



“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料加工原理及工艺学 聚合物材料分册

Principles and Technologies of Materials Processing
Polymer Materials

● 胡玉洁 贾宏葛 主编



“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料加工原理及工艺学 聚合物材料分册

Principles and Technologies of Materials Processing
Polymer Materials

● 胡玉洁 贾宏葛 主编

哈尔滨工业大学出版社

内容提要

本书阐述了材料加工的基本原理和主要工艺方法。内容包括高分子材料加工基本原理,塑料、橡胶、纤维、聚合物合金和复合材料的基本加工方法。

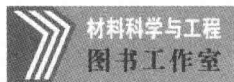
全书内容完整、系统,可作从事材料加工、开发和应用研究的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料加工原理及工艺学. 聚合物材料分册/胡玉洁,贾宏葛主编.
—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.4
ISBN 978-7-5603-6258-8

I. ①材… II. ①胡… ②贾… III. ①高分子材料-加工原理
②高分子材料-生产工艺 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 254699 号



材料科学与工程
图书工作室

责任编辑 郭 然

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨久利印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 12.5 字数 307 千字

版 次 2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6258-8

定 价 28.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

材料科学与工程是综合利用现代科学技术成就、多学科交叉、知识密集的一门科学。材料加工是实现材料应用的主要工艺过程。本书阐述了材料加工的基本原理和主要工艺方法,内容包括高分子材料加工基本原理,塑料、橡胶、纤维、聚合物合金和复合材料的基本加工方法。本书可作从事材料加工、开发和应用研究的工程技术人员的参考书。

本书在编写中注重以下两点:

(1)内容较完整。比较全面地吸收了高分子材料、复合材料类等相关图书的精华,同时注意补充最新的科技成果。

(2)原理阐述注重理论联系实际。在各章节内容中以加工方法为主线,注重各种材料加工的内在联系。

本书共9章,绪论和第9章由齐齐哈尔大学贾宏葛编写,第1章至第8章由齐齐哈尔大学胡玉洁编写。全书由胡玉洁统稿。

本书得到“齐齐哈尔大学2015年度重点研究生教材建设项目计划”支持,在此编者深表感谢。

由于作者水平所限,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2017年1月

目 录

绪论	1
第1章 聚合物的加工性质	4
1.1 聚合物的可加工性	4
1.2 聚合物加工过程中的黏弹行为	7
第2章 聚合物的流变性质与加工	11
2.1 聚物流体的非牛顿剪切黏性	11
2.2 聚物流体的拉伸黏性	15
2.3 聚物流体的弹性	16
2.4 聚物流体在管道中的流动及弹性行为	17
第3章 聚合物加工过程中的物理和化学变化	27
3.1 聚合物的结晶	27
3.2 成型过程中的取向作用	32
3.3 加工过程中聚合物的降解与交联	39
第4章 挤出成型	41
4.1 概述	41
4.2 挤出设备	41
4.3 挤出过程及挤出理论	51
4.4 双螺杆挤出机	56
4.5 几种制品的挤出工艺	62
4.6 挤出成型新工艺	73
第5章 注射成型	74
5.1 概述	74
5.2 注射成型设备	75
5.3 注射成型过程分析	84
5.4 注射成型工艺	92
5.5 注射成型新工艺	104
第6章 压延成型	105
6.1 概述	105

6.2	压延设备	105
6.3	压延成型原理	108
6.4	压延成型工艺	113
6.5	压延成型进展	121
第7章	其他成型方法	122
7.1	中空吹塑	122
7.2	泡沫塑料成型	133
7.3	模压成型	142
第8章	聚合物合金及流变性	149
8.1	多相系高分子材料与材料改性	149
8.2	聚合物合金的相态结构	151
8.3	聚合物合金的流变性	166
第9章	聚合物基复合材料的成型	173
9.1	概述	173
9.2	聚合物基复合材料及其界面	175
9.3	聚合物基复合材料制备工艺	180
参考文献		192

绪 论

1. 材料在国民经济中的地位及作用

材料是人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质,是人类赖以生存和发展的物质基础。20 世纪 70 年代,人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。20 世纪 80 年代以高技术群为代表的新技术革命,又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。这主要是因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。

材料是工业发展的基础,是现代社会经济的先导,是人类社会现代文明的重要标志。纵观人类利用材料的历史可以清楚地看到,每一种重要材料的发现与利用都把人类支配自然的能力提高到一个新水平。材料科学的每一次重大突破,都会引起生产技术的革命,大大加快社会发展的进程,并给社会生产和人们生活带来巨大变化。因此,材料也是成为人类历史发展过程的重要标志。

2. 材料的分类及基本情况

材料的分类方法有多种,若按照材料的使用性能分类,可分为结构材料与功能材料两类。结构材料的使用性能主要是力学性能;功能材料的使用性能主要是光、电、磁、热、声等性能。从材料的应用对象来看,它又可以分为建筑材料、信息材料、能源材料、航空航天材料等。在通常情况下,以材料所含的化学物质的不同将材料分为 4 类:高分子材料、无机非金属材料 and 金属材料及由此 3 类材料相互组合而成的复合材料。

(1) 聚合物材料。

聚合物材料也称为高分子材料,一般是由碳、氢、氧、氮、硅、硫等元素组成的相对分子质量足够高的有机化合物。之所以称为高分子,就是因为它的相对分子质量高,常用高分子材料的相对分子质量在几千到几百万之间。一方面,高相对分子质量对化合物性质的影响,使它具有了一定的强度,从而可以作为材料使用。因为高分子化合物具有长链结构,许多线型分子纠缠在一起就构成了具有无规线团结构的聚集状态,这就是高分子化合物具有较高强度、可以作为结构材料使用的根本原因。另一方面,人们还可以通过各种手段,用物理或化学方法使高分子化合物成为具有某种特殊性能的功能高分子材料,如导电高分子、磁性高分子、高分子催化剂、高分子药物等。通用高分子材料包括塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂等。其中被称为现代高分子 3 大合成材料的塑料、橡胶、合成纤维已经成为国防建设和人民生活中必不可少的重要材料。

纵观材料的发展史,贯穿着一条主线,即从简单到复杂。而有机高分子材料品种丰富,结构上的复杂性更是远远超过了金属材料 and 无机非金属材料。进入 21 世纪以来,对新型高分子材料的需求越来越大,高分子材料的发展呈现出以下特点。

①材质由均质向复合方向发展。材料的复合化满足了人类多方面的需求,高分子材料与金属材料、无机非金属材料的复合以及不同高分子材料之间的复合步伐进一步加快。

②性能由高性能、功能化向多功能和结构功能化方向发展,具有优异的光、电、磁、生物

性能等。

③尺寸向越来越小的方向发展。特别是具有特殊优良性能的纳米高分子材料,在高性能及功能高分子材料、组织工程材料及光电材料等领域具有广泛的应用,因此受到世界各国的高度重视。

④层次由被动向主动方向发展。过去的功能高分子材料只能机械地进行输入/输出的响应,因此是一种被动性材料。智能高分子材料可以主动地针对一定范围的各种输入信号进行判断,能自动适应环境的变化,并且自行解决问题,因此可以实现高分子材料结构功能化、功能多样化,从而引领高分子材料科学发展的又一次重大革命。

⑤合成和加工技术向仿生化发展。

⑥原料和生产向绿色化发展。材料科学家正在为合成高分子材料寻找新的资源,以摆脱对不可再生资源——石油的依赖。

以上各方向的研究发展迅速,一旦突破,将对国民经济和科学技术的发展产生深远影响。目前,一些新型高分子材料已经在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛应用。特别是在当代许多高新技术中,如微电子和光电子信息技术、生物技术、空间技术、海洋工程等方面均很大程度依赖于高分子材料的应用。在航空航天等领域,新型高分子材料已经成为非常重要的材料。

总之,高分子材料在国民经济和科学技术中具有十分重要的地位,发挥着巨大的作用。高分子材料的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。今后,高分子材料还将不断创新和持续发展,在国民经济发展过程中将发挥着越来越重要的作用,为人类做出更大的贡献。

高分子材料生产技术的发展方向是充分利用能源,简化工艺,实现生产的连续化、自动化、最佳化和柔性化。可粗略地归纳为以下3方面。

第一,综合利用多种原料,开发高效催化剂和引发剂,缩短流程,研究一步或直接合成技术,制取具有特定结构和性能的高分子化合物。

第二,缩短成型周期,简化加工方法,发展直接成型工艺,如反应性加工技术、液体橡胶浇注成型、连续聚合直接纺丝技术等;注意新技术在成型加工中的应用,如激光、多种粒子束、微波、超声波、等离子体、磁场等的应用将会取得成效;开发高效、多功能、无毒性的加工助剂新品种,也是发展精细加工的一个有力手段。

第三,注意节省资源、能源,消除污染、防止公害、实现清洁生产。发展封闭生产工艺,将生产工艺中产生的“三废”消除于体系之中。贯彻可持续发展战略,注重废弃物的回收利用,使产品真正成为绿色产品。

(2) 复合材料。

金属、陶瓷、聚合物自身都各有其优点和缺点,如果把两种材料结合在一起,发挥各自的长处,又可以在一定程度上克服它们固有的弱点,这就产生了复合材料。复合材料的种类主要有:聚合物基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料及碳-碳复合材料等。工业上用得最多的是聚合物基复合材料。因为玻璃纤维有高的弹性模量和强度,并且成本低,而聚合物容易加工成型,所以,早在20世纪40年代末就产生了用玻璃纤维增强树脂的材料,俗称玻璃钢,这是第一代复合材料。在日本有42%(质量分数)的玻璃钢用于建筑,25%(质量分数)的玻璃钢用于造船,日本有一半以上的渔船用玻璃钢制造;1981年,美国通用汽车公

司用玻璃纤维增强环氧基体的材料制作后桥的叶片弹簧,只用了一片质量为 3.6 kg 的复合材料代替了 10 片总质量为 18.6 kg 的钢板弹簧。到 20 世纪 70 年代,碳纤维增强聚合物的第二代复合材料开始应用,这类材料在战斗机和直升机上使用量较多,此外在体育娱乐方面,如高尔夫球棒、网球拍、划船桨、自行车等也多用此类材料制造。

为改变陶瓷的脆性,将石墨、碳化硅或聚合物纤维等包埋在陶瓷中,制成的陶瓷基复合材料韧性好,不易碎裂,且可以在极高的温度下使用。这类复合材料可以作为汽车、飞机、火箭发动机的新型结构材料和宇宙飞行器的蒙皮材料。由硼纤维增强 SiC 陶瓷做成的陶瓷瓦片,用黏合剂贴在航天飞机身上,使航天飞机能安全地穿越大气层回到地球上。

金属基复合材料目前也应用在航天领域中,如使用了硼纤维增强铝基体的复合材料。美国的航天飞机整个机身桁架支柱均用 B-Al 复合材料管材,与原设计的铝合金桁架支柱相比,质量减轻 44%。值得注意的是,在民用汽车工业上,20 世纪 80 年代初,日本丰田汽车公司用 SiC 短纤维和 Al_2O_3 颗粒增强的铝基材料制造发动机的活塞,大大提高了发动机寿命并降低了成本。总的来说,复合材料可实现材料性能的最佳结合或者具有显著的各向异性,且作为先进的结构材料来说,在航空、航天等高新技术领域具有重要的用途,因此,这是个重点开发的领域。

第 1 章 聚合物的加工性质

1.1 聚合物的可加工性

聚合物通常可以分为线型聚合物和体型聚合物。在聚合物中,由于长链分子内和分子间强大吸引力的作用,使聚合物表现出各种力学性质。根据聚合物所表现的力学性质和分子热运动特征,可以将聚合物划分为玻璃态(结晶聚合物为结晶态)、高弹态和黏流态,通常称这些状态为聚集态。聚合物可以从一种聚集态转变为另一种聚集态,聚合物的分子结构、聚合物体系的组成、所受应力和环境温度等是影响聚集态转变的主要因素,在聚合物及其组成一定时,聚集态的转变主要与温度有关。处于不同聚集态的聚合物,由于主价键与次价键共同作用构成的内聚能不同而表现出一系列独特的性能,这些性能在很大程度上决定了聚合物对加工技术的适应性,并使聚合物在加工过程中表现出不同的行为。图 1.1 为线型聚合物的聚集态与成型加工的关系示意图。

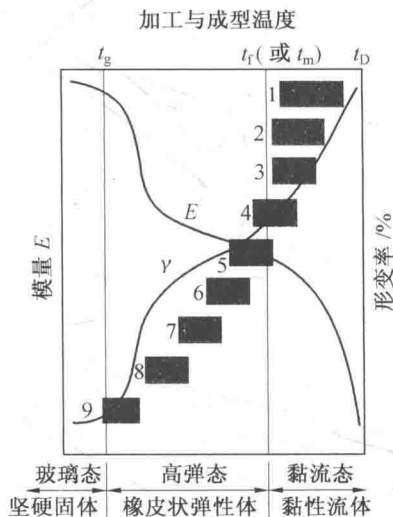


图 1.1 线型聚合物的聚集态与成型加工的关系示意图

- 1—熔融纺丝;2—注射成型;3—薄膜吹塑;4—挤出成型;5—压延成型;6—中空成型;
7—真空和压力成型;8—薄膜和纤维热拉伸;9—薄膜和纤维冷拉伸

由于线型聚合物的聚集态是可逆的,这种可逆性使聚合物材料的加工性更为多样化。聚合物在加工过程中都要经历聚集态转变,了解这些转变的本质和规律就能选择适当的加工方法和确定合理的加工工艺,在保持聚合物原有性能的条件下,能以最少的能量消耗,高效率地制得质量良好的产品。在不同的工况条件下,有其相应的评价方法。

1.1.1 聚合物的可挤压性

聚合物在加工过程中常受到挤压作用,例如聚合物在挤出机和注塑机料筒中、压延机辊筒间以及在模具中都受到挤压作用。

可挤压性是指聚合物通过挤压作用形变时获得形状和保持形状的能力。研究聚合物的挤出性能能对制品的材料和加工工艺做出正确的选择和控制。

挤压成型最常用的聚合物状态为黏流态,当聚合物处于黏流态时,通过挤压获得宏观而有用的形变。挤压过程中,聚合物熔体主要受到剪切作用,故可挤压性主要取决于熔体的剪切黏度和拉伸黏度。大多数聚合物熔体的黏度随剪切力或剪切速率增大而降低。近些年,有人在探讨固态挤出技术。

如果挤压过程材料的黏度很低,虽然材料有良好的流动性,但保持形状的能力较差。相反,熔体的剪切黏度很高时则会造成流动和成型的困难。材料的挤压性质还与加工设备的结构有关。挤压过程中聚合物熔体的流动速率随压力增大而增加。通过流动速率的测量可以决定加工时所需的压力和设备的几何尺寸。材料的挤压性质与聚合物的流变性(剪应力或剪切速率对黏度的关系)、熔融指数和流动速率密切相关。

在熔融指数测定仪中熔体的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 值仅为 $10^{-2} \sim 10 \text{ s}^{-1}$,属于低剪切速率下的流动,远比注射或挤出成型加工中通常的剪切速率($10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$)要低,因此通常测定的熔融指数([MI])不能说明注射或挤出成型时聚合物的实际流动性能。但用[MI]能方便地表示聚合物流动性的高低,对于成型加工中材料的选择和适用性有参考的实用价值。

熔融指数测定仪主要用于测定在给定温度下一些线型聚合物的[MI],如聚乙烯(190°C)、聚丙烯(230°C 或 250°C),此外还用于聚苯乙烯、ABS共聚物、聚丙烯酸酯类、聚酰胺和聚甲醛等。表1.1列出了某些加工方法适宜的熔融指数。熔融指数为1.0时,相当于熔体黏度约为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ 。

表 1.1 某些加工方法适宜的熔融指数

加工方法	产品	所需材料的[MI]
挤出成型	管材	<0.1
	片材、瓶、薄壁管	0.1~0.5
	电线电缆	0.1~1
	薄片、单丝(纯)	0.5~1
	多股丝或纤维	≈ 1
注射成型	瓶(高级玻璃)	1~2
涂布	胶片	9~15
	涂覆纸	9~15
厚壁制件	1~2	
薄壁制件	3~6	

1.1.2 聚合物的可模塑性

可模塑性是指材料在温度和压力作用下形变和在模具中模制成型的能力。具有可模塑

性的材料可通过注射、模压和挤出等成型方法制成各种形状的模式制品。

可模塑性主要取决于材料的流变性、热性质和其他物理力学性质等,在热固性聚合物的情况下还与聚合物的化学反应性有关。

除了测定聚合物的流变性之外,加工过程广泛用来判断聚合物可模塑性的方法是螺旋流动试验。它是通过一个阿基米德螺旋形槽的模具来实现的。

1.1.3 聚合物的可纺性

可纺性是指聚合物材料通过加工形成连续的固态纤维的能力。它主要取决于材料的流变性质、熔体黏度、熔体强度以及熔体的热稳定性和化学稳定性等。作为纺丝材料,首先要求熔体从喷丝板毛细孔流出后能形成稳定细流。细流的稳定性通常与由熔体从喷丝板的流出速度 v 、熔体的黏度 η 和表面张力 γ_F 组成的数群 $v\eta/\gamma_F$ 有关。

在很多情况下,熔体细流的稳定性可简单表示为

$$\frac{L_{\max}}{d} = 36 \frac{v\eta}{\gamma_F} \quad (1.1)$$

式中 $L_{\max}$ ——熔体细流最大稳定长度;

d ——喷丝板毛细孔直径。

由式(1.1)可以看出,增大纺丝速度(相应于熔体细流直径减小)有利于提高细流的稳定性。由于聚合物的熔体黏度较大(通常约 $10^4 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$)、表面张力较小(一般约 $0.025 \text{ N}/\text{m}$),故 η/γ_F 的比值很大,这种关系是聚合物具有可纺性的重要条件。纺丝过程拉伸和冷却的作用都使纺丝熔体黏度增大,也有利于增大纺丝细流的稳定性。但随纺丝速度增大,熔体细流受到的拉应力增加,拉伸形变增大,如果熔体的强度低将出现细流断裂,所以具有可纺性的聚合物还必须具有较高的熔体强度。纺丝细流的熔体强度与纺丝时拉伸速度的稳定性和材料的凝聚能密度有关。不稳定的拉伸速度容易造成纺丝细流断裂。当材料的凝聚能较小时也容易出现凝聚性断裂。对一定聚合物,熔体强度随熔体黏度增大而增加。

作为纺丝材料还要求在纺丝条件下,聚合物有良好的热和化学稳定性,因为聚合物在高温下要停留较长的时间并要经受在设备和毛细孔中流动时的剪切作用。

1.1.4 聚合物的可延性

可延性表示无定形或半结晶固体聚合物在一个方向或两个方向上受到压延或拉伸时形变的能力。材料的这种性质为生产长径比(长度对直径,有时是长度对厚度)很大的产品提供了可能。利用聚合物的可延性,可通过压延或拉伸工艺生产薄膜、片材和纤维。但工业生产上仍以拉伸法用得最多。

线型聚合物的可延性来自于大分子的长链结构和柔性。当固体材料在 $T_g \sim T_m$ (或 T_i) 温度区间受到大于屈服强度的拉力作用时,就产生宏观的塑性延伸形变。形变过程中,在拉伸的同时变细或变薄、变窄。聚合物材料拉伸时典型的应力-应变关系曲线如图 1.2 所示, Oa 线段说明材料初期的形变为普弹形变,杨氏模量高,延伸形变值很小。 ab 处的弯曲说明材料抵抗形变的能力开始降低,出现形变加速的倾向,并由普弹形变转变为高弹形变。 b 点称为屈服点,对应于 b 点的应力称为屈服应力。从 b 点开始,近水平的曲线说明在屈服应力作用下,通过链段的逐渐形变和位移,聚合物逐渐延伸应变增大。在 σ_y 的持续作用下,材料

形变的性质也逐渐由弹性形变发展为以大分子链的解缠和滑移为主的塑性形变。由于材料在拉伸时发热(外力所做的功转化为分子运动的能量,使材料出现宏观的放热效应),温度升高,以致形变明显加速,并出现细颈现象。这种因形变引起发热,使材料变软、形变加速的作用称为应变软化。所谓细颈,就是材料在拉应力作用下截面形状突然变细的一个很短的区域(图1.3)。出现细颈以前材料基本是未拉伸的,细颈部分的材料则是拉伸的。

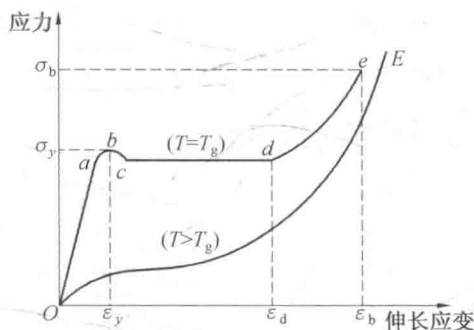


图 1.2 聚合物拉伸时典型的应力-应变关系曲线

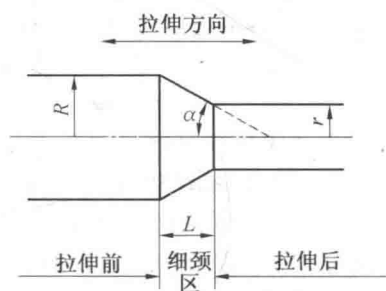


图 1.3 聚合物拉伸时的细颈现象

细颈的出现说明在屈服应力下聚合物中结构单元(链段、大分子和微晶)因拉伸而开始取向。细颈区后(图1.2中cd线段)的材料在恒定应力下被拉长的倍数称为自然拉伸比 A_0 ,显然 A_0 越大聚合物的延伸程度越高,结构单元的取向程度也越高。随着取向程度的提高,大分子间作用力增大,引起聚合物黏度升高,使聚合物表现出“硬化”倾向,形变也趋于稳定而不再发展。取向过程的这种现象称为“应力硬化”,它使材料的杨氏模量增加,抵抗形变的能力增大,引起形变的应力也就相应地升高。当应力达到e点,材料因不能承受应力的作用而被破坏,这时的应力 σ_b 称为抗张强度或极限强度。形变的最大值 ϵ_b 称为断裂伸长率。显然,e点的强度和模量较取向程度较低的c点要高得多。所以在一定温度下,材料在连续拉伸中拉细不会无限地进行下去,应力势必转移到模量较低的低取向部分,使那部分材料进一步取向,从而可以获得全长范围都均匀拉伸的材料。这是聚合物通过拉伸能够生产纺丝纤维和拉幅薄膜等制品的原因。聚合物通过拉伸作用可以产生力学各向异性,从而可以根据需要使材料在某一特定方向(即取向方向)具有比别的方向更高的强度。

聚合物的可延性取决于材料产生塑性形变的能力和应变硬化作用。形变能力与固体聚合物所处的温度有关,在 $T_g \sim T_m$ (或 T_f)温度区间聚合物分子在一定拉应力作用下能产生塑性流动,以满足拉伸过程材料截面尺寸减小的要求。对半结晶聚合物拉伸在稍低于 T_m 以下的温度进行,非晶聚合物则在接近 T_g 的温度进行。适当地升高温度,材料的可延伸性能进一步提高,拉伸比可以更大,甚至一些延伸性较差的聚合物也能进行拉伸。通常把在室温至 T_g 附近的拉伸称为“冷拉伸”,在 T_g 以上的拉伸称为“热拉伸”。当拉伸过程聚合物发生“应变硬化”后,它将限制分子的流动,从而阻止拉伸比的进一步提高。可延性的测定常在小型牵伸试验机中进行。

1.2 聚合物加工过程中的黏弹行为

聚合物在加工过程中通常是从固体变为流体(熔融和流动),再从流体变为固体(冷却

和硬化),所以加工过程中聚合物于不同条件下其外观会分别呈现出固体状态和流体状态,但由于聚合物大分子的长链结构和大分子运动的逐步性质,聚合物的形变和流动不可能是纯弹性和纯黏性的,而是弹性和黏性的综合,即黏弹性。

1.2.1 聚合物的黏弹性形变与加工条件的关系

按照经典的黏弹性理论,加工过程线型聚合物的总形变 γ 可以看成是由普弹形变 γ_E 、推迟高弹形变 γ_H 和黏性形变 γ_V 3 部分组成,可表示为

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_H + \gamma_V = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t}\right) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (1.2)$$

式中, σ ——作用外力;

t ——外力作用时间;

E_1, E_2 ——聚合物的普弹形变模量和推迟高弹形变模量;

η_2, η_3 ——聚合物推迟高弹形变和黏性形变时的黏度。

上述 3 种形变的性质可以从聚合物在外力作用下的形变-时间曲线(图 1.4)看出。

在时间为 t_1 时,聚合物受到外力作用产生形变的普弹形变如图 1.4 中 ab 线段所示, γ_E 值很小,当外力于时间 t_2 解除时,普弹形变也就立刻恢复(图 1.4 中 cd 线段)。它是外力使聚合物大分子键长和键角或聚合物晶体中处于平衡状态的粒子间发生形变和位移所引起。推迟高弹形变是外力较长时间作用于聚合物时,由处于无规热运动的大分子链段形变和位移(构象改变)所贡献,形变值大,具有可逆性,它使聚合物表现出特有的高弹性。黏性形变则是聚合物

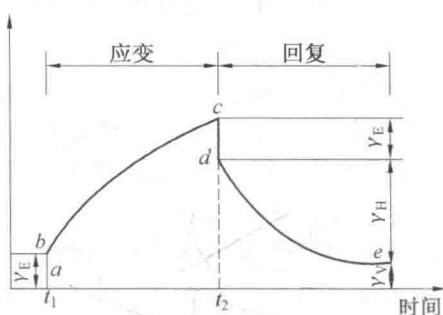


图 1.4 聚合物在外力作用下的形变-时间曲线

在外力作用下沿力作用方向发生的大分子链之间的解缠和相对滑移,表现为宏观流动,形变值大,具有不可逆性。在外力作用时间 t 内($t = t_2 - t_1$),高弹形变和黏性形变如图 1.4 中 bc 线段所示,外力于时间 t_2 解除后,经过一定时间推迟高弹形变 γ_H 完全恢复(图 1.4 中 de 线段),而黏性形变 γ_V 则作为永久形变存留于聚合物中。

在通常的加工条件下,聚合物形变主要由推迟高弹形变和黏性形变(或塑性形变)所组成。从形变性质来看包括可逆形变和不可逆形变两种成分,只是由于加工条件不同而存在两种成分的相对差异。随着温度的升高,式(1.2)中 η_2 和 η_3 都降低, γ_H 和 γ_V 形变值都增加,但 γ_V 随着温度的升高成比例地增大,而 γ_H 随着温度的升高其增大的趋势逐渐减小。当加工温度高于 T_f (或 T_m) 以致聚合物处于黏流态时,聚合物的形变发展则以黏性形变为主。此时,聚合物黏度低流动性大,易于成型;同时由于黏性形变的不可逆性,提高了制品的长期使用过程中的因次稳定性(形状和几何尺寸稳定性的总称),所以很多加工技术都是在聚合物的黏流状态下实现的,例如注射、挤出、薄膜吹塑和熔融纺丝等。但黏流态聚合物的形变并不是纯黏性的,也表现出一定程度的弹性,例如流动中大分子因伸展而储藏了弹性能,当引起流动的外力消除后,伸展的大分子恢复蜷曲的过程就产生了高弹形变,它会使熔体流出管口时出现液流膨胀,严重时还引起熔体破裂现象。这种弹性能如果储存于制品中,还会引起

制品的形状或尺寸的改变。降低制品的因次稳定性,有时还使制品出现内应力。因此即使在黏流态条件下加工聚合物,也应注意这种弹性效应的影响。

加工温度降低到 T_f 以下时,聚合物转变为高弹态,随温度降低,聚合物形变组成中的弹性成分增大。黏性成分减小,由于有效形变值减小,通常较少地在这一范围成型制品。但从式(1.2)中可看出,增大外力 σ 或延长外力作用时间 t , γ_v 能迅速增加,可见在这样的条件下可逆形变能部分地转变为不可逆形变。聚合物在 $T_g \sim T_f$ 内以较大的外力和较长时间作用下产生的不可逆形变常称为塑性形变,其实质是高弹态条件下大分子的强制性流动,增大外力相当于降低了聚合物的流动温度 T_f ,迫使大分子间产生解缠和滑移,因而塑性形变和黏性形变有相似的性质,但习惯上认为前者发生于聚合物固体,后者发生于聚合物流体。因此在 $T_g \sim T_f$ 之间使聚合物产生塑性形变也是一种重要的加工技术。一些不希望材料有很大流动的加技术,如中空容器的吹塑、真空成型、压力成型以及纺丝纤维或薄膜的热拉伸等就是以适当的外力相配合使聚合物在 $T_g \sim T_f$ 内成型的。可见在 $T_g \sim T_f$ (或 T_m) 之间,聚合物的形变主要表现为弹性的形变,但也表现出黏性的性质,调整应力和应力作用时间,并配合适当的温度就能使材料的形变由弹性向塑性转变。但当温度升高到 T_f (或 T_m) 以上时,分子热运动加剧也会使塑性形变弹性回复,从而使制品收缩。例如收缩性包装薄膜就是在 T_g 以上适当温度加热预先经过塑性拉伸而含有可逆形变的薄膜,使其产生弹性回复作用而达到密封包装的目的;此外,丙烯腈(腈纶)膨体纤维也是在 T_g 以上温度加热并进行二次拉伸,然后骤冷保持了可逆性形变的纤维,使其产生不同程度的收缩而制成的。

1.2.2 黏弹性形变的滞后效应

聚合物在加工过程中的形变都是在外力和温度的共同作用下,大分子形变和进行重排的结果。由于聚合物大分子的长链结构和大分子运动的逐步性质,聚合物分子在外力作用时与应力相适应的任何形变都不可能在瞬间完成。通常将聚合物于一定温度下,从受外力作用开始,大分子的形变经过一系列的中间状态过渡到与外力相适应的平衡态的过程看成是一个松弛过程。过程所需的时间称为松弛时间。所以式(1.2)又可表示为

$$\gamma = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-\frac{t}{t^*}}) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (1.3)$$

式中 t^* ——推迟高弹形变松弛时间, $t^* = \eta_2/E_2$, 其数值为应力松弛到最初应力值 $1/e$ (即 36.79%) 所需的时间。

聚合物大分子松弛过程的速度 (即松弛时间) 与分子间相互作用能和热运动能的比值有关。提高温度则热运动能增加,分子间作用能减小,大分子改变构象和重排的速度加快,松弛过程缩短;反之,温度降低则延缓松弛速度,增长松弛时间。所以,温度对聚合物的松弛过程有很大影响。聚合物成型加工正是利用松弛过程对温度的这种依赖性,辅以适当外力使聚合物在较高的温度下能以较快的速度、在较短的时间内经过形变并形成所需形状的制品。

由于松弛过程的存在,材料的形变必然落后于应力的变化,聚合物对外力响应的这种滞后现象称为“滞后效应”或“弹性滞后”。

滞后效应在聚合物加工成型过程中是普遍存在的,例如塑料注射成型制品的变形和收缩。当注射制件脱模时大分子的形变并非已经停止,在储存和使用过程中,制件中大分子的

进一步形变能使制件变形。制品收缩的原因主要是熔体成型时骤冷,使大分子堆积得较松散(即存在“自由体积”)的缘故。在储存或使用过程中,大分子的重排运动的发展,使堆积逐渐紧密以致密度增加、体积收缩。能结晶的聚合物则因逐渐形成结晶结构而使成型制品体积收缩。制品体积收缩的程度是随冷却速度增大而变得严重的,所以加工过程中急冷(骤冷)对制件的质量通常是不利的。无论是变形或是体积收缩,都将降低制品的因次稳定性;严重的变形或收缩不匀还会在制品中形成内应力,甚至引起制品开裂;同时降低制品的综合性能。

在 $T_g \sim T_f$ 内对成型制品进行热处理,可以缩短大分子形变的松弛时间,加速结晶聚合物的结晶速度,使制品的形状能较快地稳定下来。某些制品在热处理过程辅以溶胀作用(在水或溶剂中热处理或将制品置于溶剂蒸气中热处理,更能缩短松弛时间),例如在纤维拉伸定型的热处理中,若吹入瞬时水蒸气,有利于较快地消除纤维中的内应力,提高纤维使用的稳定性。通过热处理不仅可以使制品中内应力降低,还能改善聚合物的物理机械性能,这对于那些链段刚性较大、成型过程中容易冻结内应力的聚合物如聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯乙烯等有很重要的意义。

第2章 聚合物的流变性质与加工

流动是加工的基础,聚合物流体的流动不是纯黏性流动,因此使其加工也具有特殊性。

2.1 聚合物流体的非牛顿剪切黏性

聚合物流体可以是处于黏流温度 T_f 或熔点 T_m 以上的熔融态聚合物(即熔体),也可以是在不高的温度下仍保持为流动液体的聚合物溶液或悬浮体(即分散体)。这些流体形式在聚合物加工过程中都有广泛的应用。但聚合物熔体的应用在大多数塑料、橡胶和某些纤维的加工成型中占有更重要的地位。因此,有关聚合物流体流动行为的讨论将以熔体的形式为主,在适当地方再结合溶液或悬浮体的流动行为加以比较。

加工过程中聚合物的流变性质主要表现为黏度的变化,所以聚合物流体的黏度及其变化是聚合物加工过程中最为重要的参数。根据流动过程聚合物黏度与应力或应变速率的关系,可以将聚合物的流动行为分为两大类:牛顿流体,其流动行为称为牛顿型流动;非牛顿流体,其流动行为称为非牛顿型流动。

2.1.1 聚合物流体的流动行为

聚合物流体的流动行为可用黏度表征。黏度不仅与温度有关,而且与剪切速率有关,在剪切速率不大的范围内,流体剪切应力 σ_{12} 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 之间呈线性关系并服从牛顿定律,即

$$\sigma_{12} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

式中 η ——牛顿黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

黏度是流体本身所固有的性质,其大小表征抵抗外力所引起的流体变形的能力。一般将遵循牛顿黏性定律的流体称为牛顿流体(Newtonian fluid)。聚合物流体在加工过程中的剪切速率范围内的流动大多不是牛顿流动,其剪切应力(shear stress)与剪切速率(shear rate)之间不呈线性关系,其黏度随剪切速率而变,不符合牛顿定律,这类流体称为非牛顿流体(non-Newtonian fluid)。

有多种描述非牛顿流体流动的关系式,用得最多的是幂律定律,即

$$\sigma_{12} = K \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

式中 K ——黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

$n = \frac{d \ln \sigma_{12}}{d \ln \dot{\gamma}}$ ——非牛顿指数,用来表征流体偏离牛顿型流动的程度。 n 值偏离整数 1

越远,非牛顿性越强。

将式(2.2)与式(2.1)对比,可以将式(2.2)变为