



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

塑料加工成型工艺学

Plastic Processing Technology

● 贾宏葛 胡玉洁 徐双平 主编

哈尔滨工业大学出版社

M “十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

塑料加工成型工艺学

Plastic Processing Technology

● 贾宏葛 胡玉洁 徐双平 主编

常州大学图书馆
藏书章

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书主要介绍塑料的各种加工成型方法的原理、工艺过程、主要加工工艺参数、设备、应用实例及最新进展等,介绍了挤出成型、注射成型、压延成型、中空吹塑成型、模压成型等,另外还在前4章介绍了塑料工业、塑料成型的发展、塑料成型加工原理、聚合物的流变性、塑料成型原料及其配制等知识。

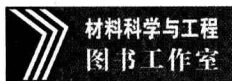
本书注重原理、应用实例和最新进展的有机结合,尽量采用最简洁的语言说明复杂的问题,深入浅出,便于读者理解接受,特别适合作为高分子材料与工程专业的本科教材。

图书在版编目(CIP)数据

塑料加工成型工艺学/贾宏葛,胡玉洁,徐双平主编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2013.6
(材料科学研究与工程技术系列)
ISBN 978-7-5603-3943-6

I. ①塑… II. ①贾… ②胡… ③徐… III. ①塑料成型-
工艺-高等学校-教材 IV. ①TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 000932 号



责任编辑 张 瑞
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 黑龙江省委党校印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 485 千字
版 次 2013年6月第1版 2013年6月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-3943-6
定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

随着合成树脂、塑料制品产量的增长,质量不断提高,塑料制品的应用范围日益扩大,现已广泛应用于农业、工业、建筑、国防尖端工业、交通与航空等领域。塑料制品已经渗透到人类日常生活的各个领域,如办公用品、家用电器、医疗器械和体育等。塑料成型加工水平的高低直接影响着塑料制品的应用,塑料成型过程采用的方法有挤出、注射、压延、中空吹塑、模压、发泡成型及热成型等。因此,学习并掌握各种塑料成型方法的工艺过程、工艺参数、成型设备等知识是非常重要的。

随着我国高等教育由“精英教育”向“大众教育”的转变,为更好地适应地方普通高等学校的学生特点和教学特点,本书在编写过程中特别注重以下特色:

(1)与国内同类教材进行对比分析,吸取其精华,创新了教材的体系结构。前4章介绍了塑料工业、塑料成型加工原理、聚合物的流变性、塑料成型原料等共性基础知识。后6章重点介绍挤出成型、注射成型、压延成型、中空吹塑成型、模压成型等。

(2)在各章中,原理阐述力求简明扼要、逻辑性强,重点突出有关生产实际的问题的阐述,并兼顾最新研究进展,在介绍基本原理、工艺方法的同时,追求教材的新颖性。

(3)在语言上具有深入浅出、简明扼要和重点突出等特色,便于读者理解接受。

本书共分10章,第1、2、3章由齐齐哈尔大学胡玉洁编写;第4、5、6章由齐齐哈尔大学徐双平编写;第7、8、9和10章由齐齐哈尔大学贾宏葛编写。全书由贾宏葛统稿。

本书可作为高分子材料与工程专业的本科教材使用,也适合于塑料工程及相关专业的学生使用,并可供从事塑料加工、研究开发和应用的工程技术人员参考。

由于编者水平所限,难免有错误和不足之处,衷心希望广大读者批评指正。

编 者
2013年4月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 塑料工业与塑料成型加工	1
1.2 塑料成型加工工业的发展与塑料制品的用途	2
1.3 塑料制品的生产工序和组织	4
第2章 聚合物成型加工基本原理	5
2.1 聚合物的加工性能	5
2.2 聚合物的流变性	11
2.3 聚合物加工过程中的物理和化学变化	24
习题	51
第3章 塑料成型用原料	52
3.1 聚合物	52
3.2 添加剂	61
3.3 配方设计	76
习题	79
第4章 成型物料的配制	80
4.1 物料的混合和分散	80
4.2 混合与混炼设备	85
4.3 塑料加工用物料的配制	102
4.4 聚合物共混物的制备	119
习题	120
第5章 挤出成型	122
5.1 概述	122
5.2 挤出设备	123
5.3 挤出过程及挤出理论	140
5.4 双螺杆挤出机	145
5.5 挤出成型工艺	147
5.6 挤出成型新工艺	172
习题	173
第6章 注射成型	174
6.1 概述	174
6.2 注射成型设备	176
6.3 注射成型工艺	200
6.4 注射成型新工艺	215

习题	220
第7章 压延成型	221
7.1 概 述	221
7.2 压延设备	221
7.3 压延成型原理	228
7.4 压延成型工艺	230
7.5 影响压延制品质量的因素	232
7.6 压延成型进展	234
习题	235
第8章 中空吹塑成型	236
8.1 概 述	236
8.2 注射吹塑	238
8.3 挤出吹塑	248
8.4 拉伸吹塑	262
8.5 中空吹塑新技术	265
习题	270
第9章 模压成型	271
9.1 概 述	271
9.2 模压成型原料及其制品的性能与用途	279
9.3 模压成型工艺过程	286
9.4 模压成型设备	293
习题	298
第10章 其他成型方法	299
10.1 热成型	299
10.2 铸塑成型	307
10.3 泡沫塑料成型	315
10.4 涂层	326
习题	328
参考文献	329

第 1 章 绪 论

合成材料是 20 世纪改变人类生活、生产方式的 20 项重大发明之一。目前全世界合成材料的年产量超过了两亿吨,体积达到钢铁的两倍,其中塑料约占 75 %。塑料与水泥、金属、木材俗称国民经济四大材料。塑料由于具有各种优异性能,可为汽车、建筑、电子信息、机械制造等各行各业提供原材料与制品,在现代社会中起着十分重要的作用,发展十分迅速。塑料材料的发展成为国民经济可持续发展的重要支撑。塑料成型加工水平的高低直接影响着塑料材料的应用。

1.1 塑料工业与塑料成型加工

1.1.1 塑料工业

塑料工业包括塑料原料(树脂、助剂)的生产、塑料的配制和塑料成型加工、塑料成型机械和模具的生产三个生产系统。后两个生产系统的结合又称为塑料成型加工工业。没有塑料原料的生产并借助塑料成型机械及模具作为桥梁,就不能实现塑料成型加工。因此,上述三个生产系统是塑料工业体系不可分割的重要组成部分,三者又是相互依存、相互制约、相互促进、共同发展的。图 1.1 为塑料工业生产示意图。

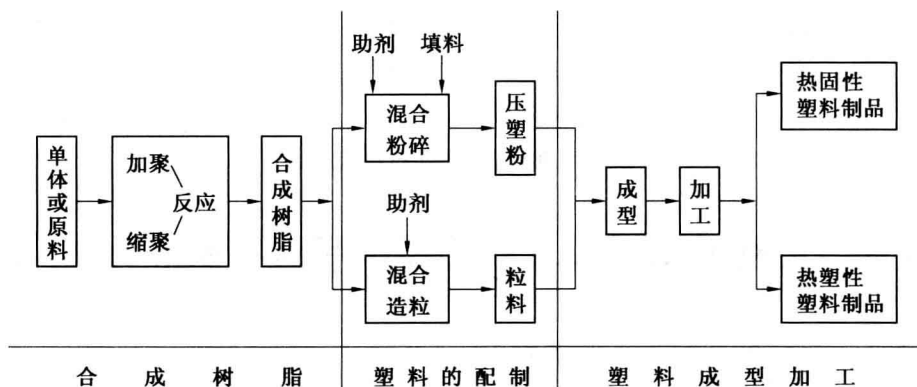


图 1.1 塑料工业生产示意图

1.1.2 塑料的概念

可以将塑料(plastics)的概念理解为:主要是由高相对分子质量的聚合物组成,其成品状态为非弹性体的柔韧性或刚性固体,在制造或加工过程中有一阶段能流动成型或由原地聚合或固化定形而成的聚合物。对塑料本身从最终产品的制品性能而言,有热塑性

与热固性之别;从其技术经济地位而言,有通用塑料、工程塑料以及其他专用塑料之别。此外,“塑料与树脂”、“聚合物”有时在文献中同义混用,但“树脂与聚合物”侧重指基本材料,塑料可包括有关助剂在内。

1.1.3 塑料成型加工

塑料成型加工(plastic processing)是将各种塑料转变为塑料制品的过程的统称,整个过程又分为四个连续的分过程,即成型、机械加工、修饰及装配,如图 1.2 所示。以成型过程为主,称为一次加工或成型。后三个过程有时统称二次加工,简称加工,是不可缺少的辅助过程。成型过程采用的方法有:挤出、注射、压缩、传递、旋转、压延、吹塑、铸塑、涂层、层压、发泡成型和热成型等。机械加工是用于在成型后物件上进一步进行切削、铣削等机械加工。修饰则是进一步美化或改善制品内部或表层结构的措施,如磨削、抛光等。其中许多项目都是提高产品应用性能所必需的,例如光洁程度不仅对摩擦很重要,对介电性能也很关键,装配则是最后将制品整体化的步骤。塑料成型加工所涉及的学科除高分子化学、高分子物理及经典物理、机械学以外,流变学也是极其重要的学科。

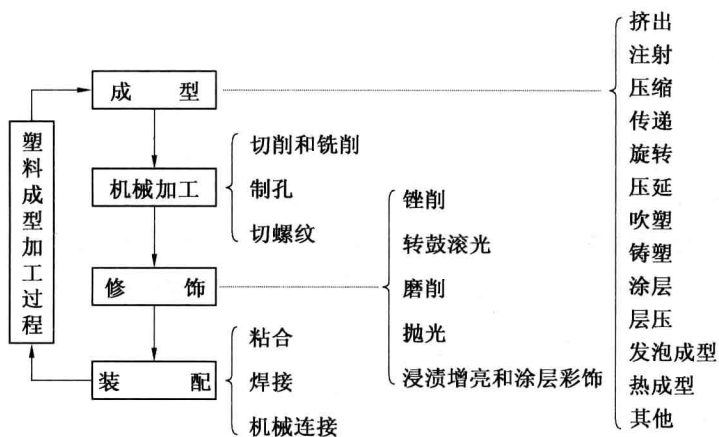


图 1.2 塑料成型加工过程示意图

1.2 塑料成型加工工业的发展与塑料制品的用途

1.2.1 塑料成型加工工业的发展

自 1909 年第一个人工合成树脂——酚醛树脂问世以来,由于当时人们对它的性质认识不足,经过相当长时间的摸索,才将它变成有使用价值的塑料制品。塑料制品的成型最早是借鉴金属、陶瓷、玻璃制品的生产,通过仿制、实践逐步发展起来的。

到 20 世纪 30 年代,随着合成树脂品种的增加、产量的扩大和塑料制品生产实践的积累,不断加深了对塑料特性的认识,从而促进塑料制品生产方法、技术的改进和提高。进入 20 世纪 50 年代,随着工农业的发展,尖端科学技术的出现,要求塑料制品具有优良的

性能,同时对塑料制品的结构、尺寸精确度、质量和数量上都提出了更高的要求,从而推动了塑料制品生产方法的革新、制品设计上的创新和新型塑料成型机械设备的问世。进入20世纪90年代,全世界合成树脂年产量已达到9 650万吨,按体积计,已超过全世界钢的年产量。塑料正向高性能、高功能化和多用途方向发展。

塑料成型机械、设备和模具发展亦很快,在机械产品的品种和规模上都成倍增长,而且主要品种已标准化、系列化。成型设备多采用微机电脑控制,并能实现屏幕显示和闭环控制系统。

中国的塑料加工机械产量位居世界第一,塑料合成树脂生产位居世界第二,塑料制品加工业位居世界第二,正在由低附加值产品加工向拥有自主知识产权的中国品牌发展。

塑料能在短短几十年内从发明到发展,在产量上超过钢铁,其最主要的原因:一是经济因素;二是技术因素。从经济上看,生产同样体积材料的投资,塑料仅为钢铁的 $1/3 \sim 1/2$,而能耗也只有钢铁的 $2/3$;从技术上看,塑料性能优异、加工方便,适合大批量生产。目前,发达国家钢铁的产量基本已经稳定,但是,塑料的产量还在增长,而且速度还相当快,通常均高于该国的国民生产总值的增长速度 $1 \sim 2$ 个百分点。

1.2.2 塑料制品的用途

随着合成树脂、塑料制品产量的增长,质量不断提高,塑料制品的应用范围日益扩大,现已广泛应用于农业、工业、建筑业、国防尖端工业、交通与航空工业、办公及家用电器、医疗与器械、包装业、日常用品和体育器材等各个领域,现简介如下。

(1) 农业:农用塑料制品包括大量使用的塑料薄膜、片材、排灌与喷灌管道、渔网、养殖箱、漂浮材料等。

(2) 工业:在电器工业中已大量使用塑料制作绝缘材料和封装材料;在电子和仪表工业中,用塑料制作各种精密、绝缘、高强度的制件、制品及壳体;在机械工业中,用塑料制成传动齿轮、轴承、轴瓦及各种零部件;在化学工业中,用塑料制作各种防腐的容器、管道、槽、罐等。

(3) 建筑业:用塑料代替木材、金属等传统材料,制作塑钢门窗、楼梯扶手、天花板、隔热隔音板、地板砖、地板革、地毯、上下水管道与管件、塑料壁纸、装饰板和卫生洁具、煤气和天然气管道等。

(4) 国防尖端工业:由于塑料的特殊性能,已成为国防与尖端工业中不可缺少的材料。从常规武器、火箭、导弹、飞机、舰艇到人造卫星、宇宙飞船和原子能工业中所用的各种烧蚀材料、耐腐蚀材料和高强度、高模量的增强复合材料和工程塑料,都是其他材料所不能代替的。

(5) 交通与航空工业:为了减轻交通运输器和飞行器本身的重量,提高运行和飞行速度,增加载重量,降低能耗,在各种汽车、火车、船舶、飞机制造中已大量利用各种增强材料、夹心结构和蜂窝结构的复合塑料、工程塑料作为结构材料和重要零部件。

(6) 办公及家用电器:塑料已在各种办公用具(如复印机、打字机、计算机)以及各种家用电器(如电视机、收录机、电冰箱、洗衣机、电风扇、空调器、吸尘器)的制造中,作为绝缘、保温、防腐、耐寒、防潮、阻燃的壳体及耐磨、精密的零部件,成为不可缺少的重要材料,

已获得广泛应用。

(7) 医疗与器械:为加强人们对各种工伤与灾害的救助,塑料已用于制造人工假肢、人工骨、人工肾、心脏起搏器、假牙及医疗用输血、输液袋,一次性使用的注射器等各种医疗器械与器具;并将继续开发生物降解性医用材料、功能性医用材料和更多的人体器官材料。

(8) 包装业:新型塑料包装材料现已大批量投产并被广泛应用。塑料包装材料主要产品有:编织袋、网眼袋、集装袋;包装薄膜、复合薄膜;各种中空容器、周转箱、集装箱、开口桶、瓦楞箱、捆扎绳、打包带和泡沫塑料等。

(9) 日常用品和体育器材:塑料制品已大量涌现在人们的日常生活中,获得广泛应用。例如,塑料雨衣、手提包、塑料凉鞋、拖鞋、各种塑料玩具、牙刷、肥皂盒、热水瓶壳、塑料餐具(碗、杯、碟、盘、勺)、塑料花、水果盘等千姿百态、绚丽多彩的塑料制品。选用增强复合塑料制作各种体育器材,如撑杆、单双杠、赛艇等,还将不断开发新的体育器材。

随着科技的发展,塑料的应用范围在不断扩大,如纸币。

1.3 塑料制品的生产工序和组织

如上所述,塑料的配制已被纳入塑料成型加工范围,这样能够满足塑料成型加工厂在塑料配制上的多样化的需求,一般较大型的塑料成型加工厂是这样做的;但近些年,也有将塑料的配制独立为工厂的,产品以母料的形式出厂,专业分工更加细致。

另外,如前所述,塑料制品的生产共由四个过程组成。不过有些塑料在成型之前需要预先处理,即经过预压、预热或干燥等。因此,生产塑料制品的完整工序共分为五个:①预处理;②成型;③机械加工;④修饰;⑤装配。在任何制品的生产过程中,这五个工序都应依上列次序进行,不能越次,否则在一定程度上会影响制品的质量或浪费劳动力和时间。如果某些制品的生产不需要完整地通过这五个工序,则在剔除某些工序后仍须按上列先后的次序进行。

通常在生产一种新制品之前,制造者应先熟悉该种制品在物理、机械、热、电以及化学性能等方面所应具备的指标,根据这些要求选定合适的塑料并从而决定成型加工的方法。同时还应对成本进行估算以断定其是否合理。最后,再通过试制并确定生产工艺规程。在工艺规程中,对每个工序规定的步骤必须先后分明,对每个工序的操作条件也须有明确的指标,并应规定所能允许的差值。有关防忌的事项也应列出,以保证生产的安全。当然,在实践的基础上还须不断地完善该项工艺规程。

成型工厂对生产的布置通常有两种体制。一种是过程集中制,也就是将前列五个工序所用的各种生产设备分别集中起来进行生产。它的优点是适宜于品种多、产量小而又属短期性的生产;其缺点是在衔接生产工序时所需的运输设备多、费时费工不易连续化。另一种是产品集中制,也就是按照一种产品所需生产过程实行配套生产。它易于生产单一、量大和永久性强的制品。由于连续性很强,这种制度不仅在运输上比较方便,而且还容易实行机械化和自动化,成本也因而得以降低,不管用哪一种体制进行生产,均应在合理的工序设置技术检验站,借以保证正常的生产和合格的产品质量。

第2章 聚合物成型加工基本原理

聚合物成型是通过加工将聚合物（聚合物及所需助剂）转变为实用材料或聚合物制品的一门工程技术。在成型加工过程中，聚合物将呈现出各种物理和化学变化行为，而这些行为与聚合物的结构有关。因此，充分认识聚合物在各种外在条件下所表现出的物理化学行为，对合理设计配方、发展工艺以及对成型设备提出技术要求，都是非常重要的。

本章将着重讨论聚合物的加工性能、流变行为及其在成型中的物理和化学变化。

2.1 聚合物的加工性能

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2.1以线型聚合物的模量-温度曲线说明聚合物聚集态与成型加工的关系。

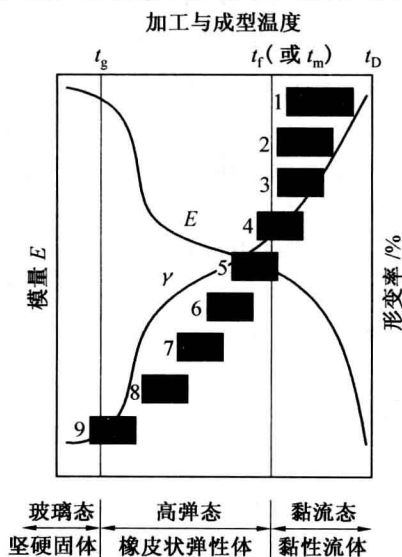


图 2.1 线型聚合物的聚集态与成型加工的关系示意图

1—熔融纺丝；2—注射成型；3—薄膜吹塑；4—挤出成型；5—压延成形；
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并确定合理的加工工艺,在保持聚合物原有性能的条件下,以最少的能量消耗,高效率地制得质量良好的产品。

2.1.1 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。

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的增大而降低。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。挤压过程聚合物熔体的流动速率随压力的增大而增加。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。熔融指数是评价热塑性聚合物特别是聚烯烃挤压性的一种简单而实用的方法,它是在熔融指数仪中测定的,熔融指数仪的结构如图 2.2 所示。

这种仪器测定给定负荷、温度下聚合物从规定尺寸的毛细口中被挤出的质量,单位为 $\text{g}/10 \text{ min}$ 。其数值就称为熔体流动指数(Melt Flow Index),通常称为熔融指数,简称为 $[MI]$ 或 $[MFI]$ 。

根据 Flory 的经验式,聚合物黏度 η 与重均相对分子质量 \bar{M}_w 有如下关系:

$$\log \eta = A + B\bar{M}_w^{1/2}$$

式中, A 、 B ——常数,取决于聚合物的特性和温度。

因为 η 与 \bar{M}_w 有上式关系,所以测定的黏度实质反映了聚合物相对分子质量的大小。相对分子质量较高的聚合物比相对分子质量较低的聚合物更易于缠结,分子体积更大,故有较大的流动阻力,表现出较高的黏度和低的流度 φ (简称流度,即黏度的倒数 $\varphi = \frac{1}{\eta}$),

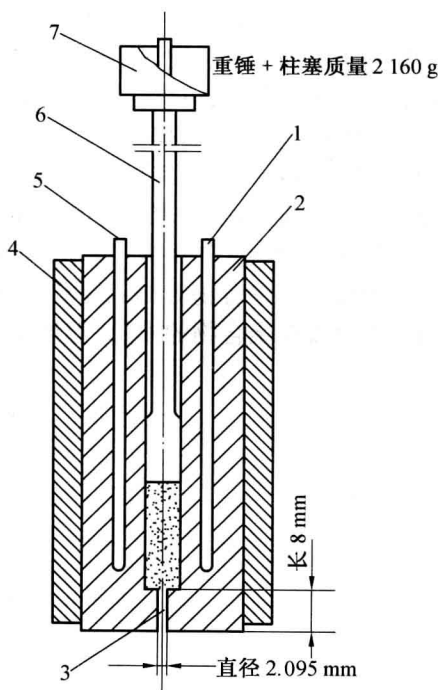


图 2.2 熔体流动速率测定仪示意图

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

亦即熔融指数 $[MI]$ 低。反之,相对分子质量低、流动度高的聚合物 $[MI]$ 值较大。所以, $[MI]$ 是与一定条件下熔体流动度成比例的一个量。

熔融指数测定仪具有结构简单、方法简便的优点。但在荷重 2.16 kg(重锤与柱塞的质量)和出料孔直径为 2.095 mm 的条件下,熔体中的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 值约为 $10^{-2} \sim 10^1 \text{ s}^{-1}$,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 $[MI]$ 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 2.1 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 2.1 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
注射成型	多股丝或纤维	≈ 1
	瓶(高级玻璃)	1~2
	胶片	9~15
	模压制件	1~2
涂布	薄壁制件	3~6
	涂覆纸	9~15
真空成型	制件	0.2~0.5

2.1.2 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塑制品。

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。从图 2.3 可以看出,温度过高时,虽然熔体的流动性大,易于成型,但会引起分解,制品收缩率大;温度过低时熔体黏度大,流动困难,成型性差,且因弹性发展,明显地使制品形状稳定性差;适当增加压力,通常能改善聚合物的流动性,但过高的压力将引起溢料(熔体充满模腔后溢至模具分型面之间)和增大制品内应力;压力过低时则造成缺料(制品成型不全)。所以图中 4 条线所构成的面积(有交叉线的部分)才是模塑的最佳区域。模塑条件不仅影响聚合物的可模塑性,且对制品的力学性能、外观、收缩以及制品中的结晶和取向等都有广泛影响。聚合物的热性能(如导热系数 λ 、热焓 ΔH 、比热 C_p 等)影响它的加热与冷却的过程,从而影响熔体的流动性和硬化速

度,因此也会影响聚合物制品的性质(如结晶、内应力、收缩、畸变等)。模具的结构尺寸也影响聚合物的模塑性,不良的模具结构甚至会使成型失败。

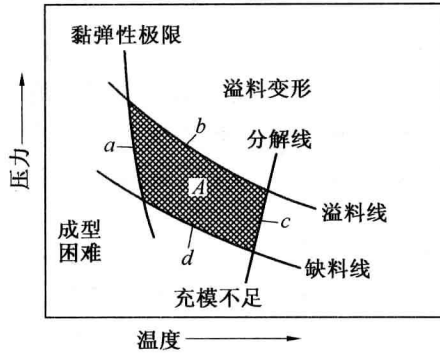


图 2.3 模塑面积图

A—成型区域;a—表面不良线;b—溢料线;c—分解线;d—缺料线

除了测定聚物流变特性之外,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得螺旋形槽的模具来实现的。模具结构如图 2.4 所示。

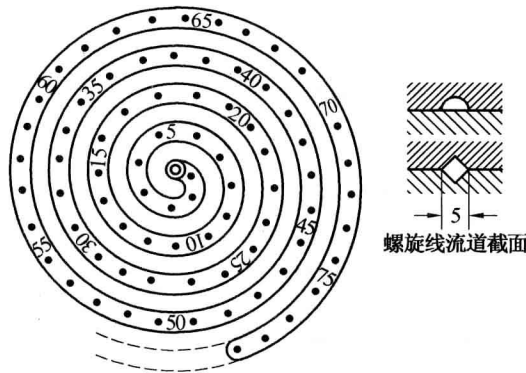


图 2.4 螺旋流动试验模具示意图(入口处在螺旋中央)

聚合物熔体在注射压力推动下,由中部注入模具中,伴随流动过程熔体逐渐冷却并硬化为螺线。螺线的长度反映不同种类或不同级别聚物流动性的差异。

Holmes 等人认为在高剪切速率(通常注塑条件)下,螺线的极限长度是加工条件 $(\Delta P d^2 / \Delta T)$ 和聚物流变特性与热性能 $(\rho \Delta H / (\lambda \eta))$ 两组变量的函数,并将螺线长度 L 与这两组变量的参数相联系得到以下关系:

$$\left(\frac{L}{d}\right)^2 = C \left(\frac{\Delta P d^2}{\Delta T}\right) \left(\frac{\rho \Delta H}{\lambda \eta}\right) = C \left(\frac{\Delta P d}{\rho v}\right) \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \frac{\rho v d}{\lambda}\right) \quad (2.1)$$

式中 d ——螺槽横截面的有效直径;

ΔT ——熔体与螺槽壁间的温度差, $\Delta T = T - T_0$;

ΔP ——压力降;

ρ ——固体聚合物的密度;

ΔH ——熔体和固体之间的热焓差;

- λ ——固体聚合物的导热系数；
 η ——熔体黏度；
 v ——熔体平均线速度；
 C ——常数，由螺线横截面的几何形状决定。

模具的热传导对螺旋线长度的影响可用图 2.5 说明。

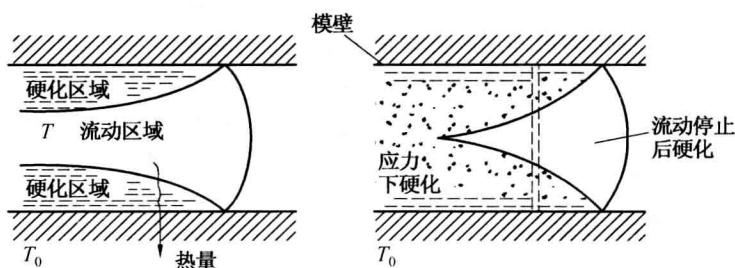


图 2.5 模槽中熔体的流动与硬化作用

当熔体进入模具并与模槽壁接触时，由于模壁温度(T_0)低于熔体温度(T)，模壁的热传导作用会使熔体很快冷却和硬化，所以能进入螺槽的聚合物是随冷却速率(亦即熔体与螺槽壁间的温差 ΔT)的增加而减少。当模壁周围硬化的熔体厚度增加到槽的中心部位时，熔体的流动被阻断并硬化形成表征流动性的螺线。螺线越长，聚合物的流动性越好。螺线长度还与熔体流动压力有关，随挤压熔体压力(ΔP)增大而增加。如果较早地停止挤压作用(如退回料筒的柱塞)则螺线长度降低，所以挤压时间即注射时间对螺线长度也有影响。从式(2.1)还可看出随聚合物黏度增加，导热性增大，热熔量减小，螺线长度减少。增大螺槽的几何尺寸也能增大螺线长度。

通过螺旋流动试验可以了解：① 聚合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 聚合物相对分子质量和配方中各种添加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。后者可通过设计和试验多种不同类型的螺旋模具来实现。

2.1.3 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

$$\frac{L_{\max}}{d} = 36 \frac{v\eta}{\gamma_F}$$

式中 L_{\max} ——熔体细流最大稳定长度；
 d ——喷丝板毛细孔直径。

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。纺丝过程中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。但随着纺丝速度的增大,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的增大而增加。

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。

2.1.4 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变形的能力。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_f) 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。在形变过程中,在拉伸的同时变细或变薄、变窄。材料拉伸过程的应力 - 应变关系如图 2.6 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,并出现形变的“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 2.7)。

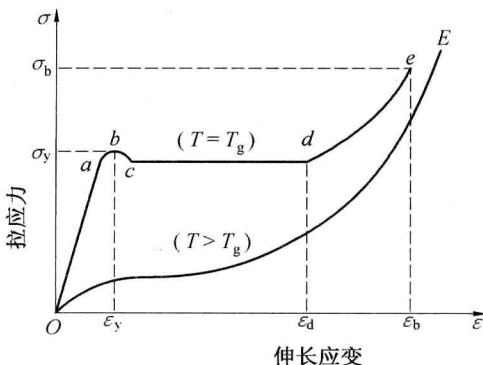


图 2.6 聚合物拉伸时典型的应力 - 应变曲线

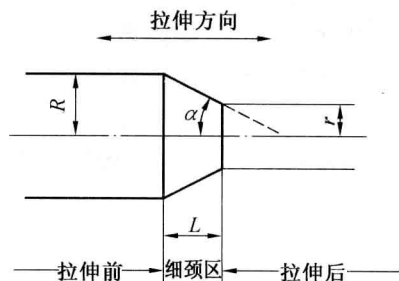


图 2.7 聚合物拉伸时的细颈现象

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。细颈斜边与中心线间的夹角称为细颈角,它与材料拉伸前后的直径有如下关系:

$$\tan \alpha = \frac{R - r}{L}$$

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 2.6 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,拉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 以上的温度下的拉伸称为“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。

2.2 聚合物的流变性

聚物流变学(rheology of polymer)是研究聚合物形变与流动的科学。其主要研究内容是在应力作用下聚合物产生弹性、塑性、黏性形变的行为及这些行为与各因素之间的关系。由于聚合物加工过程如塑料成型、纺丝和橡胶加工,都是依靠外力作用下的流动与形变来实现从聚合物原料或坯件到制品的转换,因此对从事聚合物加工的人员而言,深刻了解加工过程中的流变行为及其规律,对分析和处理加工中的工艺问题、合理选择加工工艺、优化加工设备设计、获得性能良好的制品等具有相当重要的意义。

2.2.1 聚物流体的非牛顿剪切黏性

1. 聚物流体的流动类型

根据聚物流体的流动速度、外力作用形式、流动性等可将聚物流体的流动分为