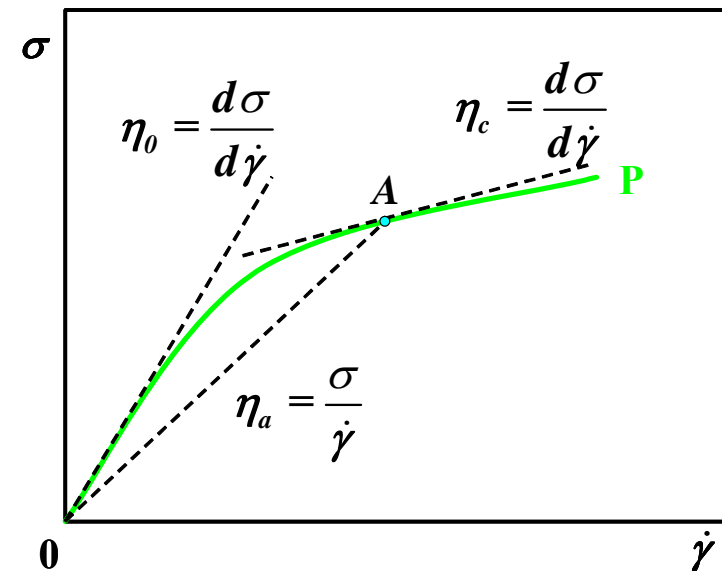
(4) 微分黏度或稠度

以流动曲线上某一切变速率下的对应点作切线，斜率定义为 η_c



剪切变稀的假塑性高聚物熔体和浓溶液，恒有

$$\eta_0 > \eta_a > \eta_c > \eta_\infty$$



二. 影响粘流温度的因素

在 T_f 以上，受到外力作用下，聚合物不仅链段能够运动，而且整个分子链也能发生相对移动，在宏观上聚合物表现为发生粘性流动，产生不可逆的流动形变。

成型加工下限温度：粘流温度（聚合物开始粘性流动的温度）

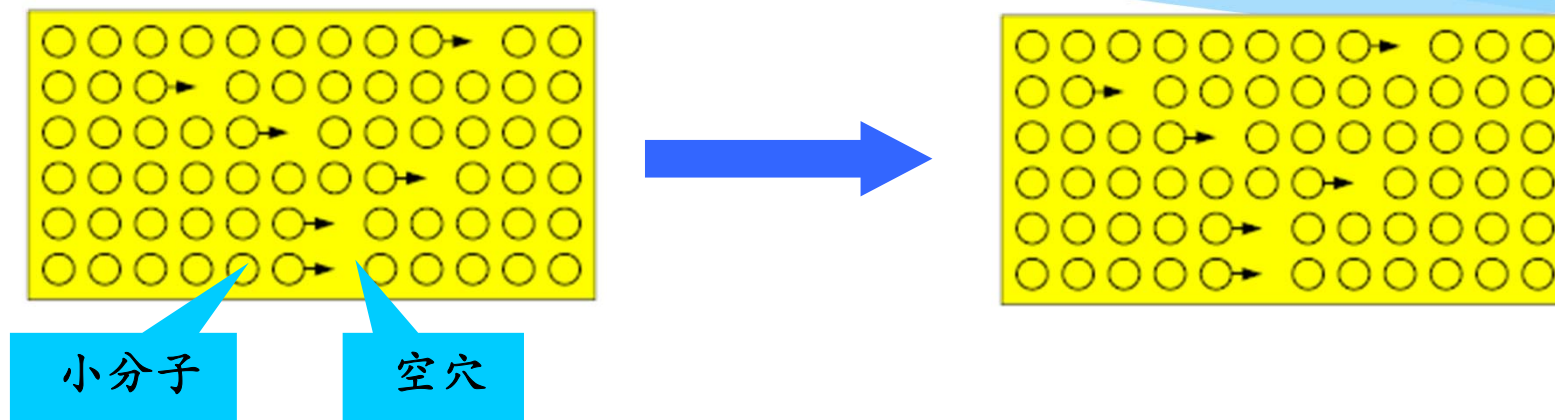
成型加工上限温度：聚合物的分解温度（ T_d ）。

粘流温度对于选择最佳加工条件是很重要的

1. 高分子的柔性

(1) 高分子的流动是通过链段的位移运动来完成的

一般小分子的流动，可用简单模型描述：

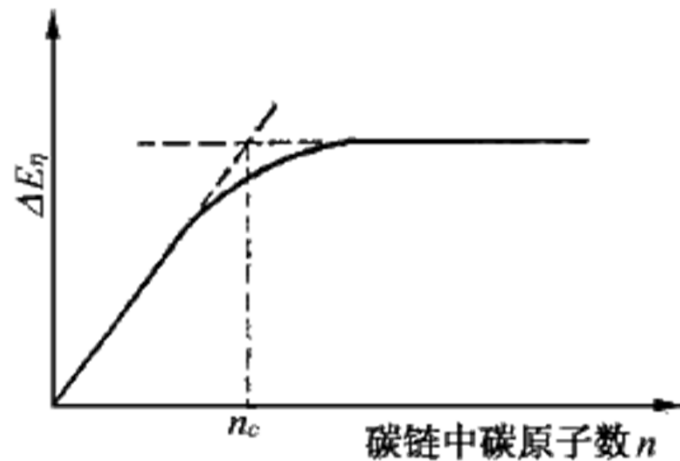


- * 低分子液体中存在许多与分子尺寸相当的空穴。当没有外力存在时，结果只是分子的扩散运动；外力存在使分子沿作用力方向跃迁的几率比其他方向大。

- * 当温度升高，分子热运动能量增加，液体中的空穴也随着增加和膨胀，使流动的阻力减小。液体的黏度与温度T之间关系用Arrhenius方程表示：

$$\eta = Ae^{\Delta E_{\eta} / RT}$$

- * ΔE_{η} 流动活化能，分子向孔穴跃迁时克服周围分子作用所需要的能量



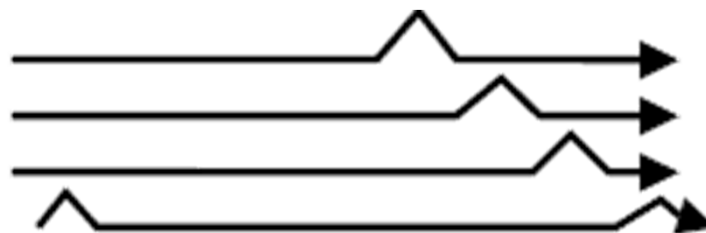
分子量增大E增大，每增加一个-CH₂-, E大约增加约**2.1 kJ/mol**。

当分子量足够大时，即聚合度达到临界值 n_c ，高聚物的粘流活化能达到一极限值，与分子量的大小无关。

产生相当于整个高分子尺寸的空穴是困难的：

理论推算的粘流活化能(1000个 $-\text{CH}_2-$ 的 $\Delta E_\eta = 2.1\text{MJ/mol}$)比 $-\text{C}-\text{C}-$ 键能(3.4kJ/mol)大

- * 实际测量烃类同系物的 ΔE_η ，当C原子数大于20-30时与分子量无关。测定不同分子量的高聚物的流动活化能也发现与分子量无关。
- * 因此推断，高分子流动不是简单的分子整体的迁移，而是以长度约为20到30个C原子链段作为运动单元，通过链段的相继跃迁来实现整个大分子的位移。



链段运动的条件

- a. 链段能否克服势垒运动;
- b. 是否存在链段运动所需的空穴。

柔性越好的高聚物: 链内旋转的位垒低, 链段越短, 只需要较小的自由体积(空穴)就可流动, 流动活化能也较低, 所以 T_f 较低, 在较低的温度下即可发生粘性流动易于成型加工

刚性越好的高聚物: 链段越大, 则需用的自由体积大, 也需要更大的流动活化能, 所以 T_f 较高, 难以成型加工

分子链愈柔顺, 粘流温度越低

分子链越刚性, 粘流温度越高

2. 高分子的极性

* 极性聚合物的粘流温度比非极性聚合物高

高分子的极性越大：分子间的相互作用也愈大，分子内旋转位垒增高，则聚合物需要在较高的温度下以提高分子运动的热能才能克服分子间的相互作用而产生粘性流动。。

例如：

①极性强的分子 T_f 高，如PAN，大分子之间极性力太强，以致 $T_f > T_d$ ，尚未流动已经分解，所以不能用熔融法纺丝。

②PVC也是 $T_f > T_d$ ，所以在加工成型中不得不依靠加入足够的稳定剂来提高 T_d ，又加入增塑剂来降低 T_f 。

3. 分子量

分子量越大，粘流温度越高

1. 分子量越大，形成的物理结点越多，内摩擦阻力越大。
2. 分子链越长，分子链本身的无规热运动阻碍整个分子向某个方向的定向流动。

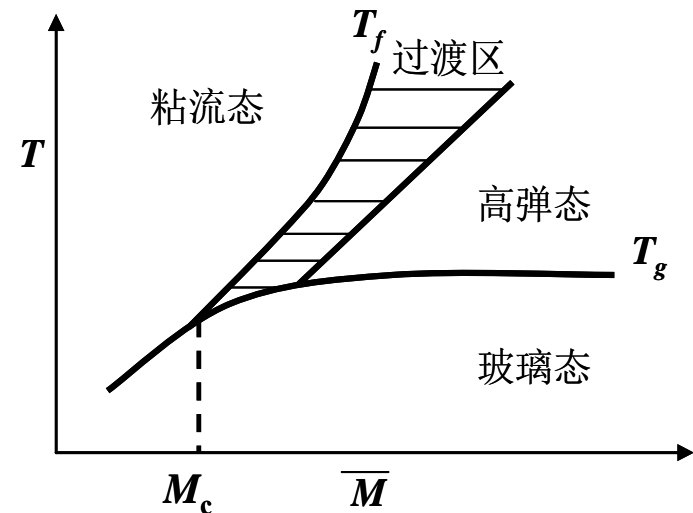
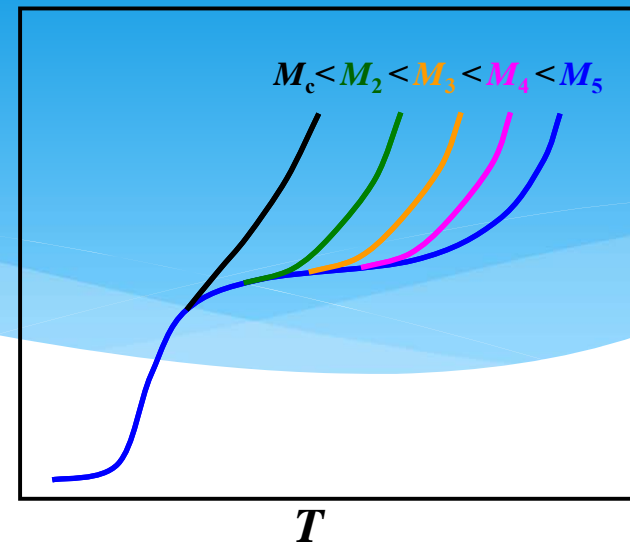
这对成型加工不利。在不影响制品基本性能要求的前提下适当降低分子量是必要的

对于分子量较大的结晶高聚物，其粘流温度可超过结晶熔融温度，结晶熔融后进入高弹态而无法加工，只有进一步升温才能达到粘流温度。

当分子量降低到整个分子链的尺寸与玻璃化转变温度所对应的链段尺寸相当时， T_f 值下降到与 T_g 值重合，此时高聚物不再出现高弹态。

随着分子量进一步增加，高聚物的粘流温度会超过其热分解温度 T_d

注意：非晶高聚物的 T_f 不是一个点，而是一个较宽的范围，这是由于分子量的分布的多分散性引起的。在此温度区域内，均易于流动，可进行成型加工。



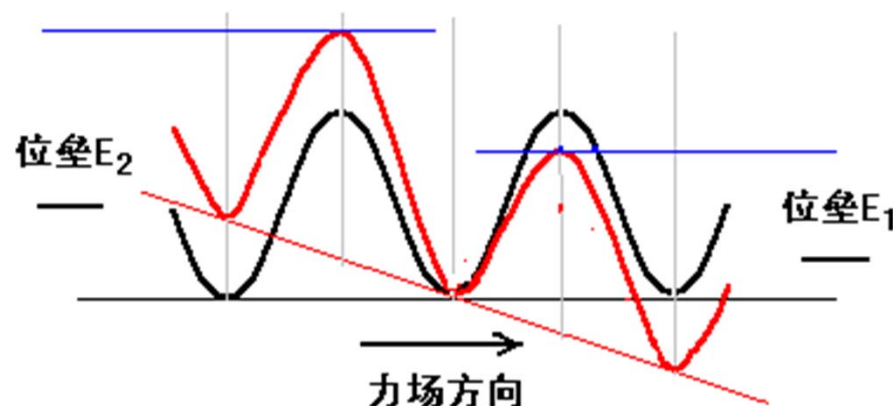
4. 外力大小和外力作用的时间

一定的外力作用，对分子的无规热运动产生“导向”效果，分子链段沿外力方向跃迁的机率提高，使分子链质心有效地发生位移。

增大外力有利于使力场方向的流动位垒降低，提高链段沿外力作用方向向前跃迁的几率，使分子链重心发生有效位移， T_f 降低。

延长外力作用时间， T_f 降低。

外力作用频率越大， T_f 越高。



高聚物的粘流温度是成型加工的下限温度，实际上为了提高高聚物的流动性和减少弹性形变，通常成型加工温度比粘流温度高几十度。

究竟选择高于流动温度以上多少才能进行加工？

- * ①由 T_f 以上粘流聚合物的流动行为决定。如果流动性能好，则加工可选择略高于 T_f 的温度即可，所施加的压力也可小一些，相反如果聚合物流动性能差，就需要温度适当提高一些，施加的压力也要大一些，以便改善聚合物的流动性能。
- * ②不同的加工方法要求的流动性的程度也不同，一般讲：注射要流动性好些，才能注满模腔各个位置；挤出可以流动性稍差些；吹型流动性可介于上二者之间。

例：近来发展起来的冷压成型，实际上是上面原则的应用；对较高 T_f 黏度较大的树脂，注射成型中常采用较高注射压力也是遵循这一原则

高聚物的分解温度是成型加工的上限温度。适宜的成型温度要根据经验反复实践才能确定，粘流温度 T_f 和分解温度 T_d 相距越远，越有利于成型加工。

$$T_f < \text{加工成型温度} < T_d \text{ (分解温度)}$$

三. 影响聚合物熔体黏度的因素

外界条件

- 剪切速率（应力）
- 温度
- 流体静压力

分子结构

- 分子量
- 分子量分布
- 链支化的影响
- 分子链的柔顺性

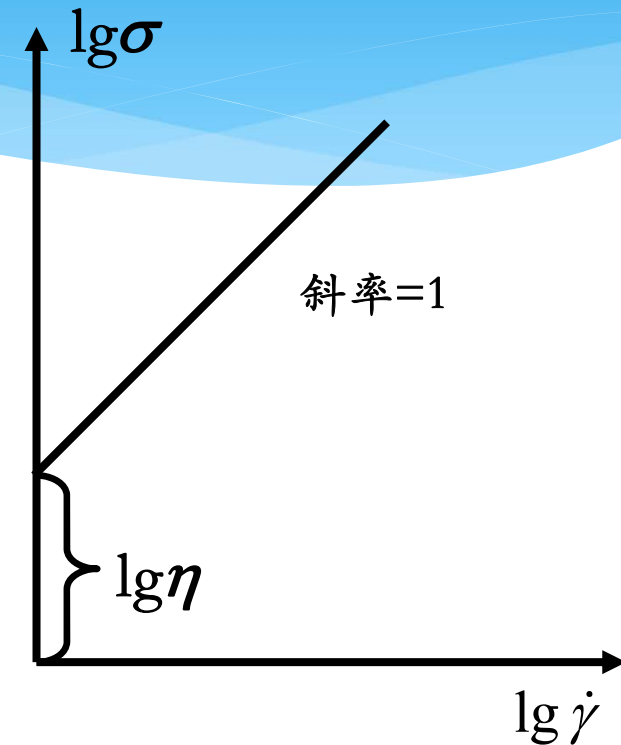
1. 剪切速率和剪切应力的影响

* (1) 牛顿流体的流动曲线

- * 通常将 $\sigma - \dot{\gamma}$ 关系改写成对数形式，并用双对数坐标来表示。
- * 对于牛顿流体，有：

$$\lg \sigma = \lg \eta + \lg \dot{\gamma}$$

- * 作 $\lg \sigma$ 对 $\lg \dot{\gamma}$ 图时，得到斜率为1的直线，截距为 $\lg \eta$ 。



牛顿流体的双对数流动曲线

(2)高聚物熔体的流动曲线

* 对于高聚物熔体，有： $\sigma = K\dot{\gamma}^n$

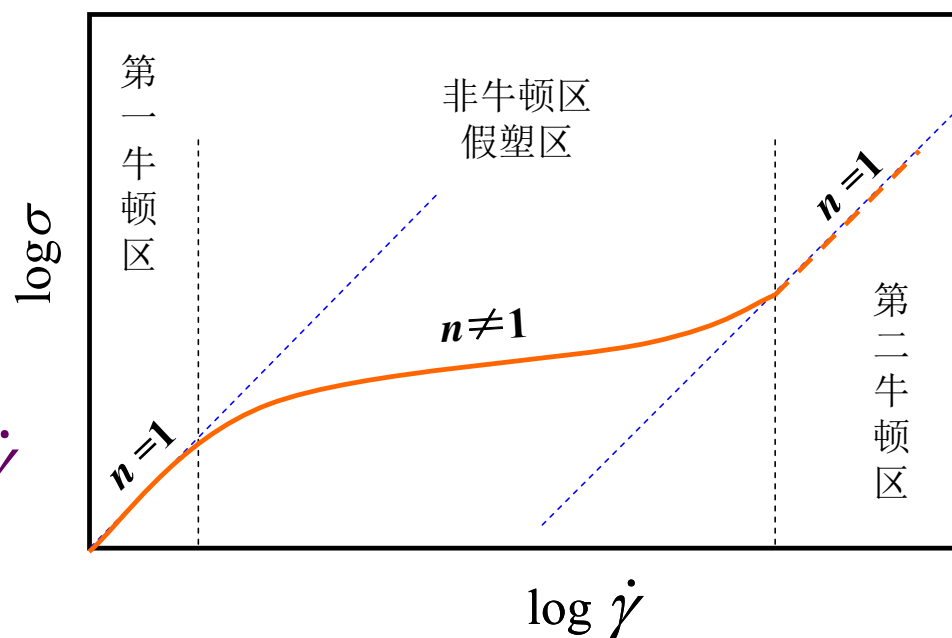
* 则： $\lg \sigma = \lg K + n \lg \dot{\gamma}$

* 又 $\sigma = \eta_a \dot{\gamma}$

* 则：

$$\lg \sigma = \lg \eta_a + \lg \dot{\gamma}$$

$$\lg \eta_a = \lg K + (n-1) \lg \dot{\gamma}$$



高聚物熔体（假塑性流体）双对数流动曲线

A. 第一牛顿区

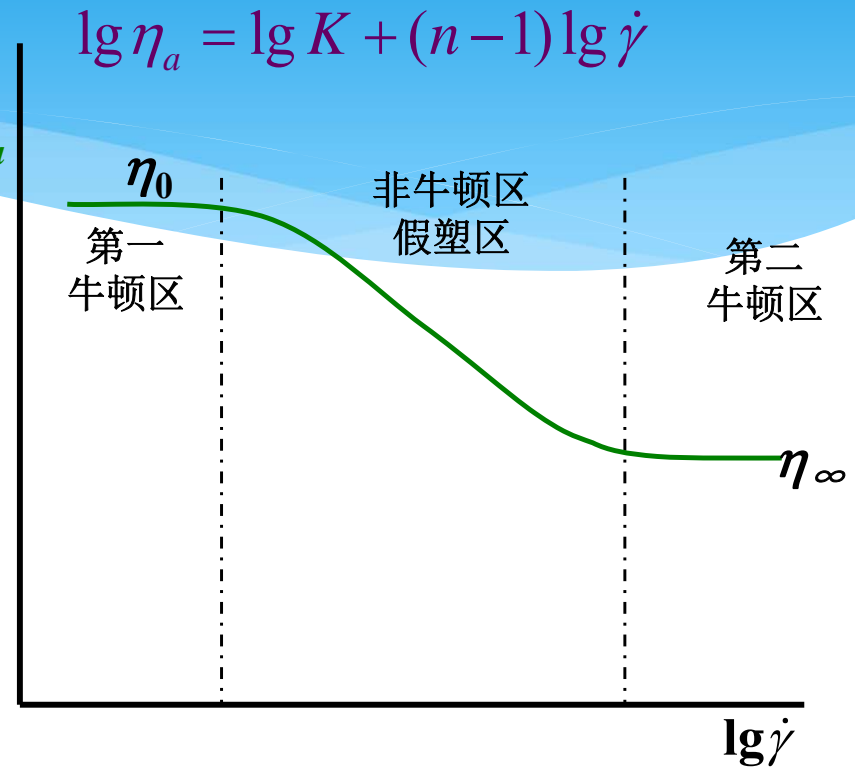
剪切速率很低，熔体黏度基本上不随剪切速率变化，呈现恒定的黏度 η_0

B. 假塑性区

在中间的剪切速率下，黏度随剪切速率增加而减小

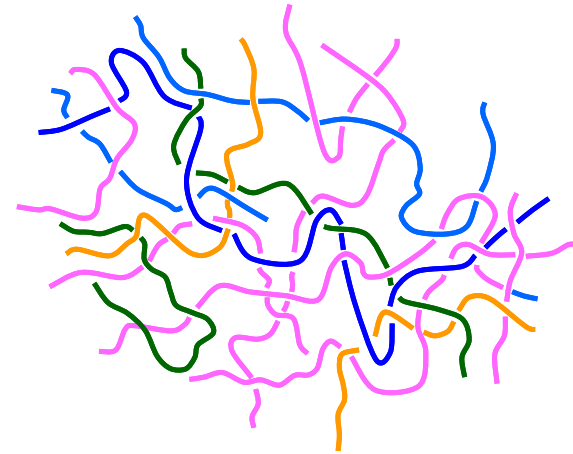
C. 第二牛顿区

在很高的剪切速率下，剪切速率和剪切应力又呈线性关系，熔体呈现恒定的黏度 η_∞ (无穷剪切黏度)

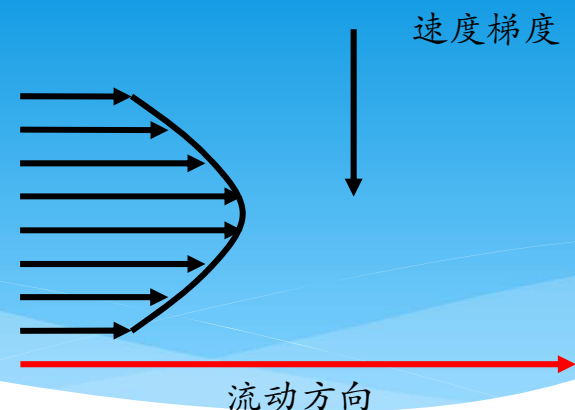


(3)高聚物熔体黏度随剪切速率变化规律的解释

当高聚物分子量超过某一临界值后，分子链间可能因相互缠结而形成链间物理交联点。这些物理交联点在分子热运动的作用下，处于不断的解体和重建的动态平衡中，使整个熔体具有瞬变的空间网状结构（或称拟网状结构），黏度正比于缠结点数目。



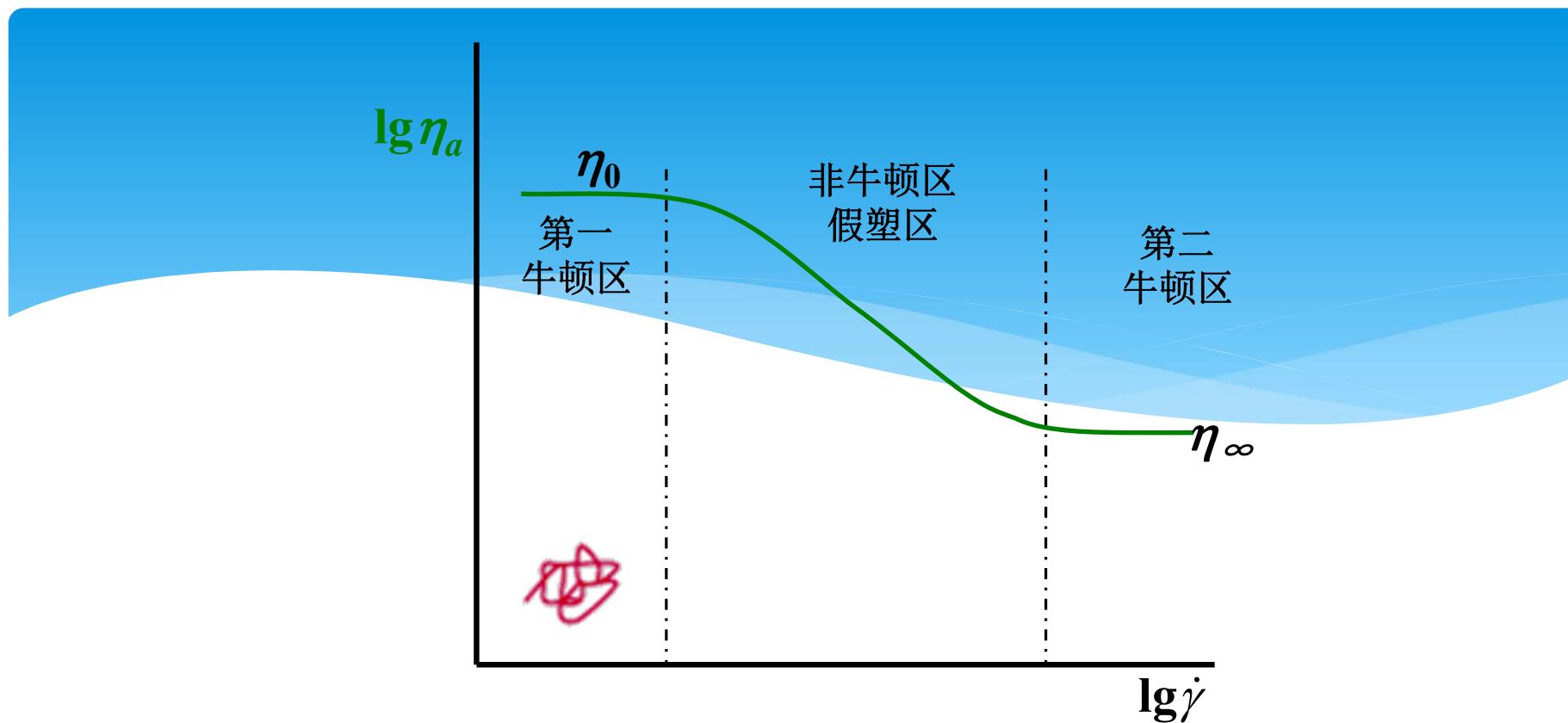
高分子熔体流动时各液层间总存在一定的速度梯度，一个细而长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层，各个部分以不同速度前进，这种情况显然不能持久



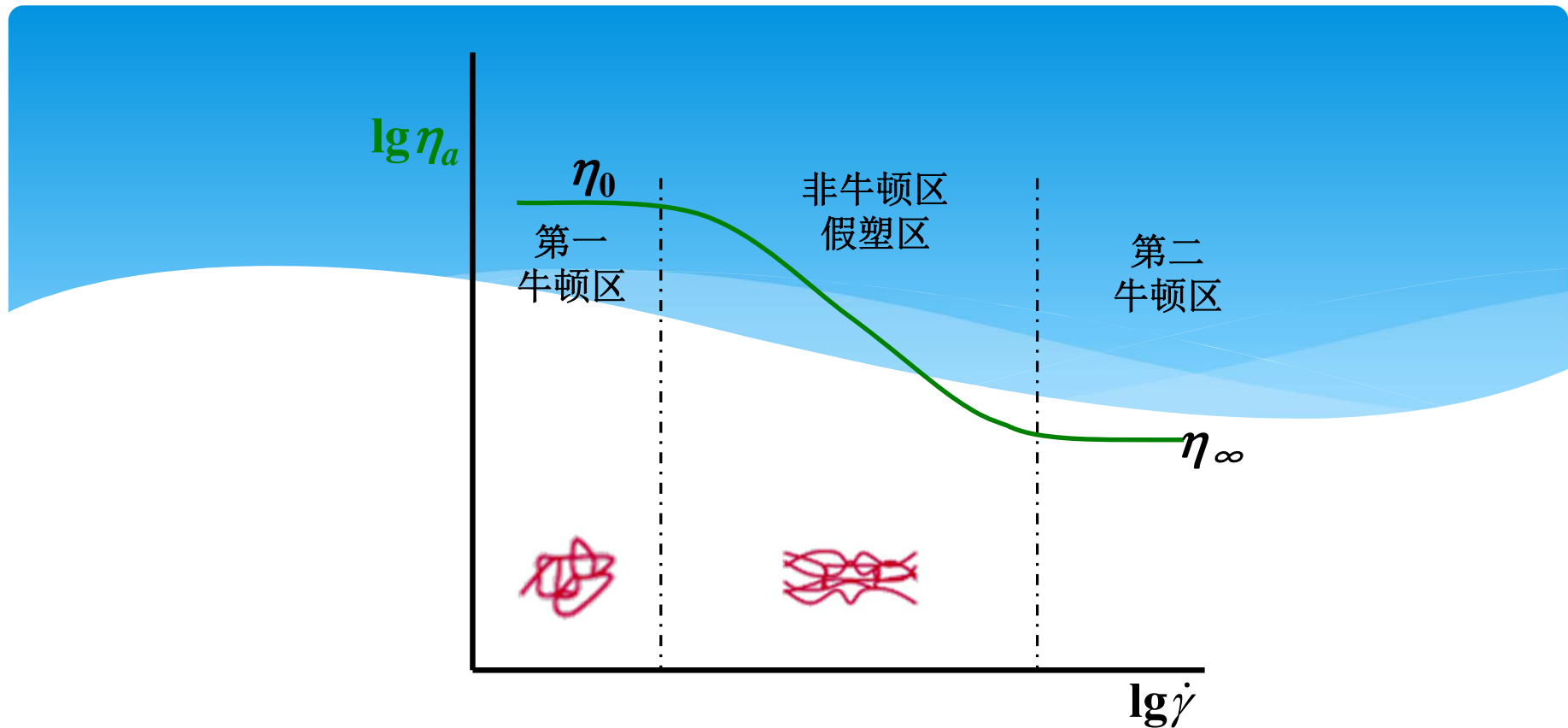
如同随流水一起流动的绳子一样，每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的流层，导致了大分子在流动方向上的取向，取向则导致了阻力减小，黏度降低。

剪切速率越大，速度梯度越大，高聚物分子越易取向，黏度就变小，因此 η 不是常数，而是与剪切速率有关

熔体流动过程中，链沿流动方向取向，黏度反比于取向度



低剪切速率区（第一牛顿区）：由于分子链的布朗运动，不能发生取向，高分子链的构象实际上没有发生变化，被剪切破坏的缠结来得及重建，拟网状结构密度不变，因而黏度保持不变，为最大值 η_0



中剪切速率区（假塑性区）：当剪切速率增加到一定值后，缠结点破坏速度大于重建速度，部分解缠结，使高分子链运动变得容易，并沿剪切方向取向，流体阻力减小，黏度下降，熔体或浓溶液出现假塑性

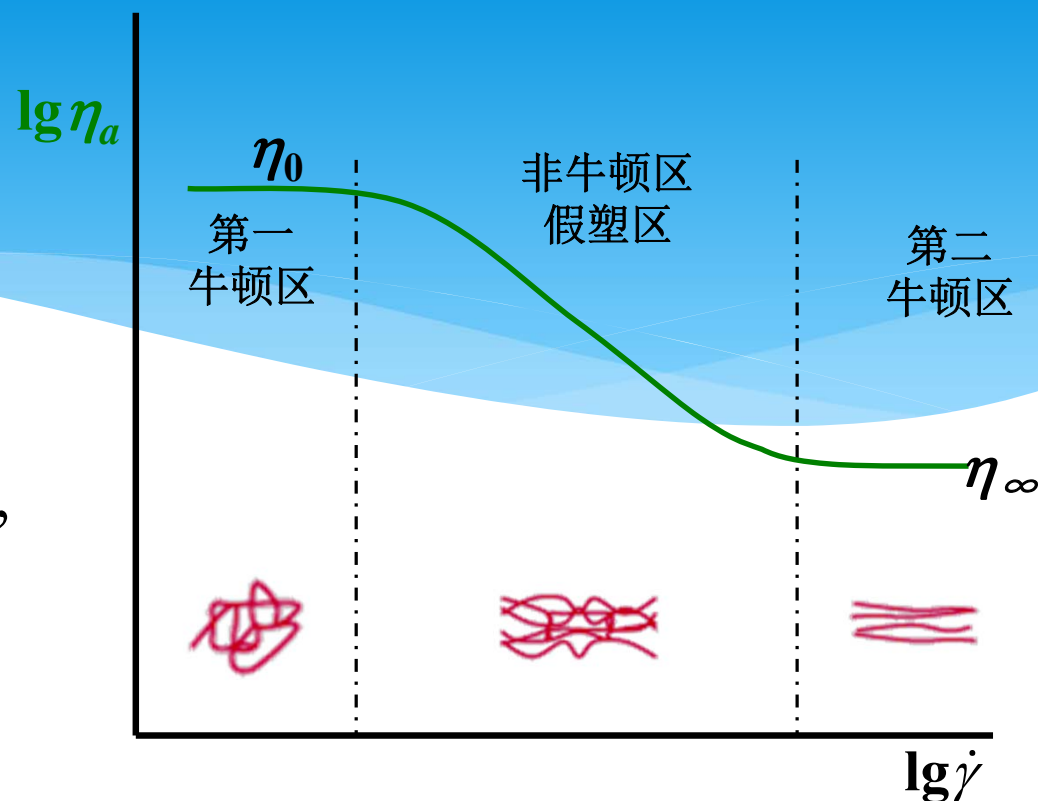
高剪切速率区 (第二牛顿区)

当剪切速率继续增加到缠结点完全破坏，链的取向达极限状态，黏度降低到最小值，并不再变化。

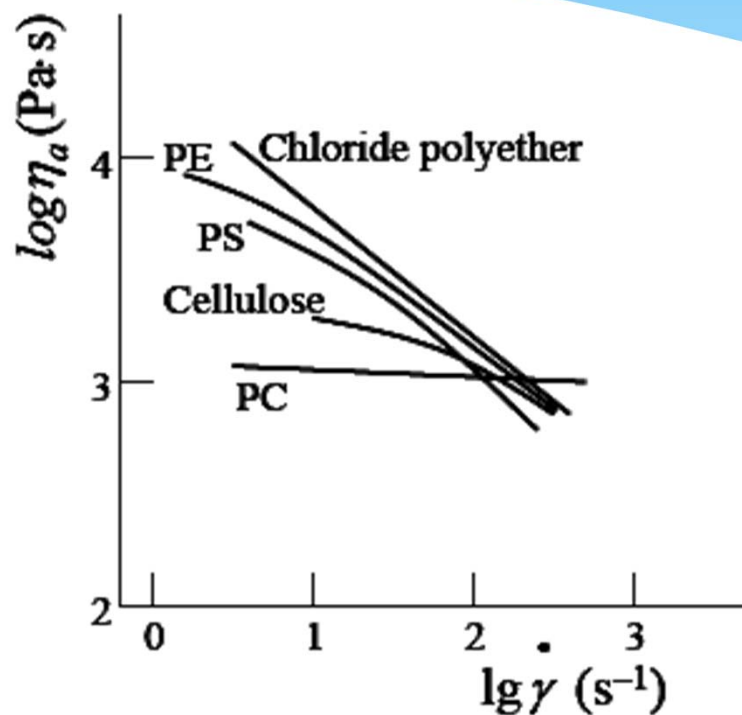
注意

高聚物熔体的流动曲线夸大了两个牛顿区。

事实上，高聚物熔体的第二牛顿区目前尚没观察到。



柔性链的表观黏度随剪切速率的增加明显地下降，而刚性链则下降不多

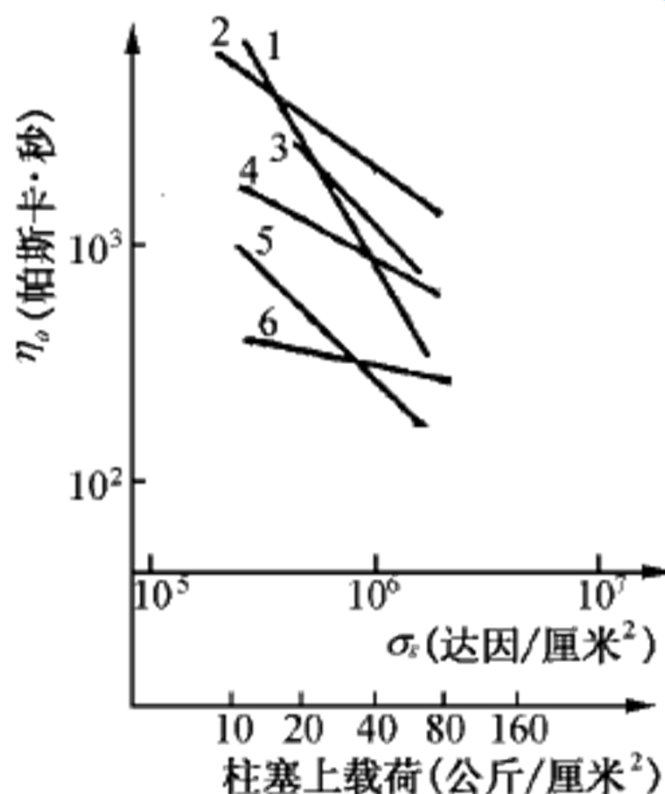


原因：柔性链分子容易通过链段运动而取向，而刚性高分子链段较长，取向较为困难，因而，随着剪切速率的增加，黏度变化很小。

注意：柔性链高分子比刚性高分子对剪切速率表现出更大的敏感性，对加工的意义。

柔性链的黏度对**剪切力**敏感，刚性链则不敏感，与剪切速率对黏度的影响相似。

增加剪切力使得分子链易于取向和解缠，从而使黏度降低。



1. 聚甲醛 (200°C)
2. 聚碳酸酯 (280°C)
3. 聚乙烯 (200°C)
4. 聚甲基丙烯酸甲酯 (200°C)
5. 醋酸纤维素 (180°C)
6. 尼龙 (280°C)

高聚物表观黏度与剪切力的关系

2. 温度

随着温度的升高，**熔体自由体积增加**，链段活动空间增大，活动能力增加，分子间的相互作用减弱，所以聚合物的熔体黏度降低，流动性增大。

在粘流温度以上，黏度与温度的关系符合**阿伦尼乌斯公式**：

$$\eta = Ae^{\Delta E_{\eta} / RT}$$

聚合物的粘流活化能越大，则黏度对温度越敏感

极性

刚性

Polymer	ΔE_{η} (kJ/mol)
Polysiloxane	16.7
LDPE	26.3-29.2
HDPE	48.8
PP	37.5-41.7
BR	19.6-33.3
NR	33.3-39.7
IR	50-62.5
PS	94.6-104.2
P α -MS	133.3
PA	63.9
PET	79.2
PC	108.3-125
PVC-U	147-168
PVC-P	210-315
PVAc	250
Cellulose	293.3

$$\longrightarrow \ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_{\eta}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

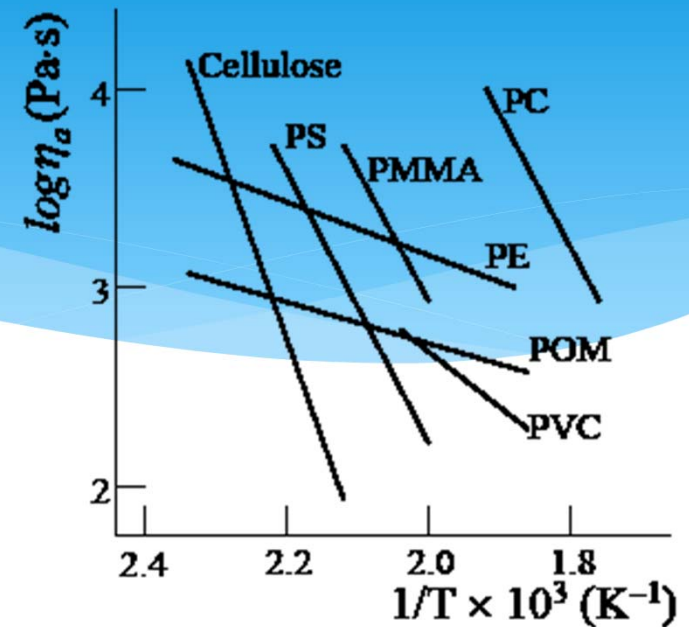
- ①各高聚物的曲线均成直线关系
- ②不同高聚物曲线的斜率不同，意味着不同高聚物对温度的不同敏感性

柔性链， ΔE_{η} 小，链段易活动，黏度对温度不敏感，对切变速率敏感。

如PE, POM，主要采取注射时加大柱塞压力或螺杆转速来增加剪切力，增加流动性。

刚性链， ΔE_{η} 大，链段不易活动，黏度对温度敏感。

如PS, PC, PMMA，常可通过升高温度来降低黏度，提高流动性，使之便于成型加工。



注意!

- * 当 $T < T_f$ 时，表观流动活化能不再是常数，而随温度的降低而急剧增大，**Arrhenius方程不再适用**。这是由于实现分子位移的链段协同跃迁，决定于链段的跃迁能力，以及跃迁链段周围是否有可以接纳它跃入的空位。
- * 对于大多数非晶高聚物， T_f 以下， $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 的温度范围内，由WLF方程计算黏度。

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

总结 $\eta \sim T$ 关系式

$T_f < T < T_d$ 用 Arrhenius 方程: $\eta = A \cdot e^{\Delta E / RT}$

$T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ 用 WLF 方程:

$$\log\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right] = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

$T_1 = T_g + 50^\circ\text{C}$ 用 WLF 方程:

$$\log\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_1)}\right] = -\frac{8.86(T - T_1)}{101.6 + (T - T_1)}$$

影响黏度的两个最重要因素：温度与剪切

温度 $\eta = Ae^{\Delta E/RT}$ 影响本质是运动能力

剪切 $\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1}$ 影响本质是链伸展

故 柔性分子链对剪切敏感

刚性分子链对温度敏感

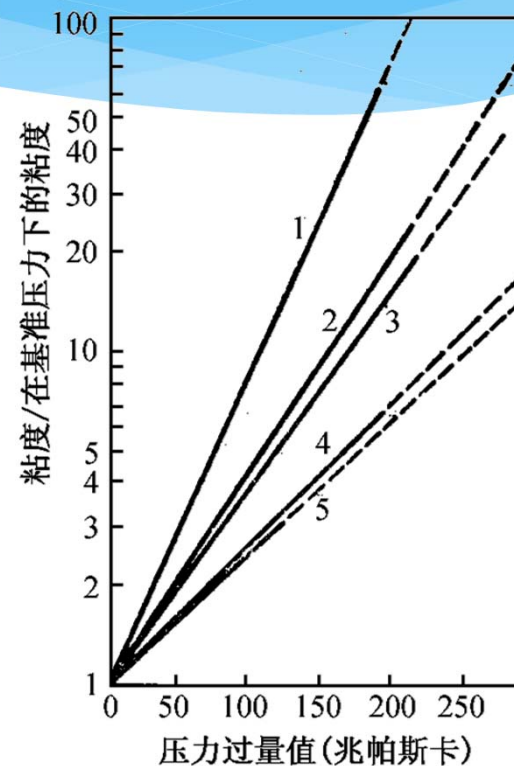
3. 压力的影响

熔体所受的静压力增大，体积收缩，自由体积减少，分子间作用力增大，流体黏度上升。

高聚物熔体由于分子链长，结构复杂，分子链堆砌密度较低，受到流体静压力作用时体积变化较大，剪切黏度的变化较纯分子液体更为剧烈。

剪切黏度对压力的敏感性可以用**黏度压力系数K**表示：

$$K = \frac{1}{\eta} \times \frac{d \ln \eta}{dP}$$



1: 丙烯酸类高聚物; 2: PP; 3: LDPE;
4: Nylon 66; 5: 缩醛类共聚物

2021/7/9

压力对黏度的影响在**第一牛顿区**最为强烈，K最大

压力对黏度的影响**随温度的升高而减小，随大分子链支化度的提高而增大**

$$P \uparrow = T \downarrow \Rightarrow \eta \uparrow$$

在成型加工中，有时为了提高效率而同时提高T和P，结果两种相反的作用对消，熔体黏度基本不变。

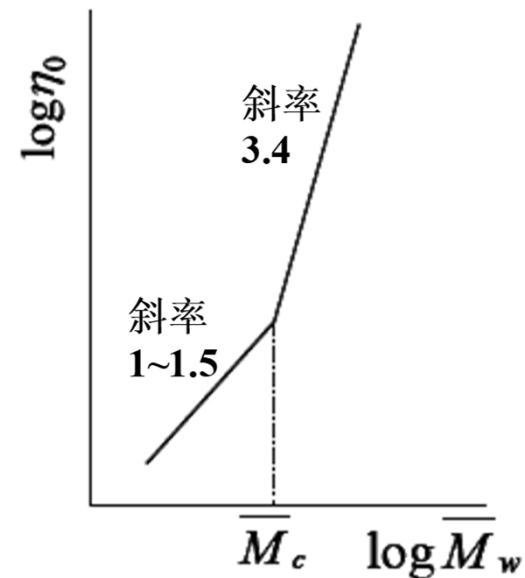
4.分子量

分子量大，分子链越长，链段数越多，链段协同朝一个方向运动的难度增加，分子间发生缠结作用的几率大，从而流动阻力增大，黏度增加。

线型高聚物零切黏度与分子量的关系：

$$\overline{M}_w < \overline{M}_c \quad \eta_0 = K_1 \overline{M}_w^{1 \sim 1.5}$$
$$\longrightarrow \lg \eta_0 = \lg K_1 + (1 \sim 1.5) \lg \overline{M}_w$$

$$\overline{M}_w > \overline{M}_c \quad \eta_0 = K_2 \overline{M}_w^{3.4}$$
$$\longrightarrow \lg \eta_0 = \lg K_2 + 3.4 \lg \overline{M}_w$$



K_1 、 K_2 以及 \overline{M}_w 的指数是经验常数。 \overline{M}_c 为临界缠结分子量

高切变速率下的黏度与分子量关系不能用上式描述。如果已知 M_c 和相对应的零切黏度 η_{0c} 值，则可由下式估算重均分子量为 M_w 时的零切黏度值：

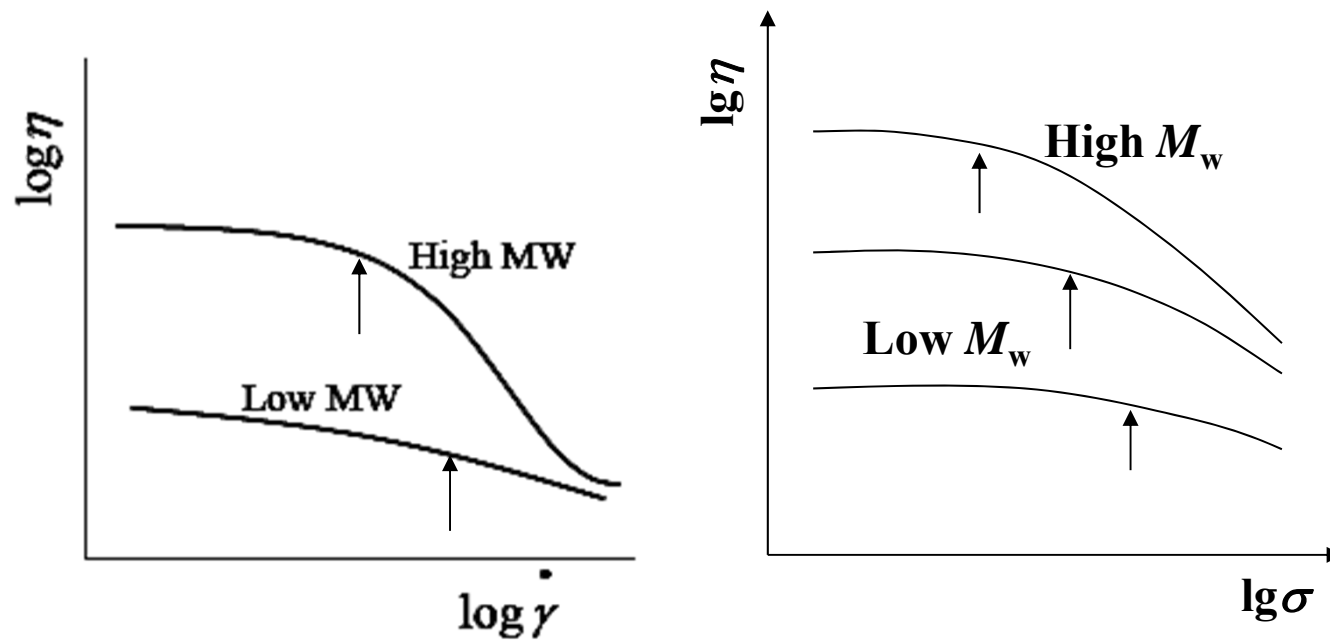
$$\overline{M}_w < \overline{M}_c \quad \lg \eta_0 = \lg \eta_{0c} + \lg \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_c}$$

$$\overline{M}_w > \overline{M}_c \quad \lg \eta_0 = \lg \eta_{0c} + 3.4 \lg \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_c}$$

M_c 为高分子链出现“缠结”时最低的分子量，反映了随分子量提高，大分子链间的缠结和相互作用增强，黏度急剧上升。

M_c 的大小与分子结构有关，通常随着链的刚性增加，缠结的倾向减少，临界缠结分子量提高。

分子量大小不同，对剪切速率的敏感性也不同，**分子量越大，对剪切速率越敏感，剪切引起的黏度降低也越大**。从第一牛顿区进入假塑性区也愈早，即在更低的剪切速率下便发生黏度随剪切速率的减小。



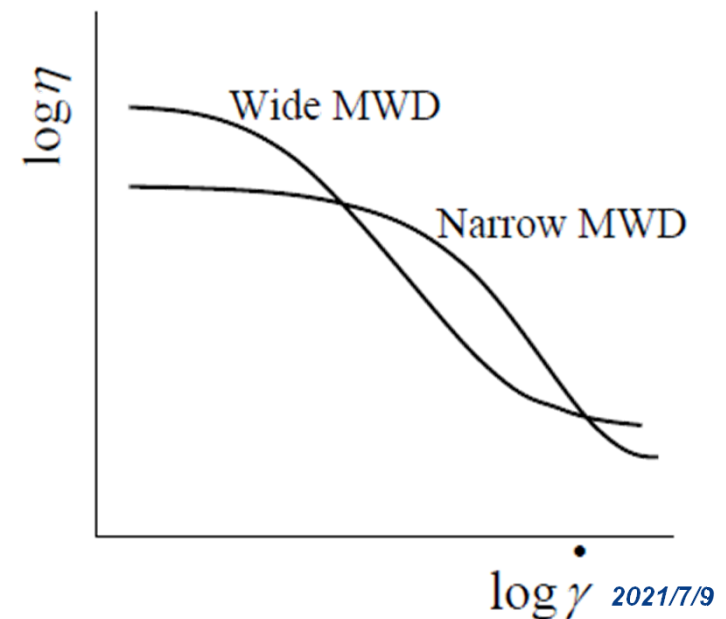
分子量对高聚物熔体黏度的影响

5.分子量分布

分子量分布较窄或单分散的高聚物，熔体的剪切黏度主要由**重均**分子量决定。

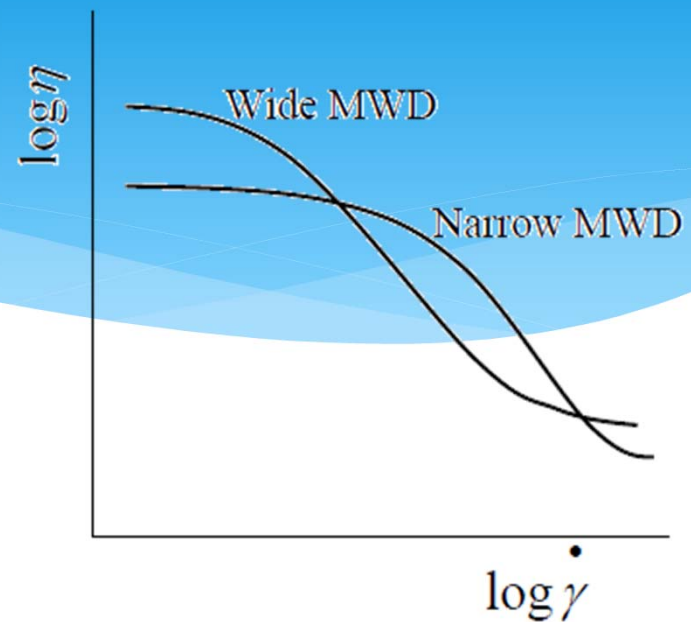
分子量分布较宽的高聚物，其熔体黏度却可能更多地受到其中高分子量部分的影响，而与重均分子量没有严格的关系。

窄分布：特长分子少，受剪切作用而解缠结的变化不明显，第一牛顿区宽，出现“剪切变稀”的剪切速率值较高，其黏度值在高切变速率区比宽分布高聚物还高。



宽分布：存在较多特长链和特短链。
特长链由于缠结作用对黏度贡献大：
* 低剪切速率时，可形成的缠结较多，零切黏度较高。

高剪切速率时，缠结容易被剪切速率破坏，出现“剪切变稀”的剪切速率值较低，很快进入假塑性区。



在宽分布高聚物加工中，小分子部分充当增塑剂，高聚物柔软，易吃料；但分布过宽，会给加工带来麻烦：如粘辊，溢料等，也会降低机械强度。因此，要适当控制分子量分布

橡胶——分子量分布宜宽些，高分子量部分维持强度，低分子量部分作为增塑剂，易于成型

塑料——分子量分布不宜太宽，因为塑料的平均分子量不大，分子量分布窄反而有利于加工条件控制

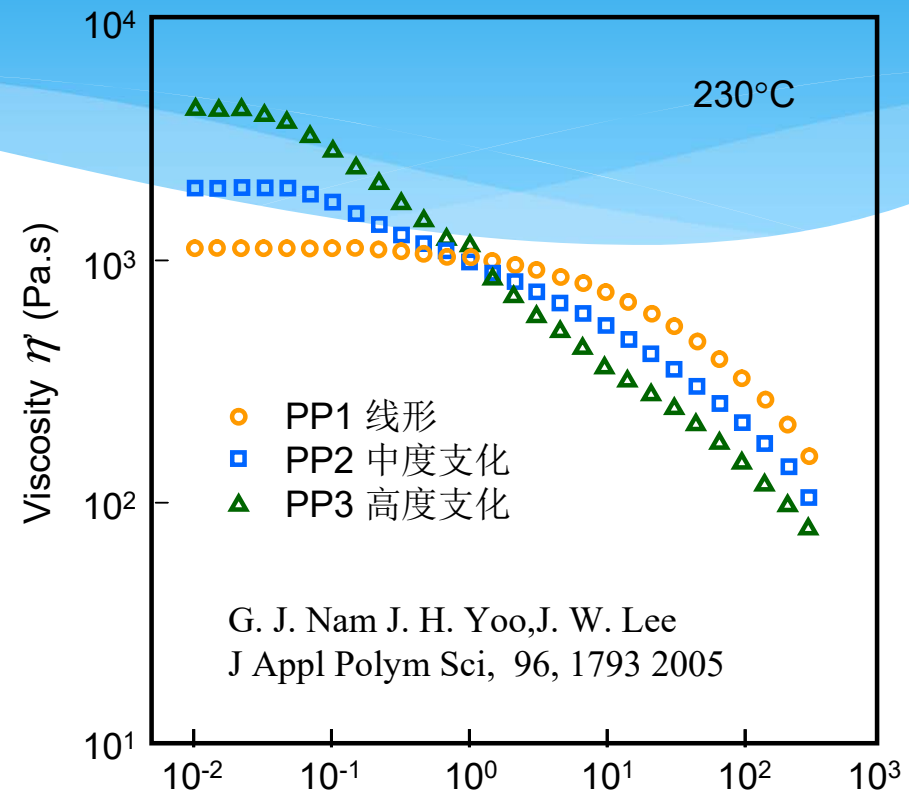
如PC，若MWD宽，则低分子量部分会使应力开裂严重；如果聚合后处理用丙酮把低分子量部分和单体杂质抽提出来，会减轻制品应力开裂。目前防止塑料制品应力开裂的一个重要途径就是减少低分子量级分，提高分子量。

纤维——分子量分布窄为好

6. 其它结构的影响

支化高聚物的黏度比线型高聚物更易受切变速率的影响：**随切变速率的增大，支化高聚物更容易发生剪切变稀现象**

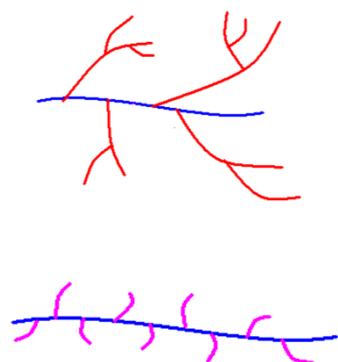
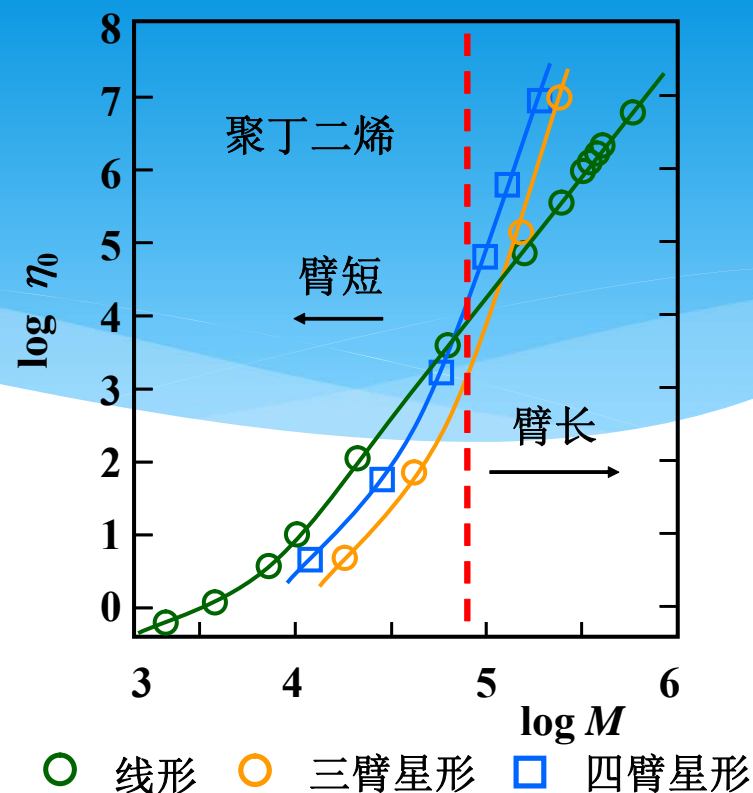
在高切变速率下，支化高聚物的黏度几乎都比相同分子量的线型高聚物低。



支化对聚丙烯剪切敏感性的影响

短支链表现出增塑作用：随支化点和支链长度的增加，黏度下降， η_0 比同分子量的线型高聚物略低。

长支链相互缠结，在低切变速率下黏度高于相同分子量线型高聚物。



长支链 \longrightarrow 缠结点 \uparrow \longrightarrow 黏度 \uparrow

短支链 \longrightarrow 缠结点 \downarrow \longrightarrow 自由体积 \uparrow \longrightarrow 黏度 \downarrow

7. 其它结构的影响

链刚性、分子间作用力对流动性的影响类似于对玻璃化转变温度的影响规律

链柔性好、分子链间相互作用力小的高聚物，分子链易于运动，通常有较小的熔体黏度，而链刚性大、分子链间作用力大的高聚物熔体的黏度一般较高。



* **分子的极性、氢键和离子键**等引起的分子间作用力对高聚物的熔融黏度也有很大的影响。如**聚氯乙烯和聚丙烯腈等极性高聚物**，分子间作用力很强，因而熔融黏度也较高。

* **氢键**能使尼龙、聚乙烯醇、聚丙烯酸等高聚物的黏度增加。

* **离子键**能把分子链互相连结在一起，犹如发生交联，因而离聚物的离子键能使黏度大幅度升高。

* **共聚**破坏链的规整性，使分子流动性提高。如**醋酸乙烯与氯乙烯共聚**，改进**聚氯乙烯流动性**，较低温度下加工，防止热分解。

8. 浓溶液浓度的影响

当分子量高于临界分子量时有

$$\eta_0 = K' c^{n'} \quad n' \sim 5$$

考虑分子量影响，有

$$\eta_0 = K'' \overline{M}_w^{3.4} c^5$$

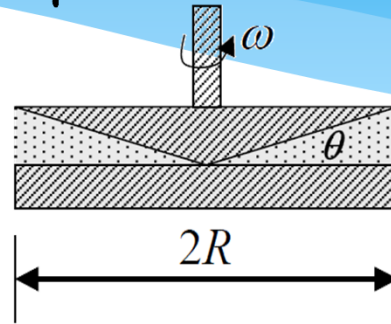
四. 聚合物熔体黏度的测定

熔体黏度测定方法的比较

仪 器		切变速率范围 (s^{-1})	粘度范围 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
落球粘度计		$<10^{-2}$	$10^{-3}\sim 10^3$
毛细管粘度计		$10^{-1}\sim 10^6$	$10^{-1}\sim 10^7$
旋转粘度计	锥板式	$10^{-3}\sim 10^1$	$10^2\sim 10^{11}$
	平行板式	$10^{-3}\sim 10^1$	$10^3\sim 10^8$
	圆筒式	$10^{-3}\sim 10^1$	$10^{-1}\sim 10^{11}$

1. 锥板式转动黏度计

用于在较低切变速率下



切变速率

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\theta}$$

角速度

锥板夹角

熔体粘度

切应力

$$\sigma_{\tau} = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

转矩

锥板半径

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

2. 毛细管流变仪（用途最广泛）

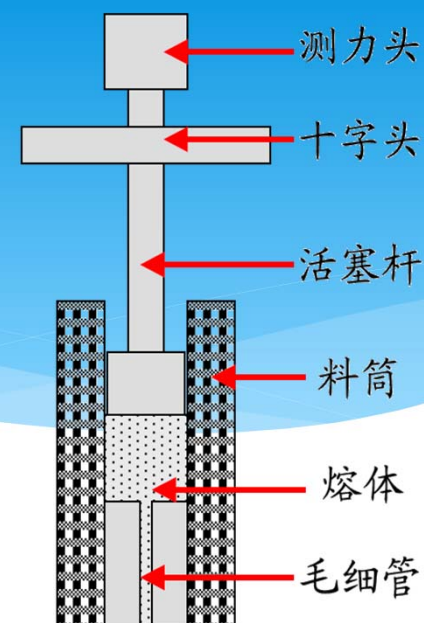
大部分高分子材料的成型都包括熔体在压力下被挤出的过程，用毛细管流变可得到十分接近加工条件的流变学物理量。

测 σ 与 $\dot{\gamma}$ 之间的关系(即熔体流动曲线)，还可根据挤出物外形和直径，或改变毛细管的长径比观察熔体弹性和不稳定流动现象。

优点：结构简单，调节容易，能通过出口膨胀来考虑熔体弹性

缺点：剪切速率高，不稳定，需做一系列**校正**

- * 活塞杆在十字头的带动下以恒速 v 下移，挤压高聚物熔体从半径为 R 长度为 L 的毛细管流出，用测力头将挤出熔体的力 P 转成电讯号在记录仪上显示，由 v 可求出毛细管内流量 Q ，从 $v \sim P$ 的测定，可求得 σ 与 $\dot{\gamma}$ 之间的关系。



$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8QL} \quad \sigma_w = \frac{R\Delta P}{2L} \quad \dot{\gamma}_w = \Delta P R / 2\eta L$$

不适合在较低切变速率下，低黏度试样的熔体流变性测定，因为熔体的自重流出，使剪切应力的测定偏低。

- * 由于高聚物具有粘弹性， ΔP 并不是完全用来推动毛细管中流体的流动，有一部分能量消耗在粘性摩擦损耗和弹性变形，这两项能量损失使作用在毛细管壁处的实际剪切应力减小，它等价于毛细管的延长。

- * 可用假想的一段长度为 L' 的毛细管加到实际的毛细管长度 L 上，则入口校正后的真实剪切应力为：

$$\sigma_{w\text{校正}} = \frac{\Delta P \cdot R}{2(L + L')} = \frac{\Delta P}{2(\frac{L}{R} + \frac{L'}{R})} = \frac{\Delta P}{2(\frac{L}{R} + B)}$$

- * 在给定的剪切应力下（剪切速率下），测定一系列不同长径比(L/R)的毛细管的 ΔP ，用 ΔP 对 L/R 作图，它在 L/R 轴上的截距就是 B 。若毛细管的 $L/R > 40$ ，无需此项校正。

* 对于牛顿流体: $\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$ 其中, Q为体积流量。

* 因为聚合物熔体是非牛顿流体, 因此还必须对剪切速率进行非牛顿校正:

$$\dot{\gamma}_{w\text{校正}} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3}$$

* n即为非牛顿指数 $n = \frac{d \lg \sigma'}{d \lg \dot{\gamma}'}$

* 应用改正后的切变速率可以定义一个真实黏度: $\eta_R = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$

* 对于假塑性非牛顿流体, $\eta_R < \eta_a$

$$\eta_a = \frac{\sigma_w}{\dot{\gamma}_{w\text{校正}}} = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{2LQ} \cdot \left(\frac{n}{3n+1} \right)$$

3. 熔融指数 (MI-Melt Index)

在一定温度下，熔融状态的高聚物在一定负荷下，10 min内从规定直径和长度的标准毛细管中流出的重量。

加工上的一个重要指标，在工业上常采用它来表示熔体黏度的相对值：熔融指数越大，则体系黏度越小，流动性越好。

熔融指数的单位为克。没有明确的物理意义，但可作为流动性好坏的指标

分子量与熔融指数的关系 $\log(MI) = A - B \log M$

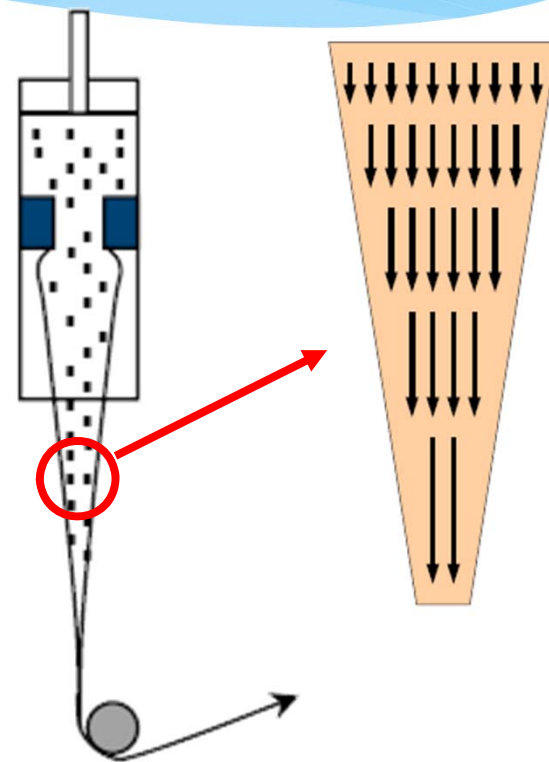
注意：只有在结构相似的情况下，才可以对同一高聚物的不同试样作分子量大小的相对比较，因为支化度、支链长短等也对有影响。

* 注意事项:

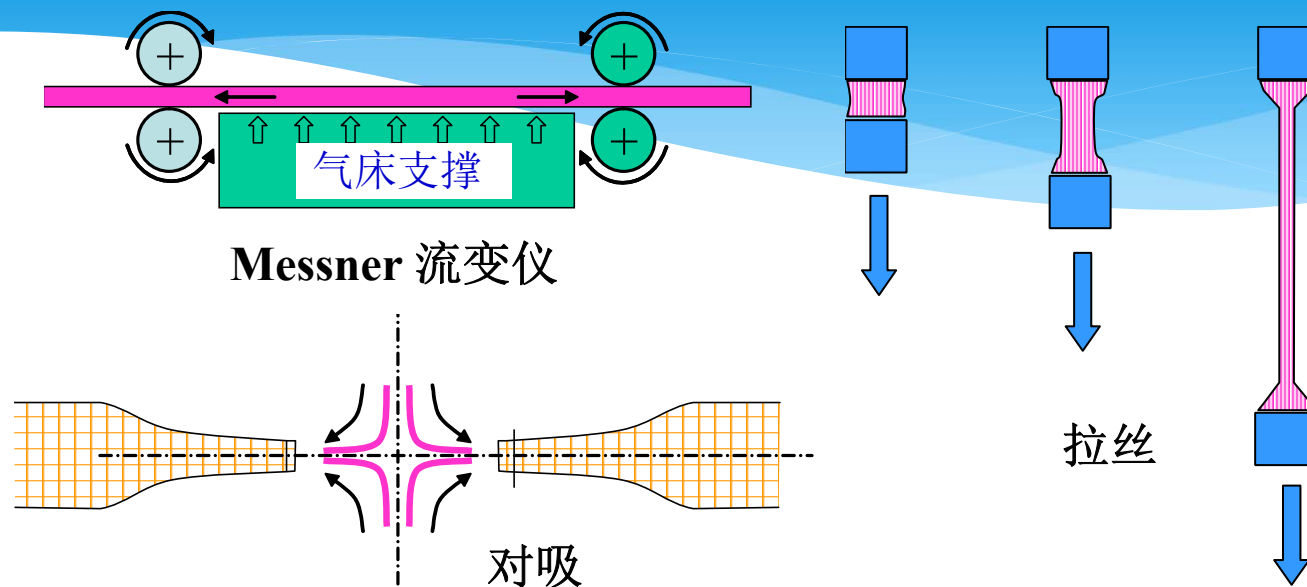
- * (1) 熔体粘稠的聚合物一般属于非牛顿流体(假塑体), η 不是常数。只有在低的剪切速率下才比较接近牛顿流体, 因此从熔融指数仪中得到的流动性能数据, 是在低的剪切速率的情况下获得的, 而实际成型加工过程往往是在较高的切变速率下进行的。所以实际加工中, 还要研究熔体黏度时温度和切变应力的依赖关系。
- * (2) 由于结构不同的聚合物在测定时选择的温度和压力各不相同, 所以黏度与分子量的关系也不一样, 只能在同种结构聚合物之间进行分子量的相对比较, 而不能在结构不同的聚合物之间进行比较。

五. 聚合物熔体的拉伸流动

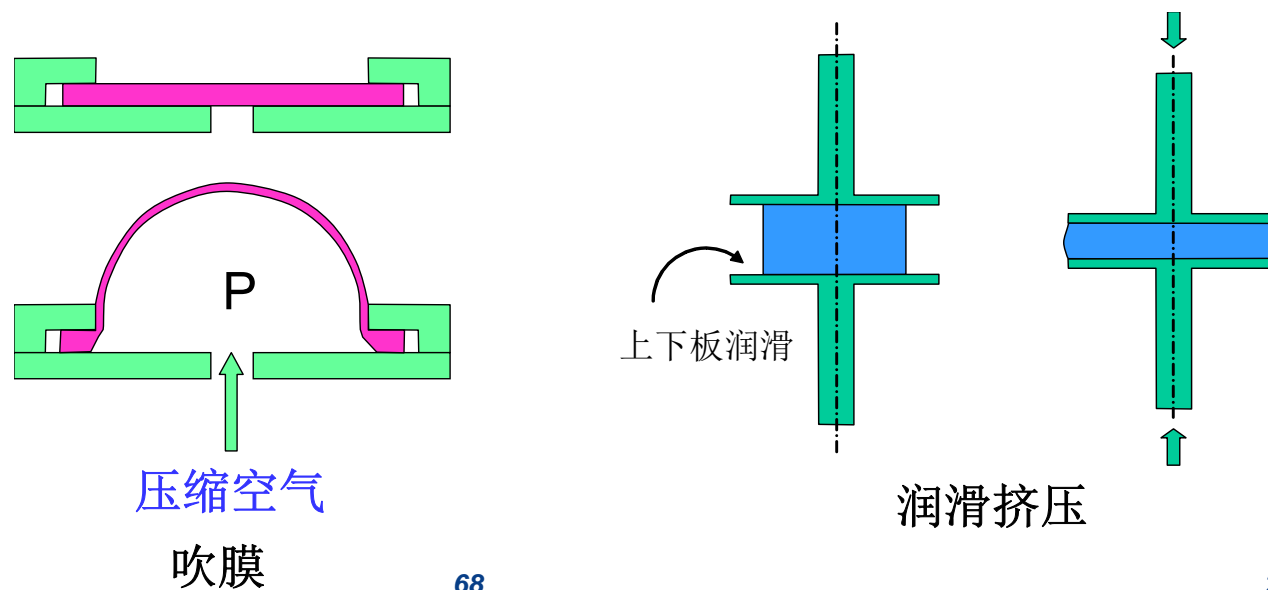
当高聚物加工中伴有流体的**流线收敛**时，熔体受到拉伸应力作用而引起拉伸流动，在平行于流动方向上产生纵向的速度梯度场。



单向拉伸流



双向拉伸流

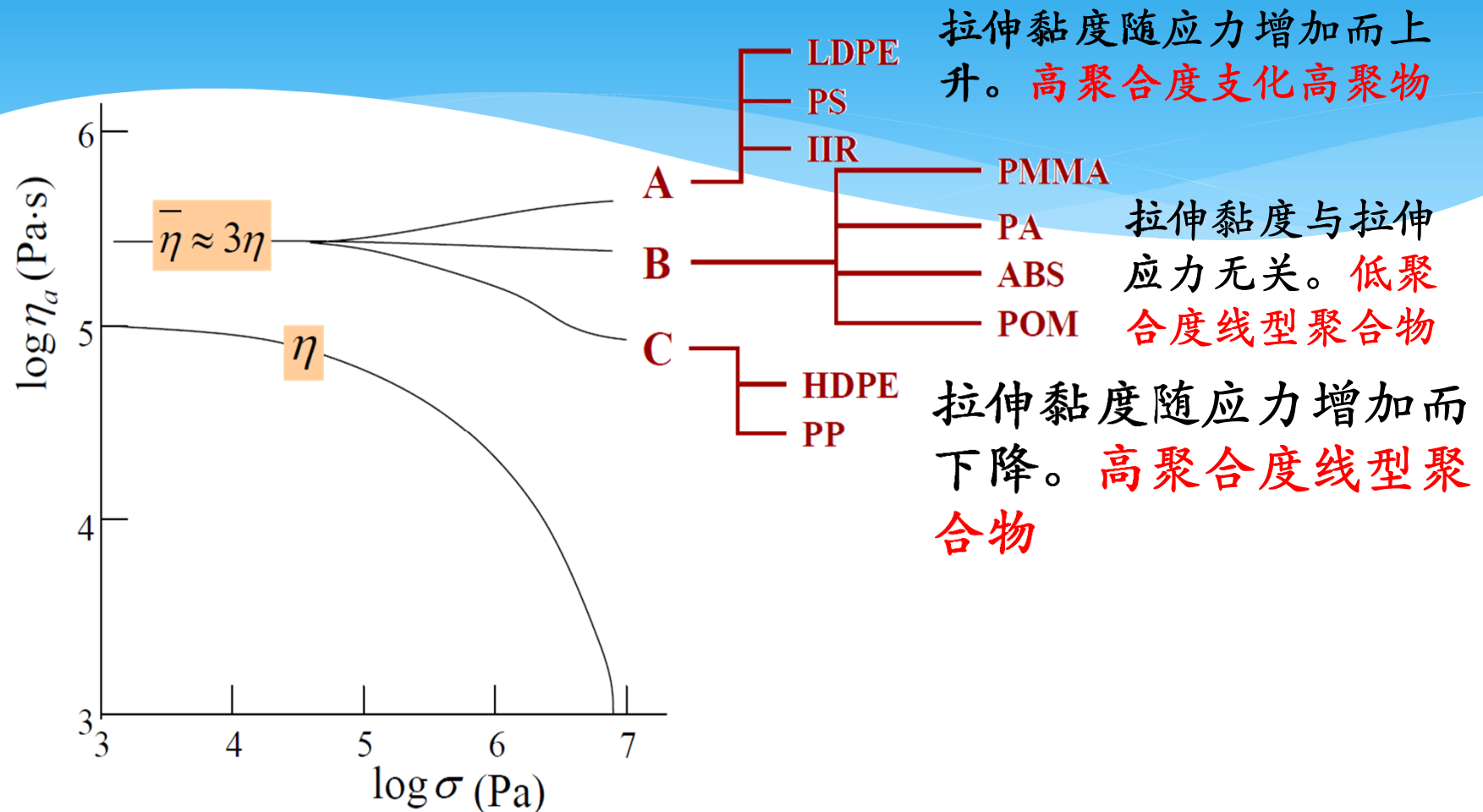


拉伸黏度 η_t

拉伸流动的拉伸应力与拉伸应变速率的比值 $\eta_t = \sigma / \dot{\varepsilon}$

- * 对于牛顿流体,
- * $\eta_t = 3\eta_0$ (单轴拉伸)
- * $\eta_t = 6\eta_0$ (双轴拉伸)
- * 高聚物熔体在高切变速率下剪切黏度大幅度下降, 而拉伸黏度随拉伸应变速率变化不很大, 因而高聚物熔体的拉伸黏度通常比剪切黏度要大得多, 甚至可大两个数量级

* 拉伸黏度随拉伸应力或拉伸速度的变化有三种类型：

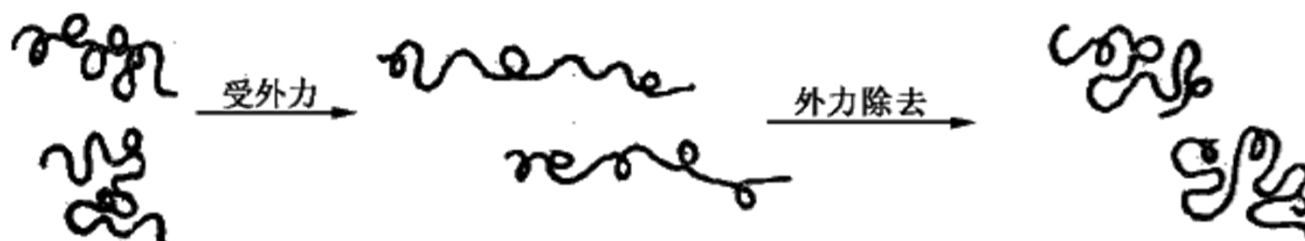


高聚物拉伸黏度与拉伸应力的关系
及与切黏度对切应力关系的对比

六. 聚合物熔体的弹性现象

区别于低分子液体的重要特征之一

- * 高分子流体是弹性液体：切应力作用下，不但具有粘性行为（不可逆形变），而且表现出弹性行为（可逆形变）
- * 高分子熔体的流动是各链段运动的总结果，在外力作用下，高分子链顺流动方向取向，使体系熵减少，外力消失后，链要重新蜷曲起来，因而整个形变要恢复一部分。



弹性表现最为明显：分子量大、外力作用时间短（或作用速度快）、温度在熔点或粘流温度以上不多时

弹性形变的发展和回复都是松弛过程：

- **柔顺性越好，回复越快**
- **温度越高，回复越快**

在成型加工中须予以充分重视，否则就不可能得到合格产品

1. 剪切流动的法向应力效应

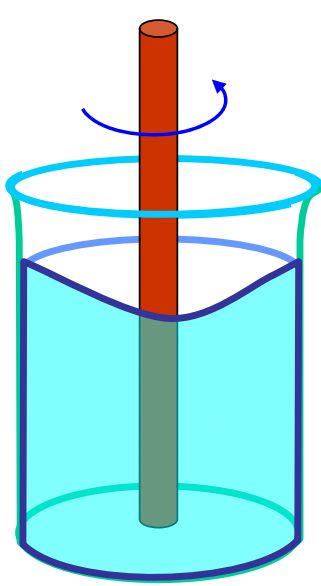
高聚物熔体弹性的主要表现

当高聚物熔体受到剪切力作用时，在流动方向上被拉伸，而链的热力学运动又使其回复卷曲，使得在与剪切力垂直方向上产生法向应力。

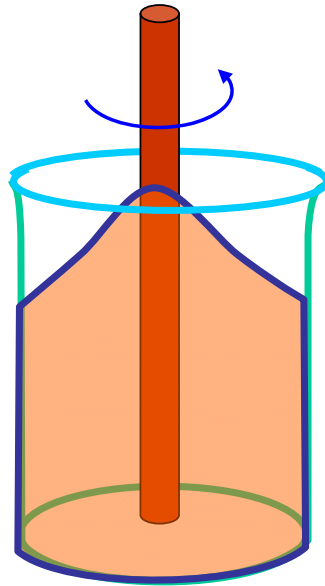
熔体弹性主要表现：

- 韦森堡效应
- 挤出物胀大效应
- 不稳定流动现象

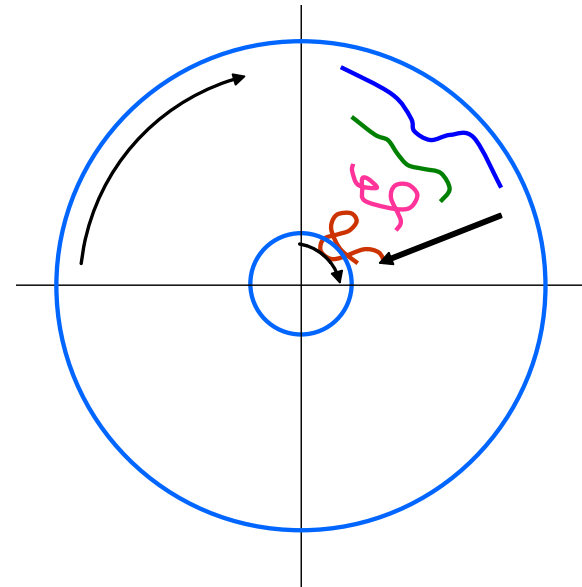
2. 韦森堡效应（爬杆效应）



小分子液体



高分子液体

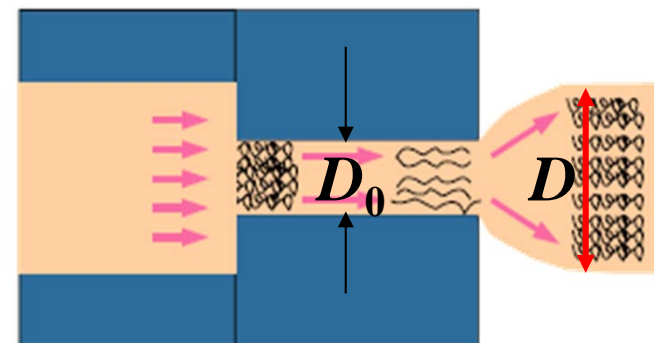


3 挤出物胀大（离模膨胀、出口膨胀、巴拉斯(Barus效应)

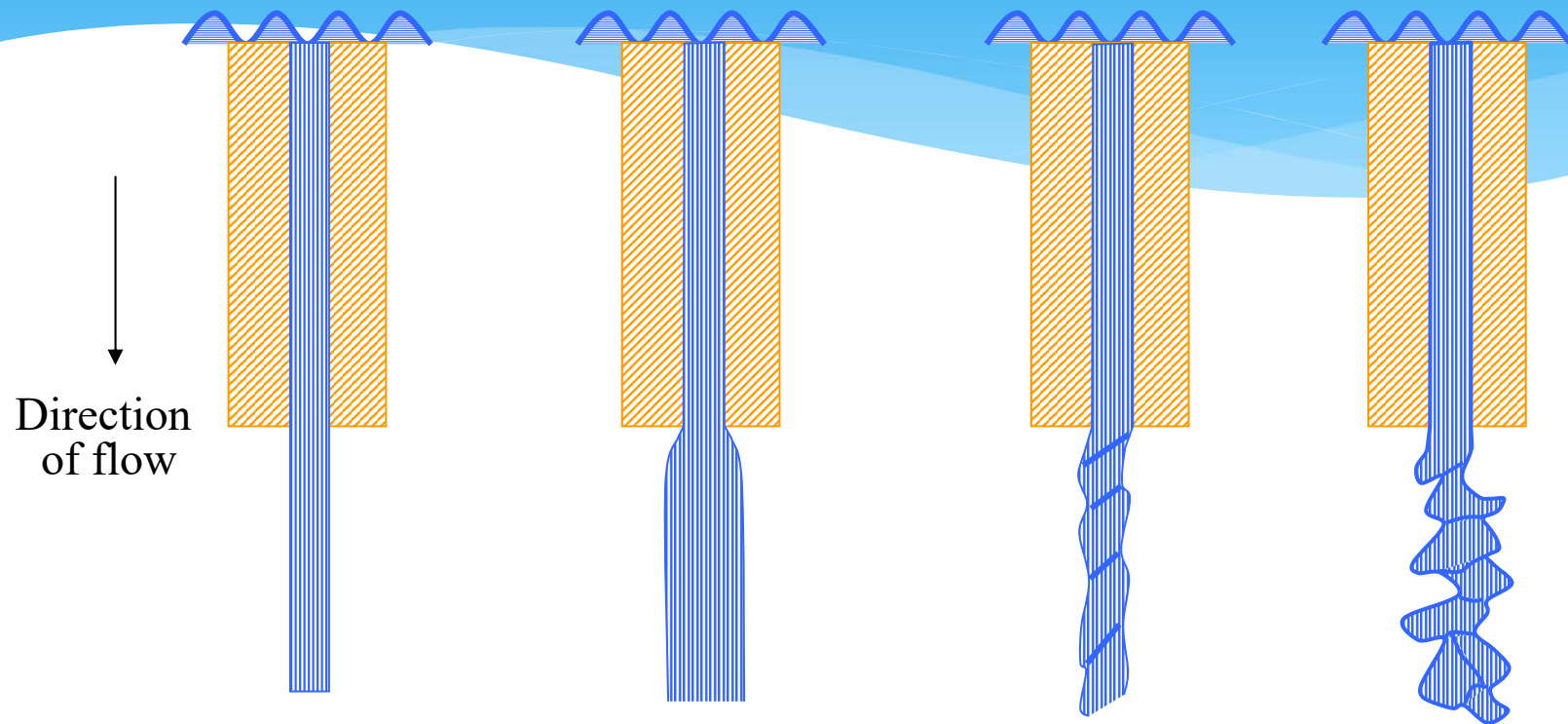
当高聚物熔体从小孔、毛细管或狭缝中挤出时，挤出物的直径或厚度会明显大于模口尺寸，发生离模膨胀的现象

通常定义挤出物的最大直径(D)与模口直径(D_0)的比值来表征胀大比 $B = D/D_0$

一般来说，分子量越大，流速越快，挤出机机头越短，温度越低，则膨胀程度越大。



4. 不稳定性流动与熔体破裂现象



思考与讨论

- * 1. 试述聚合物熔体（或浓溶液）和小分子流体流动性的主要区别以及聚合物熔体（或浓溶液）的流动特点对其加工的影响。
- * 2. 试扼要说明聚合物的热分解温度，粘流温度和熔点的含义，并指出它们与加工方法和条件选择的关系。
- * 3. 简要说明分子量及其多分散性对 T_g 、 T_f 、机械强度及熔体黏度的影响？
- * 4. 为什么高聚物的粘流活化能与分子量无关，而粘流温度与分子量有关？