

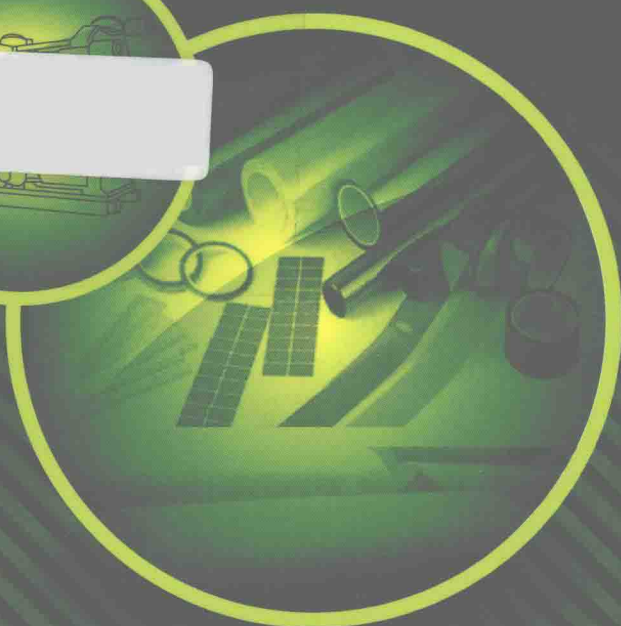
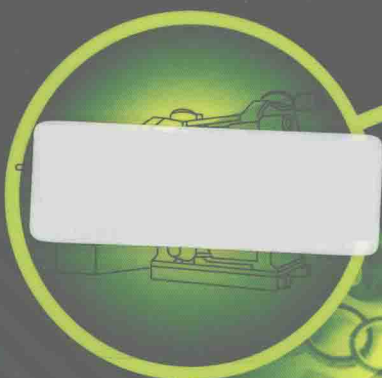
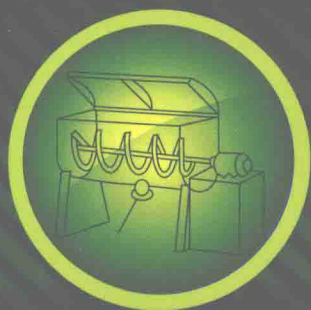


高职高专项目导向系列教材

高分子材料加工技术

★ 石红锦 主编

GAOFENZI CAILIAO
JIAGONG JISHU



化学工业出版社

高职高专项目导向系列教材

高分子材料加工技术

石红锦 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材主要内容分为八个学习情境。情境一重点阐述了高分子材料的加工性质、高分子材料的流变性、高分子材料的热性能及常用的高分子材料；情境二选择了3个任务，介绍了成型用物料的配制；情境三、四、五、六、七，选择了8个任务，以具体制品的生产为主线，阐述了塑料制品生产设备结构与使用、生产工艺及生产过程影响因素等；情境八选择了3个任务，介绍了橡胶的配方设计、塑炼与混炼以及橡胶的压延成型。

本教材题材新颖，实践操作性强，注重学生实践技能的培养与训练，体现了以任务驱动、项目导向的“教、学、做”一体化的教学改革模式，实现了课程内容与国家职业标准相衔接，可作为高职高专化工技术类和高分子材料应用技术专业以及相关专业教材，也可供从事高分子材料加工行业的工程技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料加工技术/石红锦主编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 2
高职高专项目导向系列教材
ISBN 978-7-122-19224-0

I. ①高… II. ①石… III. ①高分子材料-加工-高等职业教育-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 291951 号

责任编辑: 张双进 窦 臻
责任校对: 边 涛

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 刘丽华

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: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 230 千字 2014 年 7 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: 27.00 元

版权所有 违者必究

前言

本书的编写主要是为了适应高职院校以任务驱动、项目导向的“教、学、做”一体化的教学改革趋势，整合高分子材料基本加工工艺、高分子材料加工实训等相关的学习内容，重新构成高分子材料加工技术课程。以典型产品（如 PPR 管材的挤出生产、PE 挤出吹塑薄膜的生产等）为导向，根据高分子材料加工工作岗位（群）职业能力的要求，采用真实的工作任务，整个学习过程知识和能力训练安排体现渐进性，实现任务由模拟到真实的工作岗位推进过程。本教材以教学任务的形式编写，每一个任务是一个独立的模块，实际教学中可以灵活安排。

本书按照生产任务、任务分析、相关知识、任务实施、归纳总结、综合评价、任务拓展等项目化课程体例格式编写，表现形式多样化，做到了图文并茂、直观易读。

本书由辽宁石化职业技术学院石红锦主编；在编写过程中，得到了辽宁石化职业技术学院高分子材料专业教研室张立新老师、杨连成老师、付丽丽老师、马超老师及赵若东老师的大力支持，在此表示感谢！

由于编者的水平有限，难免存在不妥之处，敬请大家批评指正。

编者

2013 年 8 月

目录

情境一 高分子材料加工技术的基础知识

1

任务一 高分子材料的加工性质 1

一、概述 1

二、高分子材料的加工性 2

任务二 高分子材料的流变性 7

一、高分子材料流体的流动类型 ... 7

二、高分子材料流体的剪切流动 ... 8

三、高分子材料流体的拉伸流动 13

四、影响高分子材料流变行为的主要因素 14

五、在简单几何形状管道中高分子熔体的流动 21

六、高分子材料加工中的物理和

化学变化 27

任务三 高分子材料加工中的热行为 35

一、高分子材料的热物理特性 35

二、高分子材料加工中的热传导 37

三、高分子材料加工中的生热 39

任务四 常用的高分子材料 42

一、常用的树脂 42

二、常用的生胶 44

情境二 高分子材料成型用物料的配制

46

任务一 硬 PVC 塑料管材的原料配方及

初混合 46

【生产任务】 46

【任务分析】 46

【相关知识】 46

一、物料的组成和助剂的作用 46

二、高分子物料混合 48

【任务实施】 51

【归纳总结】 51

【综合评价】 51

【任务拓展】 51

任务二 塑料 PVC 分散体的制备 52

【生产任务】 52

【任务分析】 52

【相关知识】 52

一、塑料分散体的分类 52

二、分散体的组分及其作用 52

三、分散体的制备 53

四、PVC 糊生产举例 54

【任务实施】 55

【归纳总结】 55

【综合评价】 56

【任务拓展】 56

任务三 PE 色母料的制备 56

【生产任务】 56

【任务分析】 56

【相关知识】 57

一、色母料简介 57

二、色母料的生产工艺 57

三、使用色母料的优点及常见问题 63

【任务实施】 64

【归纳总结】 64

【综合评价】 65

【任务拓展】 65

情境三 塑料挤出成型加工技术

66

任务一 挤出生产 PPR 塑料管材 66

【生产任务】 66

【任务分析】 66

【相关知识】 66

一、PPR 塑料管材简介 66

二、PPR 的生产工艺 67

三、PPR 管材的性能及用途 73

【任务实施】 74

【归纳总结】 74

【综合评价】 74

【任务拓展】 75

任务二 挤出吹塑 PE 塑料薄膜 75

【生产任务】 75

【任务分析】 75

【相关知识】 75

一、PE 薄膜简介 76

二、PE 吹塑薄膜的生产工艺 76

三、PE 吹塑薄膜的性能及用途 79

【任务实施】 79

【归纳总结】 80

【综合评价】 80

【任务拓展】 81

任务三 挤出流延 PP 塑料薄膜 81

【生产任务】 81

【任务分析】 81

【相关知识】 81

一、CPP 薄膜简介 81

二、CPP 流延薄膜的生产工艺 81

三、CPP 流延薄膜的性能及用途 84

【任务实施】 84

【归纳总结】 84

【综合评价】 85

【任务拓展】 85

任务四 挤出生产 PVC 板材 85

【生产任务】 86

【任务分析】 86

【相关知识】 86

一、PVC 板材简介 86

二、PVC 板材的挤出生产工艺 86

三、PVC 板材的性能及用途 88

【任务实施】 89

【归纳总结】 89

【综合评价】 90

【任务拓展】 90

情境四 塑料注塑成型加工技术

91

任务一 注塑 PVC 塑料拉伸试样 91

【生产任务】 91

【任务分析】 91

【相关知识】 91

一、注塑制品简介 91

二、注塑机的主要参数 91

三、塑料注塑工艺过程 94

四、成型周期 95

五、塑料注塑基本工艺 96

【任务实施】 99

【归纳总结】 99

【综合评价】 99

【任务拓展】 99

情境五 塑料压延成型加工技术

101

任务一 SPVC 压延薄膜的生产 101

【生产任务】 101

【任务分析】 101

【相关知识】 101

一、压延生产的特点 101

二、压延设备 101

三、压延成型原理 104

四、SPVC 塑料薄膜压延工艺 106

【任务实施】	109	【综合评价】	109
【归纳总结】	109	【任务拓展】	110

◆ 情境六 塑料模压成型加工技术 111

任务一 热固性塑料 PF 的模压成型 ...	111	三、模压成型工艺	112
【生产任务】	111	四、PF 模压生产操作步骤	118
【任务分析】	111	【任务实施】	118
【相关知识】	111	【归纳总结】	118
一、酚醛树脂制品简介	111	【综合评价】	119
二、模压成型原理	112	【任务拓展】	119

◆ 情境七 泡沫塑料加工技术 120

任务一 LDPE 泡沫塑料板的制备	120	三、泡沫塑料的发泡方法	121
【生产任务】	120	四、聚乙烯泡沫塑料生产工艺 ...	123
【任务分析】	120	【任务实施】	125
【相关知识】	120	【归纳总结】	125
一、泡沫塑料简介	120	【综合评价】	125
二、泡沫塑料气泡成型原理	120	【任务拓展】	126

◆ 情境八 橡胶加工技术 127

任务一 橡胶的配方设计	127	二、橡胶的混炼工艺	138
【生产任务】	127	三、混炼胶的质量检测	142
【任务分析】	127	【任务实施】	142
【相关知识】	127	【归纳总结】	142
一、生胶	127	【综合评价】	143
二、配合剂	129	【任务拓展】	143
三、橡胶制品的骨架、增强材料	131	任务三 橡胶的压延成型	143
【任务实施】	132	【生产任务】	143
【归纳总结】	132	【任务分析】	143
【综合评价】	132	【相关知识】	143
【任务拓展】	133	一、压延前的准备	144
任务二 橡胶的塑炼和混炼	133	二、压延工艺	145
【生产任务】	133	【任务实施】	149
【任务分析】	133	【归纳总结】	149
【相关知识】	133	【综合评价】	150
一、生胶的塑炼	133	【任务拓展】	150

◆ 参考文献 151



情境一

高分子材料加工技术的基础知识

任务一 高分子材料的加工性质

一、概述

能源工程、信息工程、生物工程、材料工程构成现代文明的四大支柱，材料的发展直接影响到各个行业的进步及科学技术的发展，直接影响人们的生活。人们一般将材料分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料等。高分子材料的品种多、生产成本低、性能各具特色、适用范围广，促使高聚物合成和高分子材料加工有了更快的发展。各种高聚物（塑料、橡胶、纤维等）的产量已超过六千万吨，而加工技术理论研究、加工设备设计和加工过程自动化控制等方面都有较大进展，产品质量和生产效率大大提高，产品应用领域也大大增加。

高分子材料工业包含高聚物的合成和高分子材料制品的生产（即高分子材料加工）两个部分。没有高聚物的合成，就没有高分子材料制品的生产。但是没有高分子材料制品的生产，高分子就不可能成为人类生产或生活资源。所以两部分是一个体系的两个连续部分，是相互依存的。

高聚物的合成是将小分子单体聚合成相对分子质量在 10000 以上的高聚物，高分子材料加工是使高分子材料转变为具有一定的形状、性能、使用价值的实用材料或制品的一种工程技术。

高分子材料加工使高聚物的形状、结构、性能等发生变化，形状改变是为了满足使用要求，例如，将高聚物粉料或粒料制成薄膜、管材等各种形状的制品，形状的改变大部分是通过使高分子材料流动变形来实现的，在转变时，材料的结构发生变化，结构的转变有宏观结构的变化与微观结构的变化，如结晶和取向引起的聚集态的变化、交联、降解等，性能随结构的改变而改变，如硫化使橡胶具有高弹性。

高聚物的加工，一般包括两个过程。首先在一定条件下使高分子材料产生流动变形，并能取得所需形状；其次是想办法保持取得的形状使其在常温下不变形。高分子材料的加工形式主要有高聚物熔体的加工、高聚物溶液的加工、预聚物的加工、类橡胶类高聚物的加工、高聚物分散体的加工及高聚物的机械加工等，除机械加工外，其他加工形式基本遵循先流动再硬化（固化）这个过程。在加工过程中，有时主要发生物理变化，如大多数热塑性材料的加工；有时主要发生化学变化，如预聚物发生交联反应；有时既有物理变化又有化学变化，如热固性材料的模压成型。

高分子材料具有很好的加工性能，如可挤压性、可模塑性、可延性、可纺性等，为高分

子材料的加工提供了有利条件。高分子材料的成型方法主要有高聚物的挤出、注塑、压延、模压、浇铸、真空成型等。

二、高分子材料的加工性

高聚物大分子长链间相互缠结,由于分子间、分子内强大吸引力的作用聚集在一起,使其表现出各种力学性质,高分子材料加工过程中所表现出的很多性质和行为都与高聚物聚集态所处的状态有关。

1. 高聚物的聚集态

高聚物的聚集态一般划分为三态,即玻璃态(结晶高聚物为结晶态)、高弹态、黏流态,处于不同聚集态的高聚物表现出不同的性能,在加工中表现出不同的行为。

高聚物在一定因素(如高聚物的结构、体系组成、受力情况、温度等)的影响下,可以从一种聚集态转变为另一种聚集态,了解聚集态转变的规律和实质可以在保证高聚物性能的基础上,选择合理的加工工艺和方法,消耗最少的能源,制备符合质量要求的产品。

高分子聚集态与材料性质、加工性能的关系如表 1-1 所示。

表 1-1 高分子聚集态与材料性质、加工性能的关系

聚 集 态	高聚物状态	材 料 性 质	加 工 性 能
玻璃态 $T < T_g$	坚硬固体	主价键和次价键形成的内聚力,有一定的变形能力,可逆;弹性模量高、形变小	可通过机械加工(车、铣、削、刨),不宜进行大形变的加工;在 T_g 以下某温度(脆化温度)材料受力容易发生脆性断裂
高弹态 $T_g < T < T_f$	固态与液态的中间态	可发生较大形变,形变可逆,由于高弹性形变的平衡和材料恢复形变需要一定的时间,为了定型,需迅速冷却到 T_g 以下	非晶高聚物在接近 T_f 的温度区间内,可真空、压力、压延和弯曲成型 结晶高聚物在 T_g 与 T_m 之间可进行薄膜或纤维拉伸
黏流态 $T_f < T < T_d$	液态 (熔体)	稍高于 T_f 材料类橡胶流动行为,有较为适宜的流动性 比 T_f 更高温度,分子热运动大大激化,模量降低很快,材料易流动,为不可逆的黏性形变	压延、挤出、吹塑、生胶塑炼等 熔融纺丝、注塑、挤出、吹塑、贴合,过高的温度易造成注塑时溢料、挤出时制品扭曲等
$T > T_d$	液态	黏度降低很快,容易引起高分子材料分解	物理机械性能降低,外观不理想,不适合加工

T_f (T_m) 与 T_g 一样都是高聚物材料成型加工的重要参考温度,对于结晶高聚物 T_g 与 T_m 有一定关系,例如链结构不对称的结晶高聚物 T_m (K) : T_g (K) $\approx 3 : 2$ 。

线形高聚物的聚集态是可逆的,这使高分子材料的加工性更为多样化,常用的热塑性高分子材料的加工方法有挤出、注塑等,图 1-1 用线形高聚物的模量-温度曲线表示了聚集态和加工方法的关系。

由图 1-1 可知,高分子材料加工,不同的温度会引起不同的行为,适合不同的加工方法。

2. 高分子材料的可挤压性

加工与成型方法的适应性

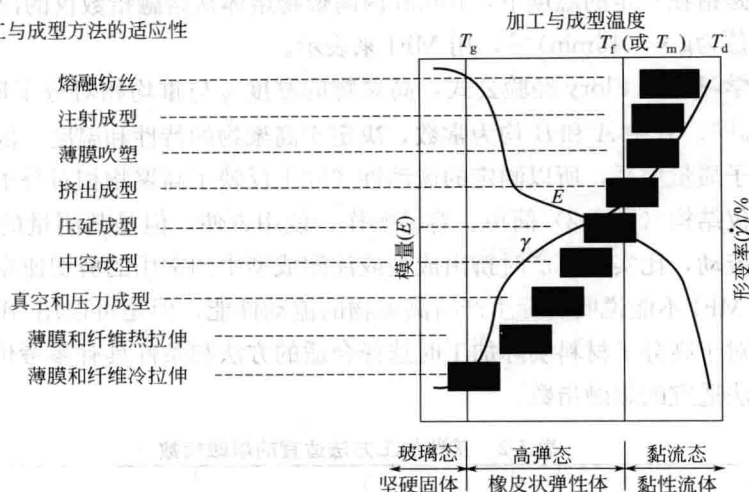


图 1-1 线形高聚物聚集态与加工方法的关系

高分子材料在加工时常常受到挤压作用，例如高分子材料在挤出机、注塑机料筒中、在压延机辊筒间以及在模具中都会受到挤压作用。

高分子材料的可挤压性是指高聚物通过挤压作用发生形变时获得形状和保持形状的能力。通过研究高分子材料的可挤压性质能对制品的材料和加工工艺做出正确的选择和控制。

(1) 高分子材料可挤压性的影响因素 通常固体状态下的高分子材料是不能通过挤压成型的，只有当高分子材料处于黏流态时才能通过挤压获得所需的、有用的形变。一般情况下，高分子材料以熔体的状态进行挤压，主要受到剪切作用，所以，高分子材料的可挤压性主要取决于高聚物熔体的剪切黏度和拉伸黏度。

大多数高聚物熔体的黏度随剪切力或剪切速率增大而降低。挤压过程中，当高分子材料的黏度很低时，其流动性较好，但是其形变保持能力较差；当熔体的黏度很高时，则会导致高分子材料流动和成型困难。

高分子材料的可挤压性还与成型加工设备的结构有关。挤压过程中，高聚物熔体的流动速率会随压力增大而增加，我们通过对流动速率的测量决定高分子材料在加工时所需要的压力和加工设备的几何尺寸。

(2) 高分子材料可挤压性的表征方法 由于高分子材料的挤压性与高聚物的流变性、熔融指数和流变速率密切相关，所以可通过测定高聚物流变性、熔融指数来表征高分子材料的可挤压性。高聚物的流变性将在任务二中详细介绍，这里只介绍熔融指数的测定方法。

熔融指数是评价高聚物熔体可挤压性的一个常用的方法，它使用熔融指数仪测定在给定剪切力下高聚物的流动性。

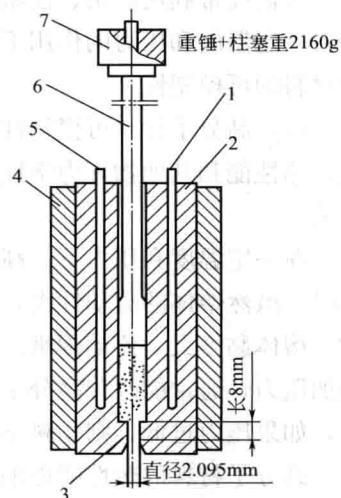


图 1-2 熔融指数仪结构

1—测温管；2—料筒；3—出料孔；4—保温层；5—加热器；6—柱塞；7—重锤

熔融指数是指在一定的温度下, 10min 内高聚物熔体从熔融指数仪的出料孔连续挤出的质量 (g), 单位为 $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$, 用 MFI 来表示。

根据之前学习过的 Flory 经验公式, 高聚物的黏度 η 与重均相对分子质量 $\bar{M}_w$ 的关系为 $\lg \eta = A + B \bar{M}_w^{1/2}$ 。式中 A 和 B 均为常数, 决定于高聚物的特性和温度。因为高聚物的黏度与重均相对分子质量关系, 所以测定的流动性实际上反映了高聚物相对分子质量的高低。

熔融指数仪结构 (图 1-2) 简单、容易操作、使用方便, 但是其测量的剪切速率属于低剪切速率下的流动, 比实际生产时挤出成型或注塑成型中的常用的剪切速率低, 所以我们测得的熔融指数 MFI 不能说明实际生产时高聚物的流动性能, 但是可以用 MFI 表征高聚物流动性的高低, 对于高分子材料实际加工时选择合适的方法和条件具有参考价值。表 1-2 表明了某些加工方法适宜的熔融指数。

表 1-2 某些加工方法适宜的熔融指数

加工方法	产 品	所需材料的 MFI	加工方法	产 品	所需材料的 MFI
挤出成型	管材	<0.1	注塑成型	瓶(玻璃状物)	1~2
	片材、瓶	0.1~0.5		胶片(流延薄膜)	9~15
	薄壁管			模压制件	1~2
	电线电缆	0.1~1		薄壁制件	3~6
	薄片	0.5~1	涂布	涂覆纸	9~15
	单丝(绳)		真空成型	制件	0.2~0.5
	多股丝或纤维	约 1			

3. 高分子材料的可模塑性

人们经常利用挤出、注塑、模压等方法使高分子材料在模具中制成各种形状的制品, 这种在一定温度和压力的作用下, 使高分子材料发生形变和在模具中模制成型的能力称为高分子材料的可模塑性。

(1) 高分子材料可模塑性的影响因素 高分子材料的可模塑性主要和高分子材料的流变性、热性能和其他物理力学性能等有关, 如果是热固性高聚物, 还和高聚物的化学反应性质有关。

在一定温度和压力下, 高分子材料的可模塑性和流动性的关系如图 1-3 所示。当温度过高时, 虽然熔体的流动性大, 易于成型, 但会引起高聚物分解, 制品收缩率大; 当温度过低时, 熔体黏度大, 流动困难, 成型性差, 因为材料弹性较大明显使制品形状稳定性差。适当增加压力, 通常能改善高分子的流动性, 但如果压力过高, 将引起物料溢料和制品内应力增加, 如果压力过低, 则物料不能充满模腔, 造成缺料。

高分子材料的热性能影响材料的加工与冷却的过程, 从而影响熔体的流动性和硬化速度, 影响高分子制品的性质 (取向、结晶等)。因此, 高分子材料的模压条件不但影响材料的可模塑性, 且对制品的力学性能、外观、尺寸及制品中的结晶和取向等都有很大影响。

模具的结构尺寸也影响高聚物的模塑性, 不良的模具结构甚至会使成型失败。

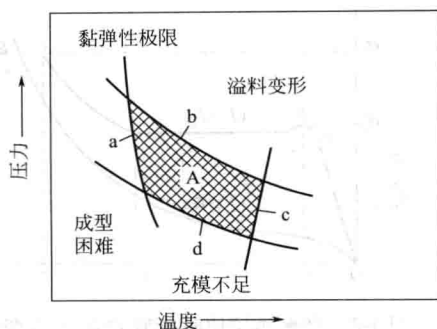
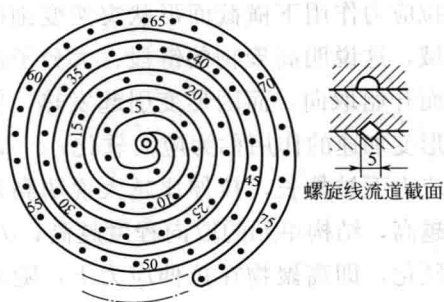


图 1-3 模塑面积

a—表面不良线；b—溢料线；c—分解线；
d—缺料线；A—成型区域

图 1-4 螺旋流动试验模具示意
(入口在螺旋中央)

(2) 高分子材料可模塑性的表征方法 高分子材料加工过程中，一般用螺旋流动试验来评价高分子材料的可模塑性，试验模具的结构如图 1-4 所示，试验测试是通过一个有阿基米德螺旋形槽的模具来实现的。

测试时，高聚物熔体在注塑压力的推动下，从中部（螺旋中央入口）注入模具中，伴随流动过程熔体逐渐冷却并硬化为螺线，由螺线的长短不同反映出不同种类高聚物流动性的差异。

螺线长度和高聚物的流动性和熔体压力有关，螺线越长，流动性越好；挤压熔体压力越大，螺线长度越大；挤压时间（或注塑时间）对螺线长度也有影响；高聚物黏度增加，螺线长度减少。增大螺槽几何尺寸也能增大螺线长度。

螺旋流动实验主要可以得到：

- ① 高聚物在宽广的剪切应力和温度范围内的流变性质；
- ② 模塑时温度、压力和模塑周期等的最佳条件；
- ③ 高聚物相对分子质量和配方中各种助剂成分和用量对模塑材料流动性和加工条件的影响关系；
- ④ 成型模具浇口和模腔形状与尺寸对材料流动性和模塑条件的影响（可通过设计和试验多种不同类型的螺旋模具来实现）。

4. 高分子材料的可延性

高分子材料的可延性是指高聚物在一个方向或两个方向上受到压延或拉伸时变形的能力。利用高分子材料的可延性，可通过压延或拉伸工艺生产薄膜、片材和纤维。

线形高聚物的可延性来自大分子的长链结构和柔性，高聚物在 $T_g \sim T_f$ （或 T_m ）温度范围内受到拉力作用会产生塑性变形，高分子材料的应力-应变关系如图 1-5 所示。

高聚物在拉伸过程中发生形变同时变细、变窄、变薄，其中 $O \sim a$ 段时材料形变为普通弹性形变，弹性模量高、拉伸形变值很小； $a \sim b$ 段说明材料抵抗形变的能力开始降低，出现加速形变的倾向，由普弹形变转变为高弹形变； b 点为屈服点，对应的应力为屈服应力 σ_y ，从 b 点开始，高聚物链段开始逐渐运动，应变增加，在屈服应力的持续作用下， $b \sim c$ 段形变由弹性形变发展成为以大分子链运动为主的塑性变形，材料在拉伸时发热，温度升高，

使形变明显加速,出现细颈现象,细颈现象就是材料在拉应力作用下横截面形状突然变细的一个很短的区域,这说明高聚物的链段、大分子链和微晶因拉伸而开始取向,而因形变引起发热,使材料变软从而形变加速的作用称为应力软化; $c \sim d$ 段材料在一定应力下被拉长,拉伸比越大说明高聚物的延伸程度越高,结构单元的取向程度越高; $d \sim e$ 段出现应力硬化,即高聚物在拉伸应力下,随取向程度的提高大分子间作用力增大,引起高聚物黏度升高,使高聚物表现出硬化倾向,形变也趋于稳定而不再发展。应力硬化使材料的弹性模量增加,抵抗形变的能力增大,引起形变的应力也就相应的升高。 e 点为断裂点,材料因不能承受应力而断裂,对应的应力 σ_b 称为拉伸应力。断裂时的形变 ε_b 称为断裂伸长率。

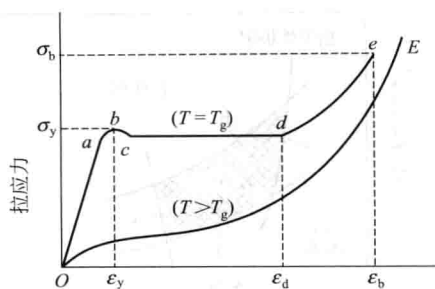


图 1-5 高聚物拉伸时典型的应力-应变图

从图 1-5 中可以看出, e 点的强度比取向程度较低的 c 点要高得多,这说明在一定温度下,高分子材料在拉伸过程中,拉伸应力会转移到弹性模量较低的低取向部分,使其进一步取向,获得整体均匀的拉伸制品,产生在物理力学上的各向异性,因此可根据需要使高分子材料在某一方向具有比其他方向更高的强度,这也是可通过拉伸生产纤维和薄膜制品的原因。

高聚物可延性取决于其产生塑性形变的能力和应变硬化作用。产生形变的能力与温度有关,高聚物分子可以 $T_g \sim T_m$ (T_f) 的温度范围内,在一定拉伸应力的作用下产生塑性流动,适当的提高温度可提高延展性能,甚至一些延展性能较差的高聚物也可以拉伸。半结晶高聚物一般在稍低于 T_m 以下温度进行拉伸,非晶态高聚物在接近 T_g 的温度进行。一般,我们把在室温至 T_g 附近进行的拉伸称为冷拉伸;在 T_g 以上的温度下进行的拉伸称为热拉伸。拉伸过程中发生应力硬化后,拉伸性能迅速下降。

可延性的测定可使用万能微电子试验机,测试其拉伸强度和断裂伸长率。

5. 高分子材料的可纺性

高分子材料的可纺性是指高聚物材料具有通过加工形成连续的有一定强度的固化纤维的能力。

影响高分子材料的可纺性的影响因素包括流变性、熔体黏度、熔体强度、熔体的热稳定性和化学稳定性等。

生产纤维的高分子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熔体从喷丝板的流出速度、熔体的黏度和表面张力有关。纤维生产过程由于拉伸和冷却的作用使熔体黏度增大,也有利于增大熔体细流的稳定性。但随纺丝速度增大,熔体细流受到的拉应力增加,拉伸变形增大,如果熔体的强度低将出现细流断裂。故具有可纺性的高聚物还必须具有较高的熔体强度。不稳定的拉伸速度容易造成熔体细流断裂。如果高分子材料的凝聚能较小,则会出现凝聚性断裂。对一定高聚物,熔体强度随熔体黏度增大而增加。

生产纤维的高聚物还要有良好的热稳定性和化学稳定性,因为要在高温下停留较长的时间,生产时还会受到设备对高聚物的剪切作用。

任务二 高分子材料的流变性

高分子材料的加工过程如塑料成型、橡胶加工等大多数都要依靠外力作用产生流动和形变,来实现从原料到制品的转换,研究高分子流体形变与流动的科学称为高分子材料的流变学。主要研究在应力作用下,高分子材料产生弹性、塑性、黏性形变的行为以及这些行为与各种因素(高聚物的结构与性质、温度、所受应力的大小和作用方式、应力作用时间以及高分子材料的组成等)之间的关系。由于流动与形变是高分子材料加工过程最基本的工艺特征,所以研究流变学对于高分子材料加工具有重要意义。

但是高聚物的流变行为非常复杂,如高聚物熔体在黏性流动时不仅有弹性行为还有热效应,所以要准确测定高聚物熔体的流变行为比较困难,关于流变学的解释有很多也是经验性的,与真实情况不完全符合,有关理论还不是十分完善。尽管如此,流变学仍是高分子材料加工理论的重要组成部分,深刻了解加工过程中的流变行为及其规律,对原料的选择和使用、加工工艺的选择、分析和处理加工中的工艺问题、加工设备的设计、性能良好制品的获得等有重要的指导作用。

大多数高分子材料在加工过程中要求具有一定的流动性与可塑性,因此必须对高聚物进行熔融或溶解使之成为高聚物流体,一种是高聚物熔体,一种是高聚物溶液。

高分子材料加工时发生形变是因为受到外力作用,受力后内部产生与外力作用相平衡的应力,按照受力方式的不同,应力通常有剪切应力、拉伸应力、流体静压力三种类型,随应力产生的形变称为应变,单位时间内的应变称为应变速率(或速度梯度)。

高聚物流体在加工过程中的受力比较复杂,因此相对应的应变也比较复杂,其实际的应变往往是两种或多种简单应变的叠加,剪切应力造成的剪切应变起主要作用。拉伸应力造成的拉伸应变也有相当重要的作用,而静压力对流体流动性质的作用主要体现在对黏度的影响上。

高聚物流体的流变性质主要表现为黏度的变化,根据黏度与应力或应变速率的关系,可将流体分为以下两类:牛顿流体和非牛顿流体。

一、高分子材料流体的流动类型

高聚物熔体在成型条件下的流速、外部作用力形式、流道几何形状和热量传递情况的不同可表现出不同的流动类型。

1. 层流和湍流

我们知道,当雷诺数 $Re < 2000$ 为层流流动, $Re > 4000$ 为湍流流动, Re 在 $2000 \sim 4000$ 之间是层流到湍流的过渡区,高分子材料流体在加工成型条件下的雷诺数 Re 很少大于 1,一般呈现层流状态。这是因为高聚物流体黏度高,如 LDPE(低密度聚乙烯)的黏度为 $30 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,而且流速较低,加工过程中剪切速率不大于 10^4 s^{-1} ,因此高聚物熔体成型条件下的 $Re < 1$,呈现层流状态。但如果经小浇口的熔体注塑进大型腔,由于剪切应力过大等原因,会出现弹性的湍流,造成熔体的破碎和不规则变形。

2. 稳定流动与不稳定流动

高聚物流体在流道中流动时,流体在任何部位的流动状况及一切影响流体流动的因素不随时间而变化,此种流动称为稳定流动。稳定流动不是指流体的各质点的速度以及物理状态都相同,而是指在任何质点均不随时间而变化。如在正常工作的挤出机中,高聚物熔体随螺杆螺槽向前的流速、流量、压力和温度分布等参数不随时间而变动。

高聚物流体在流道中流动时,其流动状况及影响流动的各种因素都随时间而变化,此种流动称为不稳定流动。如在注塑成型的充模过程中,在模腔内各质点的流动速率、温度和压力等影响因素均随时间而变化。

3. 等温流动和非等温流动

流体各处的温度保持不变情况下的流动称为等温流动。在等温流动情况下,流体与外界可以进行热量传递,但传入和输出的热量保持相等,达到平衡。

流体各处的温度随时间发生变化的流动称为非等温流动。一般在进行塑料成型的实际条件下,由于成型工艺要求将流道各区域控制在不同的温度下,而且由于黏性流动过程中伴有生热和热效应,这使高聚物流体在流道的径向和轴向存在一定的温度差,呈现非等温流动。

4. 拉伸流动和剪切流动

即使流体的流动状态为层状稳态流动,流体内各处质点的速度并不完全相同。质点速度的变化方式称为速度分布。按照流体内质点速度分布和流动方向关系,可将高聚物加工时的熔体流动分为拉伸流动和剪切流动。

流动质点的速度梯度方向和流动方向水平为拉伸流动(即流动质点速度只沿流动方向发生变化),拉伸流动有单轴拉伸(合成纤维的拉丝成型)和双轴拉伸(塑料的中空吹塑、薄膜生产等)。

流动质点的速度梯度与流动方向相垂直为剪切流动(即流动质点速度只沿与流动方向垂直的方向发生变化)。剪切流动由于流动的边界条件不同,又分为拖曳流动(由边界的运动产生的流动,如运转滚筒表面对流体的剪切摩擦而产生的流动)和压力流动(边界固定,由外压力作用于流体而产生的流动,如高聚物熔体注塑成型时,在流道内的流动属于压力梯度引起的剪切流动)。图 1-6 表示的是剪切流动与拉伸流动。

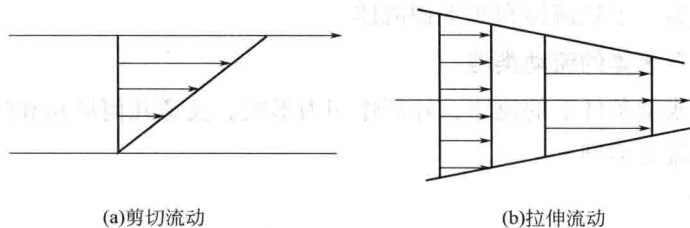


图 1-6 剪切流动与拉伸流动

二、高分子材料流体的剪切流动

(一) 牛顿流体及其流变行为

1. 牛顿黏性定律

一般,高聚物熔体的 $Re \ll 1$,在加工过程中高聚物熔体基本上是层流流动。流体在流动时,流体存在抵抗内部向前运动的特性称为黏性,它是流体内摩擦力的

表现。

在层流流动时，可以看成是一层一层彼此相邻的薄层液体在外力作用下，沿外力方向发生相对位移。速度快的流体层对相邻的速度慢的流体层产生推动向前的力，速度慢的流体层对速度快的产生大小相当、方向相反的力，阻碍向前运动，这种运动着的流体内部相邻两流体层的相互作用力就是流体内摩擦力，它是流体产生阻力的依据。

如图 1-7 所示， F 是外力，为外部作用于面积 A 上的剪切力，使各层流体向右移动。移动面积 A ，移动层至固定面之间的距离为 y ，圆管中流体流动的管中心至管壁的径向距离为 R 。

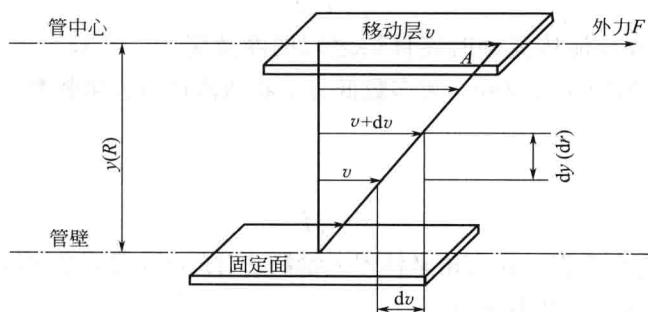


图 1-7 剪切流动的层流模型

对于一定的液体，内摩擦力 F 与两流体层的速度 Δv 成正比，与两层之间的垂直距离 Δy 成反比，与两层间接触面积 A 成正比，即

$$F \propto (\Delta v / \Delta y) A \quad (1-1)$$

式中 F ——外力；

Δv ——速度；

Δy ——两层之间的垂直距离；

A ——两层间接触面积。

引入一个比例系数 η ，即

$$F = \eta (\Delta v / \Delta y) A \quad (1-2)$$

式中 η ——黏度（流体黏性越大，其值越大）， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

单位面积上剪切力称为剪应力，通常以 τ 表示，单位为 Pa 。

$$\tau = F / A = \eta (\Delta v / \Delta y) \quad (1-3)$$

当流体在管内流动时，径向速度的变化不是直线关系，将式 (1-3) 改写成

$$\tau = \eta (dv / dy) \quad (1-4)$$

式中， dv / dy （或 dv / dr ）为垂直流动方向的速度梯度，称为剪切速率，以 $\dot{\gamma}$ 表示，单位 s^{-1} 。

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (1-5)$$

式 (1-3) 或式 (1-4) 所表示的关系，称为牛顿黏性定律。

2. 黏度的物理意义

将式 (1-4) 改写成

$$\eta = \tau / (dv/dy) \quad (1-6)$$

黏度的物理意义是促使流体流动产生单位速度梯度的剪切力，黏度与速度梯度相联系，是流体的固有属性，只有在流动的时候才被表现出来。流体在圆管中流动，由式(1-6)可知，管壁处的速度梯度最大，剪应力也最大；管中心处速度梯度是零，剪应力为零。

黏度值一般可由实验测定，不同液体的黏度不同，同一种液体，温度对黏度影响较大，液体的黏度随温度升高而减小，压力对液体黏度的影响较小，黏度的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

3. 牛顿型流体和非牛顿型流体

理想的线性黏性流体的流动符合牛顿流体的流变方程

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1-7)$$

η 为牛顿黏度，表征流体流动时流体层之间的摩擦阻力，它只与流体的本性和温度有关，不随剪切速率和剪切应力改变，大多数低分子物质流体符合牛顿黏性定律，都可认为是牛顿流体。

将式(1-7)改写

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1-8)$$

式(1-8)称为流变方程，在直角坐标图上绘制 τ 对 $\dot{\gamma}$ 的流动关系曲线是一条通过原点的直线，直线的斜率是流体的牛顿黏度。

凡是不符合牛顿黏性定律的流体称为非牛顿流体， τ 和 $\dot{\gamma}$ 之间不再是线性关系， τ 和 $\dot{\gamma}$ 之比不再是一个常数，随剪切速率发生变化。大部分高分子材料在加工中，流动行为不符合牛顿黏性定律，属于非牛顿流体。

(二) 非牛顿流体及其流变行为

在直角坐标图上绘制 τ 对 $\dot{\gamma}$ 的流动关系曲线时，不同类型的非牛顿流体的流动曲线已不是简单的直线，而是向上或向下弯曲的复杂曲线，如图 1-8 所示。这说明不同类型的非牛顿流体的黏度对剪切速率的依赖性不同（见图 1-9）。

根据流体的流动曲线或流变行为方程，非牛顿流体分类如图 1-10 所示。

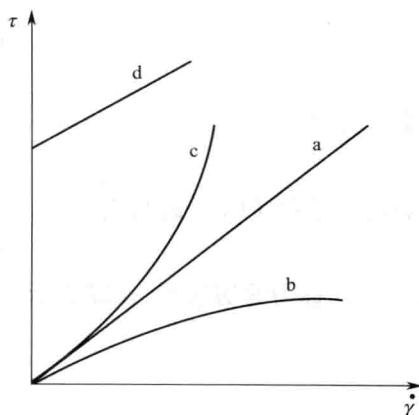


图 1-8 不同类型流体的流动曲线
a—牛顿流体；b—假塑性流体；
c—胀塑性流体；d—宾哈流体

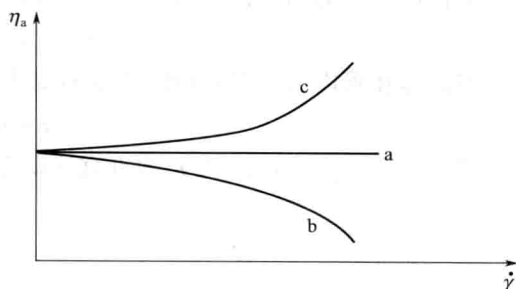


图 1-9 不同类型流体的黏度-剪切速率关系
a—牛顿流体；b—假塑性流体；
c—胀塑性流体