

国外名校名著



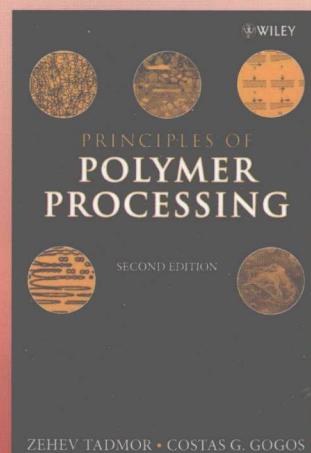
# 聚合物加工原理

## Principles of Polymer Processing

(原著第二版)

Second Edition

[以色列] Z. 塔德莫尔 (Zehev Tadmor) 著  
[美] C. G. 高戈斯 (Costas G. Gogos)  
任冬云 译



化学工业出版社



国外名校名著

# 聚合物加工原理

Principles of Polymer Processing

(原著第二版)

Second Edition

[以色列] Z. 塔德莫尔 (Zehev Tadmor)

[美] C. G. 高戈斯 (Costas G. Gogos)

任冬云 译

著



化学工业出版社

· 北京 ·

中图法分类号

# 聚合物加工原理

Principles of Polymer Processing

## 图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物加工原理：第 2 版. / [以色列] 塔德莫尔  
(Tadmor, Z.), [美] 高戈斯 (Gogos, C. G.) 著；  
任冬云译. —2 版. —北京：化学工业出版社，2008.10

书名原文：Principles of Polymer Processing

ISBN 978-7-122-03617-9

I. 聚… II. ①塔…②高…③任… III. 高聚物-加工  
IV. TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 133491 号

Principles of Polymer Processing, 2nd edition/by Zehev Tadmor, Costas G. Gogos.  
ISBN 0-471-38770-3

Copyright©2006 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons,  
Inc.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons, Inc. 授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2007-1014

---

责任编辑：白艳云 李胤 杨菁

装帧设计：郑小红

责任校对：陈静

---

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 刷：大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 41 字数 1095 千字 2009 年 1 月北京第 2 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：88.00 元

版权所有 违者必究

## 译者前言

当我将塔德莫尔教授和高戈斯教授合著的英文版《聚合物加工原理》第二版的中文译稿递交化学工业出版社时，心中感慨万千。我有幸跟随这两位世界聚合物加工研究领域内的著名学者，花费近三年的时间，参与了这本书编写的全过程，并感受到了他们对学术谦虚严谨的态度和对聚合物加工领域前瞻性的卓见。这本书不仅集中了两位作者各自的科研团队数十年的科研成果，而且也广泛吸纳了世界聚合物加工领域近 20 年来取得的众多重要研究成果。

这本书对第一版的内容和编排进行了全新的改变：将第一版前六章介绍相关专业基础知识的内容，压缩到第二版中的前三章篇幅（第 1～第 3 章），用了五章的篇幅（第 4～第 8 章）将聚合物加工的五种基本加工步骤分别进行了详细的理论分析和介绍。值得读者重点关注的是第 6 章，从最基本的法向移动平面和平行移动平面出发，归纳提出了机械运动的 14 种基本组合模块，并在后续的章节中，多次引用这些模块合成多种常见的聚合物加工设备，这为聚合物加工设备的创新设计，提供了最基础的、行之有效的研究方法和思路。作者将聚合物加工的主要设备归纳为第 9、第 10 章中的单转子和双转子设备的范畴。第 11～第 15 章分别对加工成型的各种方法进行了论述。从各章的内容可以看出作者独具匠心，将内容独立成章，读者可根据各自的需要只需熟读其中一章，即可基本掌握所需的相关知识。因此，对与聚合物加工相关专业的大学生、学者、科研人员以及工程技术人员而言，第二版均可作为教科书、参考书和工具书。第二版与第一版还有一个很大不同的是，第二版中将基础理论研究、工业设计以及工程应用中可能遇到的各类问题归纳为各章的习题。另外，两位作者和译者针对所有的习题共同编写了一本习题集，并给出了每道习题的详细解答，可帮助各位读者熟练掌握相关的知识以及解决工程设计及应用中的难题。

我在这本书的翻译过程中，一直受到塔德莫尔教授和高戈斯教授的关心和指导，并得到了国内下列专家学者的帮助：赵红玉、吴大鸣、刘继红、刘颖、马秀清等。本书在出版发行过程中，得到了北京奥普拉斯特国际科技有限责任公司的大力支持。在此向他们表示衷心的感谢。

任冬云  
2008 年 10 月于北京

## 中译本序

We are delighted that the Second Edition of our book *Principles of Polymer Processing* has been translated into Chinese, and we are in particular pleased to have it published so soon after the original English language publication. Our appreciation and thanks go to Prof. Dongyun Ren, who not only translated the book into Chinese but also worked closely with us in preparing the original version of the book as well as the solution manual. For this purpose he spent with us a number of years in Israel (with Z. Tadmor) at the Technion Israel Institute of Technology in Haifa and (with C. G. Gogos) in the United Sates at the Polymer Processing Institute at the New Jersey Institute of Technology in Newark NJ.

It appears to us that this book is being published in a very unique and most opportune time, when the Chinese economy continues to grow at a record rate, and, with it, both the Chinese plastics processing industry as well as the plastics processing machinery industry growing at an unprecedented rate. We hope, therefore, that our book will be of some help to the thousands of practicing engineers who have joined these rapidly developing industries, the numerous students in the universities and colleges who prepare themselves for a career in these industries, as well as those who are at the core of the profession as practicing engineers, university faculty as well as researchers.

我们高兴地看到，我们的书《聚合物加工原理》第二版被翻译成中文，并在英文原版发行之后不久出版发行。我们赞赏和感谢任冬云教授：不仅将此书翻译成中文，而且在准备此书原版和习题集过程中与我们紧密地工作在一起。为此，与我们的工作花费了他数年时间在以色列海法市的以色列理工学院（与 Z. 塔德莫尔）和在美国新泽西州纽瓦克市新泽西理工学院的聚合物加工研究所（与 C. G. 高戈斯）。

显而易见，这本书即将出版在一个不同寻常的和十分及时的时刻，中国经济以创纪录的速度持续增长，随之，中国的塑料加工工业以及塑料加工机械工业也以空前的速度增长着。因此希望，我们的这本书将能有助于已经参与到这些快速发展的工业中的众多工程师，准备在这些工业中发展的大专院校在校生，以及处在这一专业核心的实践工程师、大学教师和研究人员。

Zehev Tadmor  
Haifa, Israel  
Costas G. Gogos  
Newark, New Jersey  
2008 年 8 月

塑料工程师学会 (SPE) 非常荣幸地赞助和支持 Zehev Tadmor 和 Costas Gogos 编写的《聚合物加工原理》(第二版)。对涉足聚合物加工与工程领域的工程师和科学家以及学生而言，这是一本极佳的资料来源和参考工具书。作者的写作风格和对写作题材的博学铸就了这本使人乐读深思的专著，可使读者获得对这一题材有益的认知。

SPE，通过它的科技出版委员会，已经长期赞助了塑料不同领域的书籍。它的工作内容已经涵盖了确认需要出版的书籍，补充同行评审作家，批准新书。它的职能遍及了所有的 SPE 活动范围，从资助新的科技书籍，到举办科技会议和培训学习班。另外，学会还发行许多种杂志，其中包括：Plastics Engineering, Polymer Engineering and Science, The Journal of Vinyl and Additive Technology。

多达 2 万多应用工程师、科学家和技术专家的人才库已经使得 SPE 成为世界范围内同类型的最大组织。更多信息请咨询：the Society of Plastics Engineers, 14 Fairfield Drive, Brookfield, Connecticut 06804 或 [www.4spe.org](http://www.4spe.org)。

**Susan E. Oderwald**

**执行理事**

**塑料工程师学会 (Society of Plastics Engineers)**

## 第二版序言

1979年第一版发行以来，聚合物加工工程与科学领域已经取得了巨大的进步。在这一领域的发展反映出产业研究者和理论学者的巨大贡献，以及在许多领域的开创性发展，如流变学、高分子化学、高分子物理、生命科学和纳米材料领域，检测设备、改进的机械领域，以及飞速扩展的计算能力相助的计算流体力学和分子建模领域等。

正如在第二版第1章中讨论的，聚合物加工快速地演变成一个多学科领域，它的目标不仅是为了分析发生在每台聚合物加工设备中复杂的热力学现象，而且要分析它们定量计算出的结果对制成的聚合物制品的影响。简言之，将来的聚合物加工科学的注意力将从机器更多地转到制品上，分析材料与机器的内在相互作用，根据制品设计机器。

因此，在这一版中，我们不仅更新，而且显著地重构了我们原来对聚合物加工的论述。首先，我们删除了第一部分，它讨论了聚合物结构和性能，因为许多经典或其他的教科书已经完全涵盖了这一主题。其次，根据聚合物共混和反应工艺反映的加工领域中的重大科技发展，我们引入了新的章节，其中包括了脱挥、共混和反应挤出、双螺杆和双转子加工设备，由于这些内容影响快速和有效固体变形熔融和混沌混合的独特能力，已被广泛地应用。

但是，我们保留了在第一版中主张的基本知识内容，它可根据基本的和成型步骤分析聚合物加工操作，这些步骤适用于所有类似的加工操作，因此统一了这一领域。此外，我们持续试图回答不仅是机器和工艺“如何”工作，而且，“为什么”用一种特殊的机器或特殊的工艺能最佳执行这些操作。事实上，我们相信，在最近25年来，这种方法已经帮助了对聚合物加工基础的认识和发展，已经使它的研究重点从机器转到对制品性能的定量预测。

如同第一版，我们编写这本书可作为研究生和本科生的教科书，以及应用工程师和科学家的工具书。通常，需要两个学期的课程可讲授完这本教科书的内容。然而，对于那些熟悉流体力学、传热学和流变学的学生而言，可用一个学期讲授完这本书。

为了加强第二版对本领域的学生和应用者的实用性，我们将商业聚合物的流变性能和热力学性能纳入到详尽的附录中，这些数据由Victor Tan博士准备和整理。对于教师，我们准备了一套完整的习题集，任冬云博士编写了这些内容。对于所有学习这本书的人，像第一版一样，我们希望第二版能成为一本有用、专业的“指南”。

我们衷心地答谢许多人的工作与帮助：首先感谢任冬云博士倾心尽力的帮助，他花费了几乎三年的时间在Technion和NJIT/PPI与我们在一起，协助准备这本教科书的许多内容以及习题集；感谢Victor Tan博士，他在测量与收集聚合物流变性能和热力学性能方面的熟练细心的工作，为解决实际问题提供了所需的数据。另外，我们希望感谢我们的同事和学生，他们善意的忠告、批评、建议和交谈已经影响了这本书的编写。他们中间有David Todd、Marino Xanthos、Ica Manas-Zloczower、Donald Sebastian、Kun Hyun、Han Meijer、Jean-François Agassant、Dan Edie、John Vlachopoulos、Musa Kamal、Phil Coates、Mort Denn、Gerhard Fritz、Chris Macosko、Jim White、Mike Jaffe、Bob Westover、Greg Rutledge、Tom McLeish、钱百年、Myung-Ho Kim、郭建新、朱林杰、Ming Wan Young。特别感谢R. Byron Bird，他的忠告和他对迁移现象的经典处理方法激发了我们对聚合物加工的分析方法，如在本书中出现的。

我们希望提及和回忆另外的几个人。当他们不再与我们工作在一起时，他们的工作、思

路、科学遗产重新出现在这本书的章节中。他们中有：Joe Biesenberger、Luigi Pollara、Peter Hold、Ally Kaufmann、Arthur Lodge、Don Marshall、Imrich Klein、Bruce Maddock 和 Lew Erwin。

我们希望感谢我们的编辑 Amy Byers，责任编辑 Kristen Parrish，校对编辑 Trumbull Rogers 以及封面设计 Mike Rutkowski。我们特别感谢 Abbie Rosner 对我们这本书的精美编辑，特别感谢 Mariann Pappagallo 和 Rebecca Best 的行政支助。

最后，感谢我们的家人，对我们漫长专心于这本书，他们在许多方面付出了代价，花费了大量应属于他们的时间。

**Zehav Tadmor**

**Costas G. Gogos**

**Haifa, Israel**

**Newark, New Jersey**

**2006 年 5 月**

## 第一版序言

本书研究的是把聚合物原料转变成具有所需形状和性能的最终制品的聚合物加工过程。

我们的目标是要提出并阐述一种有条理的、全面的、有效的聚合物加工过程分析，以期能够以完整的而不是零散的方式研究这一领域。传统上，对聚合物加工过程是按照特定的加工方法，诸如挤出、注塑、压延等进行分析的。而我们认为，在某种设备中，聚合物发生的变化不是独有的，在其他的加工设备中也经历着类似的变化，而这些变化可用一系列基本加工步骤来描述，对于可用于这些材料的成型方法中的任一种方法，这些基本步骤可制备聚合物。另一方面，我们还强调了特定的聚合物加工方法或设备所独具的特征，这些特征包含了特殊的基本步骤和成型机理以及采用的几何结构方案等。

因为我们采用上述方法试图回答的问题不仅是一台特殊的设备是“如何”工作的，而且，一种特殊的设计方案“为什么”在那些可用的方案中从概念上是“最好的”，所以，我们希望，除了对学生和聚合物应用工程师以及科学家适用之外，在创造性设计过程中，这本书也能作为一本工具书。

本书导言中突出了重要的聚合物加工方法在工艺方面的问题以及我们这种分析方法的主要特点。第一、第二部分讨论了进行聚合物加工的工程分析时所必需的聚合物科学与工程的基本原理。尤其强调了加工对聚合物形态和性质的“结构化”影响，而这是聚合物工程和聚合物科学之间的“交叉地带”。在这两部分的所有章节中，内容的陈述是以实用为准则，亦即限于为理解下文所必需的讨论。

第三部分讨论了各基本加工步骤。在任一种的聚合物加工设备中，采取这些“步骤”构成了聚合物在成型之前可能得到的整个热力学经历。摆脱任一特殊加工方法，分别分析这些步骤，能够使我们论述和理解这些可利用的机理和几何结构（设计方案）的适用范围。第三部分中根据这些基本步骤，用一个章的篇幅论述单螺杆挤出机的建模和示范对一种完整设备的分析。我们也分析了一种新聚合物加工设备，并证明这种组合（发明）也是利用了这种基本步骤分析方法。

我们以可用于聚合物的成型方法分类的讨论作为本书的结束部分，而且在讨论各种成型方法时基本上不涉及任何特定的加工方法。除了用逻辑方式对成型方法进行分类之外，我们还讨论了加工的“结构化”影响，这种影响是因为成型期间大分子取向被快速固化稳定下来而产生的。

由于我们在本书中采取的是非传统的方法，故最后一章引导读者如何采取基本步骤分析各种主要加工方法，这是很有必要的。

对于工程和聚合物科学专业的学生而言，这本书应该作为一个学期或两个学期中的聚合物加工课程可选用的教科书。课程教材内容的选择和顺序应该由教师而定，但是，建议采用下列的课程纲要：对于一个学期的课程：第1章；第5章中的第2、第4和第5节；第6章；第7章中的第1、第2、第7、第9和第10节；第9章中的第1、第2、第3、第7和第8节；第10章；第12.1节；第13章中的第1、第2、第4和第5节；第14.1节；第15.2节；第17章；应该要求学生阅读第2~第4章，对于聚合物科学专业的学生，删除第7章中的第7、第9和第10节，增加对迁移现象的分析和求解迁移方法问题等内容。对于两个学期的课程：在第一个学期内，第1、第5和第6章；第7章中的第1、第2和第7~第13

节；第8章中的第1~第4节和第7~第13节；第9、第10章；第12.1节；第11章中的第1~第4节、第6、第8和第10节；应该要求学生阅读第2~第4章；在第二个学期内，第12、第13章；第14.1节；第15~第17章。

在第5~第16章各章之末的习题，针对本书所讨论的内容提供练习，并提示如何把正文中提出的概念应用于解决本书未曾讨论过的问题。

本书采用流变学会近期推荐的符号及SI单位制。我们遵循Bird等人<sup>①</sup>所用的应力张量表达习惯，即令 $\pi=P\delta+\tau$ ，此处 $\pi$ 为总应力张量， $P$ 为压力， $\tau$ 是无流动发生时趋于零的应力张量部分；压缩时， $P$ 和 $\tau_{ij}$ 为正值。

我们十分愿意答谢在我们编写中帮助过我们的同事。首先，我们感谢田纳西大学的J. L. White教授，他阅读了全部手稿并提供了无私的帮助并对本书的内容和结构上提出了建议。我们更加感谢提供建设性讨论和建议的下列教授：R. B. Bird和A. S. Lodge（Wisconsin大学），J. Vlachopoulos（McMaster大学），A. Rudin（Waterloo大学），W. W. Graessley（Northwestern大学），C. W. Macosko（Minnesota大学），R. Shinnar（纽约城市大学），R. D. Andrews和J. A. Biesenberger（Stevens学院），W. Resnick、A. Nir、A. Ram和M. Narkis（Technion以色列理工学院），S. J. Jakopin先生（Werner-Pfleiderer公司），W. L. Krueger先生（3M公司）。特别感谢P. Hold博士（Farrel公司）给予的许多建设性讨论和有价值的意见和建议。我们还要感谢W. Rahim先生（Stevens）为本书附录A测量的流变性能和热物理性能数据，感谢K. F. Wissbrun博士（Celanese公司）提供给我们流变数据和测量的 $\eta_0$ 。值得特别提及Technion和Stevens化工系的研究生，他们的反响和意见在许多方面影响了这本书的格式。

我们感谢D. Higgins女士和L. Sasso女士（Stevens）以及N. Jacobs女士（Technion）打印和重复打印冗长的手稿，同时感谢R. Prizgintas女士准备了许多图表。我们也感谢Brenda B. Griffing女士对本手稿完整的编辑，这对本书的最终质量贡献很大。

如果没有J. A. Biesenberger教授和Provost L. Z. Pollara教授（Stevens）以及W. Resnick、S. Sideman和A. Ram等教授（Technion）的帮助和支持，这本书是无法想象的。

最后，感谢我们的家人，他们的理解、支持以及耐心帮助我们完成这本书的编写。

**Zehev Tadmor**

**Costas G. Gogos**

**Haifa, Israel**

**Hoboken, New Jersey**

**1978年3月**

<sup>①</sup> R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; and R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Wiley, New York, 1977.

# 目 录

1 聚合物加工领域的历史与展望	1
1.1 历史回顾	1
1.2 当代聚合物加工的实践	5
1.3 由基本步骤和成型方法对聚合物加工的分析	10
1.4 展望：从聚合物加工到大分子工程	13
参考文献	16
2 平衡方程和牛顿流体力学	18
2.1 概述	18
2.2 平衡方程	18
2.3 雷诺输运定理	18
2.4 宏观质量平衡和连续性方程	20
2.5 宏观线性动量平衡和运动方程	22
2.6 应力张量	26
2.7 应变速率张量	28
2.8 牛顿流体	30
2.9 宏观能量平衡和伯努利方程及热能方程	39
2.10 二元混合物中的质量传递和扩散方程	42
2.11 数学建模、通用边界条件、简化假设和润滑近似	43
参考文献	51
习题	51
3 聚合物流变学和非牛顿流体力学	56
3.1 流变行为、流变测量和聚合物熔体的材料流变函数	56
3.2 黏度实验测定和法向应力差系数	66
3.3 基于连续介质力学的聚合物熔体本构方程	71
3.4 基于分子理论的聚合物熔体本构方程	87
参考文献	93
习题	96
4 聚合物固体粒子的控制与输送	102
4.1 固体粒子的某些独特性质	103
4.2 附聚	106
4.3 料仓和料斗中的压力分布	106
4.4 料斗中的流动及其不稳定性	107
4.5 挤压	108
4.6 密闭导管内的流动	110
4.7 机械位移流动	110
4.8 由拖曳辅助的稳态机械位移流动	111
4.9 直槽内的稳态拖曳诱导流动	114

4.10 离散单元法	115
参考文献	120
习题	121
<b>5 熔融</b>	<b>126</b>
5.1 熔融机理的分类与讨论	126
5.2 几何、边界条件和熔融中的物理性能	130
5.3 无熔体迁移的热传导熔融	131
5.4 移动热源	138
5.5 烧结	140
5.6 强迫熔体迁移的热传导熔融	141
5.7 拖曳诱导熔体迁移	141
5.8 压力诱导熔体迁移	151
5.9 变形熔融	153
参考文献	157
习题	160
<b>6 增压与泵送</b>	<b>164</b>
6.1 增压方法的分类	164
6.2 由基本原理合成泵送机械	165
6.3 单螺杆挤出泵	171
6.4 刮涂和辊涂、压延机、辊炼机	178
6.5 法向应力泵	186
6.6 同向旋转盘式泵	190
6.7 正位移泵	197
6.8 双螺杆泵	203
参考文献	214
习题	217
<b>7 混合</b>	<b>220</b>
7.1 基本概念和混合机理	220
7.2 混合设备和多组分及多相体系的操作	241
7.3 分布函数	244
7.4 混合物特征	259
7.5 计算分析	267
参考文献	269
习题	273
<b>8 脱挥</b>	<b>280</b>
8.1 概述	280
8.2 脱挥的设备	281
8.3 脱挥的机理	283
8.4 脱挥的热力学分析	285
8.5 熔态聚合物中低分子组分的扩散	287
8.6 沸腾现象：成核	288
8.7 聚合物熔体的沸腾-发泡机理	289
8.8 超声波强化的脱挥	291

8.9 气泡的增长	292
8.10 剪切流动中的气泡动力学和质量传递	293
8.11 聚合物熔体脱挥的扫描电镜分析	295
参考文献	299
习题	301
<b>9 单转子机器</b>	<b>304</b>
9.1 用基本步骤对加工机器建模	304
9.2 单螺杆熔体挤出过程	304
9.3 单螺杆塑化挤出过程	321
9.4 同向旋转塑化盘式挤出机	345
参考文献	352
习题	354
<b>10 双螺杆和双转子加工设备</b>	<b>358</b>
10.1 双螺杆和双转子机器的分类	359
10.2 异向旋转双螺杆和双转子机器	364
10.3 同向旋转全啮合双螺杆挤出机	391
参考文献	406
习题	411
<b>11 聚合物反应加工和共混</b>	<b>414</b>
11.1 聚合物反应加工设备中高分子链修饰的反应类型	414
11.2 反应器的分类	419
11.3 多组分相容反应聚合物加工体系中的混炼分析	427
11.4 多组分不相容和被增容的不相容聚合物体系的反应加工	433
11.5 聚合物共混	435
参考文献	458
习题	463
<b>12 口模成型</b>	<b>466</b>
12.1 毛细管流动	468
12.2 毛细管流中的弹性影响	473
12.3 片材成型和流延膜	485
12.4 管、吹膜和型坯成型	494
12.5 电缆包覆	498
12.6 型材挤出	501
参考文献	509
习题	512
<b>13 模塑成型</b>	<b>517</b>
13.1 注射成型	517
13.2 反应注射成型	548
13.3 压塑成型	555
参考文献	558
习题	562
<b>14 拉伸成型</b>	<b>566</b>
14.1 纺丝	566

14.2 吹膜	573
14.3 吹塑	577
参考文献	586
习题	590
<b>15 压延成型</b>	<b>594</b>
15.1 压延工艺	594
15.2 压延的数学模型	595
15.3 压延的有限元分析	600
参考文献	607
习题	609
<b>附录 A 聚合物的流变性能和热物理性能</b>	<b>611</b>
<b>附录 B 国际单位换算表 (SI)</b>	<b>625</b>
<b>附录 C 符号说明</b>	<b>629</b>
<b>主题索引</b>	<b>637</b>

# 1 聚合物加工领域的历史与展望

聚合物加工是一项与操作控制有关的工程行为，被用于聚合物材料或体系，以增加它们的功效<sup>[1]</sup>。首先，聚合物加工将聚合物原材料转化为最终产品，不仅涉及成型，而且还存在着混合和化学反应等过程，导致大分子的修饰和相态的稳定，即，增值的结构。这一章中，简要地回顾了当前聚合物加工行为的起源，并引导读者进入一个我们认为是合理地、完整地分析聚合物加工方法和过程的框架中。这一章的结尾将评述该领域当前正在形成的前景：基于初始的分子原理和多级放大检验，通过模拟，推理性地预测被加工的聚合物或聚合物基质材料的最终性能<sup>[2]</sup>。

## 1.1 历史回顾

### 塑料和橡胶机械

现代聚合物加工方法和机器起始于 19 世纪橡胶工业和天然橡胶的加工。最早有文献记载的橡胶加工机器的实例是一种橡胶捏合机，它是由内置齿形圆筒型腔的绞盘驱动齿形转子构成。1820 年，Thomas Hancock 在英格兰改进了这种机器，用于回收加工过的天然橡胶，并称它为“泡菜”，以迷惑他的竞争对手。1836 年，美国麻州罗克斯波瑞 (Roxbury) 市的 Edwin Chaffee 研发出双辊炼胶机，用于将添加剂混入橡胶中，他研发出的四辊压延机用于对布匹和皮革的连续涂覆橡胶；他的发明至今仍用于橡胶和塑料工业。Charles Goodyear 的弟弟 Henry Goodyear 据信研制了蒸汽加热双辊炼胶机<sup>[3]</sup>。1845 年，Henry Bewley 和 Richard Brooman 在英国研制出第一台柱塞式挤出机<sup>[4]</sup>，被用于电缆包覆。1851 年，由这样的柱塞挤出机生产出的第一条海底电缆被置于英国的多佛和法国的加来之间的海底，以及 1860 年英美投资的第一条横穿大西洋的海底电缆。

由于对连续挤出的需要，特别是在电线电缆领域，引起了这一加工领域十分重要的发展——单螺杆挤出机，它很快就替代了非连续的柱塞式挤出机。间接证据表明，19 世纪 60 年代早期，A. G. DeWolfe 在美国可能已经研制出第一台螺杆挤出机<sup>[5]</sup>。Phoenix Gummiwerke 已于 1873 年发表了螺杆图<sup>[6]</sup>，1876 年美国的 William Kiel 和 John Prior 两人宣称研发出这样的机器<sup>[7]</sup>。但是，在聚合物加工领域扮演支配角色的单螺杆挤出机的诞生，应该始于英格兰的 Mathew Gray 于 1879 年发表的专利<sup>[8]</sup>，该专利第一次清晰地介绍了这样的机器。Gray 的机器也有一副热喂料辊。独立于 Gray，英格兰的 Francis Shaw 于 1879 年研制出一台螺杆挤出机，John Royle 于 1880 年在美国也研制出一台螺杆挤出机。

1872 年，John Wesley Hyatt 发明了热塑性塑料注塑机<sup>[9]</sup>，它源于早先发明并使用的金属模铸。Hyatt 是来自于波士顿的印刷工，他还发明了赛璐珞。他发明了制造台球的象牙替代材料，以参加竞争 10000 美元奖金。他是一位先驱，对塑料加工贡献了许多其他的革新，例如吹塑。他的发明也帮助了 Leo Baekeland 于 1906 年研发的苯酚热固性树脂的快速普及<sup>[10]</sup>。J. F. Chabot 和 R. A. Malloy<sup>[11]</sup>描绘了注射成型的发展历史，直至 20 世纪 50 年代后期往复注塑机器的研发和广泛应用。

与此同时，多螺杆挤出机也开始出现。1881 年，Paul Pfleiderer 提出了非啮合异向旋转双螺杆挤出机 (TSE)，稍后，各种啮合双螺杆挤出机也随之出现，如 1916 年 R. W. Eastons

的同向旋转机器，1921 年 A. Olier 的正位移异向旋转机器<sup>[12]</sup>。在 Eastons 的机器基础上，Rudolph Erdmenger 在 Bayer 公司发明，并由 Gustav Fahr 和 Herbert Ocker 领导的沃纳-弗莱德（Werner and Pfleiderer）公司的研发团队改进的 ZSK 机型。像其他大多数同向啮合双螺杆挤出机一样，这种机器也广泛受到欢迎和使用。它们的共同优点是螺杆相互刮擦表面，因此可以用于许多不同种类的聚合物材料加工。另外，它们与捏合块联合使用，可以达到有效、强烈、广阔的混合效果。它们一般也有分段机筒和螺杆，可以使机器设计与加工需要相适应。现有众多的双螺杆和多螺杆混炼机和挤出机；其中的部分类型也被用于食品工业。Herrmann<sup>[12]</sup> 和 White<sup>[7]</sup> 详细地给出了双螺杆和多螺杆挤出机和混炼机的历史回顾。

首先使用齿轮泵加工聚合物材料可追溯到 Willoughby Smith，1887 年他发表了这样一台机器专利，配有一副辊子<sup>[4]</sup>。C. Pasquetti 发表了多级齿轮泵专利<sup>[13]</sup>。与单螺杆挤出机和同向旋转双螺杆挤出机不同的是，齿轮泵是正位移泵，与全啮合异向旋转双螺杆挤出机相同。

在开炼机上将细微炭黑颗粒和其他添加剂混入橡胶的橡胶混炼是不尽如人意的。在 19 世纪后期，许多类型闭合的“内”混炼机被研制出来。但是，只有 Fernley H. Banbury 于 1916 年申请的一项改进设计专利被沿用至今。后来与美国康州 Ansonia 市 Farrel 铸造机器厂合并的康州 Derby 市的 Birmingham 铸铁厂率先制造出这种机器。这类混炼机至今仍然是橡胶加工的主力机型，它被以其发明者的名字命名为 Banbury 混炼机<sup>[14]</sup>。1969 年，在 Farrel 公司，Peter Hold 等人<sup>[15]</sup> 研制出了 Banbury 机器的连续机型，被称为 Farrel 连续混炼机 (FCM)。这种机器的先驱是非啮合双转子混炼机，被称为 Knetwolf，由德国的 Ellerman 于 1941 年发明<sup>[12]</sup>。FCM 从来没有达到橡胶混炼的标准，但值得庆幸的是，在研制出它的同时，需要后反应器熔融、混合、共混和造粒的高密度聚乙烯和聚丙烯相继面市。FCM 被证明是一种非常有效的机器，可用作这些后反应器和其他的操作。

1945 年，List 为德国的 Buss AG 公司研制出往复运动捏合机，这是一种单转子的混炼-混合机，转子转动的同时有轴向振荡。而且，这种螺杆转子被打断了螺棱，可使捏合销钉被固定在机筒上<sup>[12]</sup>。

在 20 世纪 50 年代后期到 60 年代早期，柱塞式注塑机一直被大量使用，但它很不适用于热敏性聚合物和非均聚物制品。鱼雷头被引入到机器的出料端，可以部分改善这一情况。后来，螺杆塑化机被用于制备均匀混合物，为柱塞注射提供原料。然而，“在线”或往复螺杆注塑机的发明奠定了现代注塑机，这要归功于美国的 W. H. Willert<sup>[16]</sup>，这种机器极大地改善了注射成型的范围和质量<sup>①</sup>。

除了辊式研磨机和压延机之外，大多数现代加工机器的核心部件都有一个螺杆或者螺杆类型的转子。几篇发表的文献提出了无螺杆挤出机的概念。1959 年，Bryce Maxwell 和 A. J. Scalora<sup>[17]</sup> 提出法向应力挤出机，它由两个相距很近的、相对旋转的圆盘构成，在其中一个盘的中心设有一出料口。由聚合物材料特有的第一法向应力差产生向心力，向出料口泵送熔体。Robert Westover<sup>[18]</sup> 滑块挤出机，也是由两块相对运动的圆盘构成，一圆盘装配有阶梯形块垫，由黏性拖曳流产生压力，如螺杆挤出机那样。1979 年，本书作者<sup>[19]</sup> 申请了同

<sup>①</sup> William Willert 于 1952 年提出的关于“在线”的专利，现在更被普遍认为是“往复螺杆”注塑机。1953 年，Reed Prentice 公司第一个使用了 Willert 的发明，制造了一台 600 吨的机器。这项专利于 1956 年公布。10 年后，几乎所有的注塑机都采用了往复螺杆的结构。

Albert (Aly) A. Kaufman 也是挤出领域的先驱者之一，他建立了美国新泽西州的 Prodex 公司，以及后来在法国成立了 Kaufman S. A 公司，在挤出领域引入了许多革新。他告诉本书作者 (Z. Tadmor)，在线塑化元件还未问世的很久之前的一次 ANTEC 会议中，他告诉听众，想得到均匀塑化制品的唯一途径是，用旋转、往复螺杆替代柱塞。Aly 对他的创新从来不申请专利，他相信最好站在竞争的前沿，而不是把钱和时间浪费在专利上。

向旋转盘式挤出机，并由 Farrel 公司商业化生产，其商品名为 Diskpack。表 1.1 中，按照年代顺序总结了从 1820 年 Thomas Hancock 的橡胶混炼机以来，十分重要的发明和研发成果。其中，包括了几个标志性的新型聚合物，以及在详细叙述聚合物加工学科方面的两个重要的理论成果。

表 1.1 加工机械和其他相关重要进展的年序表

机器	工艺	发明者	时间	评述
“泡菜”	间歇混炼	T. Hancock	1820	回收橡胶
辊式研磨机	间歇混炼	E. Chaffe	1836	蒸汽加热辊
压延机	涂覆及成型薄片	E. Chaffe	1836	涂覆布和皮革
橡胶的硫化		Charles Goodyear	1839	
柱塞式挤出机	挤出	H. Bewly & R. Brooman	1845	
螺杆挤出机	挤出	A. G. DeWolfe	1860	
		Phoenix Gummiwerke	1873	
		W. Kiel & J. Prior	1876	
		M. Gray	1879	
		F. Shaw	1879	
		J. Royle	1880	归因于阿基米德水泵原理，这是塑料橡胶的最重要机械
注射成型	注射成型	J. W. Hyatt	1872	首次用于赛璐珞
异向旋转、非啮合双螺杆挤出机	挤出	P. Pfleiderer	1881	
齿轮泵	挤出	W. Smith	1887	Pasquetti 发明了多级齿轮泵
酚醛塑料		Leo Baekeland		第一次人工合成塑料
同向啮合双螺杆挤出机	混炼和挤出	R. W. Easton	1916	
“Banbury”	间歇混炼	F. H. Banbury	1916	用于橡胶混炼
异向旋转啮合双螺杆	挤出	A. Olier	1912	正位移泵送
尼龙		W. H. Carothers	1935	杜邦实验室
低密度聚乙烯		E. W. Fawcett 等	1939	ICI 实验室
Knetwolf	双转子混炼	W. Ellerman	1941	
往复运动捏合机	混炼和挤出	H. List	1945	Buss. AG
三角捏合块	连续混炼	R. Erdmenger	1949	用在 ZSK 挤出机中
在线往复注射成型	注射成型	W. H. Wilert	1952	替代柱塞式注射成型
ZSK	连续混炼与挤出	R. Erdmenger, G. Fahr and H. Ocker	1955	带有混炼元件的同向啮合双螺杆挤出机
塑料加工理论的第一次系统论述		E. C. Bernhardt, J. M. McKelvey, P. H. Squires, W. H. Darnell, W. D. Mohr, D. I. Marshall, J. T. Bergen, R. F. Westover 等	1958	大部分是杜邦团队成员
输送混炼	连续混炼	N. C. Parshall & P. Geyer	1956	单螺杆挤出机筒内壁有螺纹槽
法向应力挤出机	挤出	B. Maxwell & A. J. Scalora	1959	相对旋转的两个圆盘
连续柱塞挤出机	挤出	R. F. Westover		往复柱塞
滑块挤出机	挤出	R. F. Westover	1962	在静止圆盘上转动滑块
FCM	连续混炼	P. Hold 等	1969	连续 Banbury
Diskpack	挤出	Z. Tadmor	1979	同向旋转的盘式挤出机