

聚合物加工原理

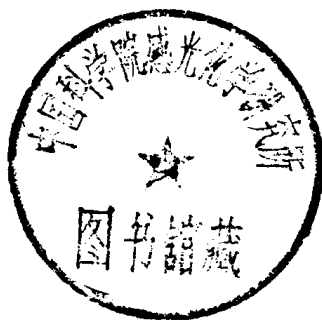
Z.塔德莫尔 C.G.戈戈斯 著

化学工业出版社



VF21/13
聚合物加工原理

Z. 塔德莫尔 C. G. 戈戈斯 著
耿孝正 阎琦 许澍华 译
许元泽 校



化学工业出版社

内 容 提 要

本书系美国塑料工程师协会 (SPE) 专论丛书第一卷。作者对聚合物加工基本原则和机理提出了一个全面、实用的与传统方法不同的工程分析, 并采用分析方法进行阐述。本书共分四个部分: 聚合物结构和特性; 输运现象的工程基础 (熔体流变学、混合原理); 基本阶段 (粒子处理、熔融、增压和泵送、混合、数学模型); 成型阶段 (口模成型、模塑和铸塑、二次成型、压延)。最后一章阐明了“基本阶段”方法在分析一般加工过程中的应用。文中包括例解和习题。书末附有主题词索引。

本书可作大专院校聚合物加工专业教师、学生和研究生参考用书, 也可供有关专业的工程技术人员及科研人员参考。

Zehev Tañmor Costas G. Gogos

Principles of Polymer Processing

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley & Sons

New York, Brisbane, Chichester, Toronto, 1979

聚合物加工原理

耿孝正 阎琦 许澍华 译

许元泽 校

责任编辑: 夏叶青
龚浏澄

封面设计: 任辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168 1/32印张27 1/4 字数779千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—1,770

ISBN 7-5025-0364-1/TQ·288

定 价18.70元

82.85
1

译者的话

本书是美国塑料工程师协会(SPE)专论丛书之一,是近年来聚合物加工领域中的一本有创新性的著作。

众所周知,聚合物加工在过去几十年里,无论在实践上还是在理论上都有了长足的进展。本书重新审查了传统的分析方法,探求了这一领域(学科)的内在规律,并形成一种抽象结构,以便有助于把注意力集中在基本工程原理和科学原理上,指导对具体问题的研究,发展创造性的工程构思,从而形成新的改进设计。还有助于认识该领域的全貌,并可将新发现、新进展吸收和概括进去。显然这无论对该领域的发展,还是对培养工作都有帮助。

原著作者提出并贯穿本书的新观点和思路是“任何一种主要的加工方法都能分解为成型阶段和一组为成型阶段准备原料的、定义清楚的基本阶段”。这种分析方法与传统上的虽直观但肤浅的、按主要加工方法(或加工机械)进行的分析相比,更为系统、全面、深刻,因而更能揭示出聚合物加工过程的一般规律及认清该领域中各具体问题在整体中的地位 and 意义,还能按组成部分的基本规律去设计、创造新的加工方法和机械,即所谓“综合法”。

本书由于对聚合物加工领域(学科)中各个问题的主要研究成果、论文、著作中的内容和结论进行了总结和精选,因而内容丰富,资料翔实,其叙述也深入浅出。

翻译时对原著的前言部分略有删改。本书共十七章,阎琦译第二、五、六章,第三、十三章由许澍华译出,其余均由耿孝正译出。并请许元泽校阅。由于该书学术水平较高,涉及面很广,限于译者水平,对译文不妥之处敬请读者批评指正。

1987年1月

前 言

本书研究的是把聚合物原料转变成具有所需形状和性质的制品的加工过程。

我们的目标是要提出并阐述一种有条理的、全面的、有效用的聚合物加工工程分析，以期能够以完整的而不是零散的方式研究这一领域。在传统上，对聚合物加工过程是按照特定的加工方法，诸如挤出、注射、模压、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，在其它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阶段 (*elementary processing steps*) 来描述，这些基本阶段能为任一可用的成型方法准备好聚合物。另一方面，我们还强调了特定加工方法或设备所独具的特点，这些特点包括特定的基本阶段、成型机理以及应用的几何形状等方面。

我们采用上述的方法，不但为了解决某一特定设备“如何”工作的问题，而且还要回答在原则上都可采用的各种方法中“为什么”某种特定设计采取的方法是“最好”的。我们希望本书除了对学生、从事聚合物专业的工程师和科研人员有用之外，也可作为一种工具为创造性设计服务。

本书绪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、二部分讨论了进行聚合物加工工程分析时所必需的聚合物科学及工程的基本原理。尤其强调了加工聚合物形态和性质的“结构”效应 (*“structuring” effects*)，而这是聚合物工程与聚合物科学之间的“交叉地带”。在这两部分的所有各章中，内容的陈述是以实用为准则的，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阶段。在任何聚合物加工设备中，这些“阶段”的组合造成了聚合物成型之前的整个“温度-形变”经

历。摆脱任何特定的加工方法，分别考察这些阶段，使我们能够探讨和了解可用的机理和几何结构（设计解决方法）的范围。第三部分以单螺杆挤出机的模型化来结束，以演示如何运用基本阶段法对一完整的加工设备进行分析。我们还讨论了一种新的聚合物加工装置，以阐明采用基本阶段法对于综合法（发明）的促成作用。

我们以可采用的各种聚合物成型方法的讨论来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。除用逻辑方式对成型方法进行分类外，我们还讨论了加工的“结构”效应，这种效应是因成型期间被快速固化固定下来的大分子取向而发生的。

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用基本阶段法分析各种主要的加工方法，这是很有必要的。

在第五~十六章各章之末的《问题》，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。

本书采用流变学协会近期推荐的符号及SI单位制。我们遵循了Bird等人*所用的应力张量的传统，即令 $\pi = P\delta + \tau$ ，此处 π 为总应力张量， P 是压力， τ 是无流动发生时趋于零的应力张量部分；压缩时， P 和 τ_{ii} 是正值。

感谢自始至终给我们耐心帮助、理解和支持的人们。

Z. 塔德莫尔

C. G. 戈戈斯

* 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

第一章 聚合物加工导言	1
第一节 聚合物加工方法和加工机械概述	1
第二节 用基本阶段和成型方法对聚合物加工进行分析	25

第一部分 聚合物的结构和性质

第二章 聚合物与塑料的性质	32
第一节 聚合物	32
第二节 聚合物添加剂	44
第三章 聚合物的形态和结构化	48
第一节 结构化的定义	48
第二节 聚合物单晶形态	51
第三节 聚合物熔体结晶形态	58
第四节 结晶温度的影响	61
第五节 结晶压力的影响	67
第六节 应变和流动诱导结晶	68
第七节 冷拉的影响	74
第八节 无定形聚合物	77
第九节 聚合物分子取向的实验测定	82
第四章 表面性质	93
第一节 表面张力	93
第二节 粘合	95
第三节 摩擦学	98
第四节 摩擦电	107

第二部分 工程基础

第五章 输运现象	112
第一节 平衡方程	112

第二节	工程过程的模型化	132
第三节	常用的边界条件和简化假定	134
第四节	润滑近似: 雷诺方程	136
第五节	聚合物的输送性质和热力学性质	139
第六章	聚合物熔体流变学	159
第一节	本构方程	159
第二节	聚合物熔体的非牛顿行为	160
第三节	聚合物熔体本构方程	168
第四节	线性粘弹性	174
第五节	广义牛顿流体 (GNF) 方程	183
第六节	Criminale-Ericksen-Filbey (CEF) 方程	189
第七节	粘度和法向应力差系数的实验确定	193
第八节	拉伸流动	203
第七章	混合物和混合的表征	216
第一节	基本概念和混合机理	216
第二节	混合物的表征	221
第三节	总体均匀度	226
第四节	织态结构	230
第五节	分离尺度和分离尺度分布	231
第六节	分离强度	237
第七节	混合过程的表征	238
第八节	分布性混合	239
第九节	层流混合	240
第十节	应变分布函数	245
第十一节	停留时间分布	252
第十二节	分布函数的普遍化	257
第十三节	组分随时间的波动	258

第三部分 聚合物加工中的基本阶段

第八章	固体粒子的处理	267
第一节	固体粒子在加工中的作用	267
第二节	固体粒子的某些独特性质	268

第三节	附聚	270
第四节	Mohr应力圆	270
第五节	平衡方程	273
第六节	屈服轨迹	274
第七节	料仓和料斗中的压力分布	278
第八节	料仓和料斗中的重力流	283
第九节	压实	286
第十节	封闭导管中的流动	288
第十一节	机械位移流动	290
第十二节	辅以拖曳的稳态机械位移流动	292
第十三节	直槽中稳定拖曳引起的流动	296
第九章	熔融	304
第一节	熔融方法的分类	304
第二节	几何形状、边界条件和物理特性在熔融中的作用	309
第三节	无熔体移走的传导熔融	312
第四节	聚合物板的凝固或熔融：用有限差分法的数值解	324
第五节	移动热源	337
第六节	熔结	340
第七节	强制熔体移走下的传导熔融	343
第八节	拖曳引起的熔体移走	344
第九节	压力引起的熔体移走	360
第十节	耗散混合——熔融	363
第十章	增压和泵送	373
第一节	增压方法分类	373
第二节	动粘增压：平行平板流动	375
第三节	螺杆泵	389
第四节	动粘增压：非平行平板流动	405
第五节	两回转辊：压延机和辊式混炼机	409
第六节	动态法向应力增压	420
第七节	静力增压和正位移流动	428
第八节	柱塞-料筒	428
第九节	平行盘间的对挤（压）流动	431
第十节	齿轮泵	436

第十一节	啮合异向旋转双螺杆	439
第十一章	混合	456
第一节	混合操作的范围	456
第二节	混合机分类	457
第三节	流变性均匀流体的层流混合	462
第四节	流变性非均匀流体的层流混合	480
第五节	均化	486
第六节	分散	488
第七节	静态混合器	493
第八节	辊式混炼机	497
第九节	高强度密闭式分批混合机	504
第十节	单螺杆挤出机	509
第十二章	具有几个基本阶段的加工机械的数学模型	527
第一节	单螺杆熔体挤出过程	527
第二节	单螺杆塑化挤出过程	539
第三节	<i>Diskpack</i> (盘式组合) 聚合物加工器	576

第四部分 成 型

第十三章	口模成型	587
第一节	毛细管流动	591
第二节	毛细管流动的弹性效应	601
第三节	纤维纺丝	612
第四节	片材和平膜成型	615
第五节	管材和管状膜(吹膜)成型	622
第六节	电线和电缆包覆	632
第七节	型材挤出	639
第十四章	模塑和铸塑	665
第一节	聚合物的注塑	665
第二节	聚合物的反应性注塑	695
第三节	压缩模塑	705
第四节	铸塑	711
第十五章	二次成型	720

第一节	熔纺纤维拉伸	720
第二节	薄膜吹塑过程	726
第三节	自由片材吹塑(热成型)过程分析:弹性行为	731
第四节	热成型过程	735
第五节	吹塑过程	740
第十六章	压延	752
第一节	压延过程	752
第二节	压延数学模型	754
第三节	有限元法(FEM)	761
第四节	用FEM分析压延过程	769
第十七章	按基本阶段和成型方法分析聚合物加工的指南	777

附 录

A.	聚合物的流变和热力学特性	789
B.	国际单位换算表(SI)	800
C.	符号	805
索引	813

第一章 聚合物加工导言

第一节 聚合物加工方法和加工机械概述

由于聚合物材料具有非常有用的化学、物理和电学方面的综合性能，使得它们有望成为适用于人类的具有多种用途的原材料。而且，在高温下由热塑性聚合物获得的“塑性”可变形态和由热固性聚合物在化学固化之前所具有的“塑性”可变形态，使聚合物材料能够成型为各种各样的制品，某些制品的几何形状还很复杂。所采用的成型操作相对说来迅速而容易，最适于大批量生产，而不必牺牲质量和美学方面的要求。毫无疑问，聚合物和塑料的广泛使用及其对现代技术及对人类生活方式的深远影响，应归因于它们的优良性能及其可以利用的成型方法的适应性和可变性。

聚合物的加工被定义为特指“对聚合物材料或体系进行操作以扩大其用途的工程”⁽¹⁾，它主要是把聚合物原料转变成制品。本章将简要地综述现今实践中的主要加工方法，通过分析，向读者介绍一下我们认为的逻辑框架。

历史纪录

今天在塑料工业中所用的聚合物加工机械和加工方法是由橡胶工业演化而来的。橡胶和塑料工业早期发展的原始报道可在Hancock⁽²⁾，Goodyear⁽³⁾，Hyatt⁽⁴⁾，和 DuCros⁽⁵⁾的著作中找到，他们都对这一领域作出了重要贡献。有关这些早期各方面的令人感兴趣的历史回顾发表在文献[6~12]中，其中包括新近 White⁽¹³⁾所写的关于弹性体加工历史发展的，精心和详尽的说明。

此处我们感兴趣的主要是聚合物加工机械的演变。最早记录下来的这种机器的例子是橡胶“塑炼机”，它包括一个被称作“空投鱼雷”(picke)的带齿柱形腔内被一根曲柄转动的带齿转子。这是1820年在英格兰由Thomas Hancock为了回收由手工制造弹性带留下的橡胶碎

1106685

屑而研制的。几年之后，1835年在美国Edwin Chaffee研制出了为把添加剂混合到橡胶中去的双辊，即蒸汽加热的辊炼机，以及由一系列用橡胶给棉布和皮革连续涂覆的加热辊组成的压延机。Chaffee的发明对天然橡胶的加工是一个突出的贡献，到目前仍在弹性体和热塑性塑料工业中应用。

第一台柱塞式挤出机显然是由Henry Bowley和Richard Brooman于1845年在英格兰^[14]研制出的，他们各自的机器的组合被用于电线包覆。1851年铺设于Dover和Calais之间的第一条海底电缆就是用这样一台挤出机制造的。

但是，柱塞式挤出是一种间歇操作。连续挤出的大量需要，特别是在电线和电缆领域中，针对连续挤出的需要引起加工领域中首屈一指的最重要的进步——单螺杆挤出机。详细资料表明，第一台螺杆挤出机也许是在19世纪六十年代初^[15]由美国的A. G. Dewolfe发明的。Phoenix Gummiwerke曾发表过注明1873年^[16]的螺杆图纸，在美国William Kiel和John Prior两人在1876年都声称研制了这种机器^[13]。但是，在聚合物加工中起支配作用的挤出机的诞生是与英国的Mathew Gray 1879^[17]年的专利联系在一起的。这份专利是这种类型机器的第一份清楚的说明。这种Gray机器还包括一对能加热的加料辊。与Gray同时的有英国的Francis Shaw (1879年)和美国的John Royle (1880年)都研制出了这样一种螺杆挤出机。

解决连续挤出的另一种方法是Willoughby Smith于1887年在英国提出的。原料经过加料斗由热加料辊加到装有齿轮泵的料腔中^[14]。

注射成型过程也在同一个时期由John C. Smith和Jesse A. Locke开发，他们在1870年发明了“压铸机”。虽然原计划是用于金属模铸工业的，但却形成了柱塞式注塑机的基础。两年以后，John Wesley Hyatt获得了一项关于用于聚合物的驱动活塞的注塑机的专利^[12]。在聚合物领域中，Hyatt是一位先驱人物，他发明了硝酸纤维素塑料，在加工机械中的许多发明中他都有贡献，这些发明有助于Leo Baekeland博士在1906年发明的酚醛热固性聚合物的迅速应用，并且首先研制成吹塑成型加工方法。在以后几年，往复柱塞式注塑机经历了多

次发展（最重要的发展是引入了“鱼雷头”，它有助于聚合物进行有效的热传递），直到1952年才被William H. Willert在美国研制出更优异的往复式螺杆注塑机所代替。

把大量细的炭黑粒子和有毒的有机促进剂混到橡胶中的需要，使Hancock用他的空投鱼雷（pickle）导致密炼机的发展。值得注意的是，Frenley H. Banbury于1916年研制成了至今仍然广泛应用的“Banbury”混合机^[18]。最后，各种混炼的需要看来也给在其它工业中已经用了多年的各种多螺杆挤出机的类似的发展提供了主要推动力。大量文献资料写成的有关这些机器的详尽历史，其中由Herrmann^[19]提供的包括啮合双螺杆挤出机和各种连续混合机。

这些机器是第二次世界大战后，聚合物和塑料工业爆炸性发展开始时用于聚合物加工的最重要的机器。自那以来，很多改进和新的发展形成了今天聚合物加工机械和聚合物加工的庞大“武库”。我们将在本节后面简要地描述其中某些机械和方法。

螺杆挤出

“挤出”一词是来自分别表示“出去”和“推”或“压”的拉丁字“*ex*”和“*trudere*”。这两个字完整地描述了挤出过程，在挤出过程中，聚合物熔体通过金属口模连续地被挤压出去，使熔体形成所希望的形状。在一个方向上无限长的聚合物制品是通过挤出法制造的。这些制品包括电线，电缆、棒、管和各種型材（如图1.1所示），型材又包括长丝，薄膜和板（片），它们都是大量的和重要的制品；依靠精巧的工艺，甚至网和波纹管也可以连续挤出。除了少数例外，所有聚合物都能挤出，在聚合物由反应器到成品的过程中，许多聚合物不是一次而是两次通过螺杆挤出机——在反应器之后首先通过造粒挤出机，然后通过成型挤出机。

螺杆挤出机的核心是一根在加热的料筒中回轉的阿基米德螺杆（图1.2）。固态分散的原料（颗粒料、粉料等）靠重力经过料斗加到螺杆上。固体被向前输送、塑化、均化，沿着螺杆增压。因此，均匀熔融的聚合物通过联接在挤出机“头”部的口模被泵出或推出。电机经过齿轮减速器使螺杆回轉。料筒用电或用流体热交换系统加热。

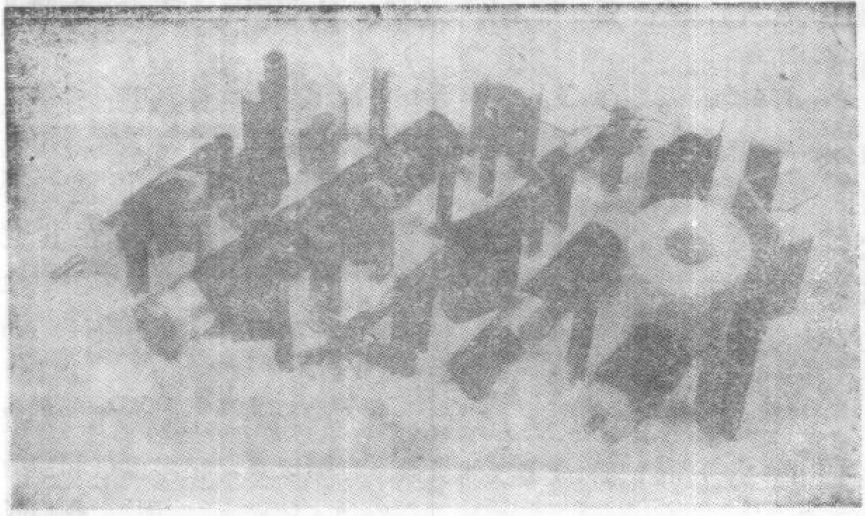


图 1.1 用挤出方法制造的口模成型制品的样品

[转引自R. F. Westover, *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, 8, 533(1970) John Wiley & Sons.]

置于金属料筒壁上的热电偶记录并帮助控制料筒的设定温度。然而，为了移去由于粘性耗散而产生的过多热量，要经常冷却各段料筒，主要操作变量是螺杆转数和料筒温度分布。主要设计变量是螺杆直径和长度——通常表示为长径比 L/D 。这些变量在很大程度上决定了挤出机的产量、聚合物在挤出机中的停留时间和利用的料筒表面进行的热传递。螺杆设计的细节，例如螺纹头数，螺纹升角，螺槽深度分布（螺纹顶部和螺杆根径之间的径向距离），各种几何上的修正都有助于塑化和混合质量。图1.3给出了某些螺杆设计。在决定挤出操作的成功与否中螺杆设计是最重要的因素，因此人们寄予螺杆设计的很大的重视。大多数螺杆被设计成螺距（或节距）等于直径（称作六节距螺杆），这样形成的螺纹升角为 17.6° 。这些螺杆有一个很深的加料段来容纳和合理地输送低密度固体粒子原料，为了实现彻底的混合和增大压力，在螺杆的端部有一段浅的螺槽，从而减少对工艺参数的敏感性，为清除早些时候导入的流量波动而提供一个高阻力段。用一段恒

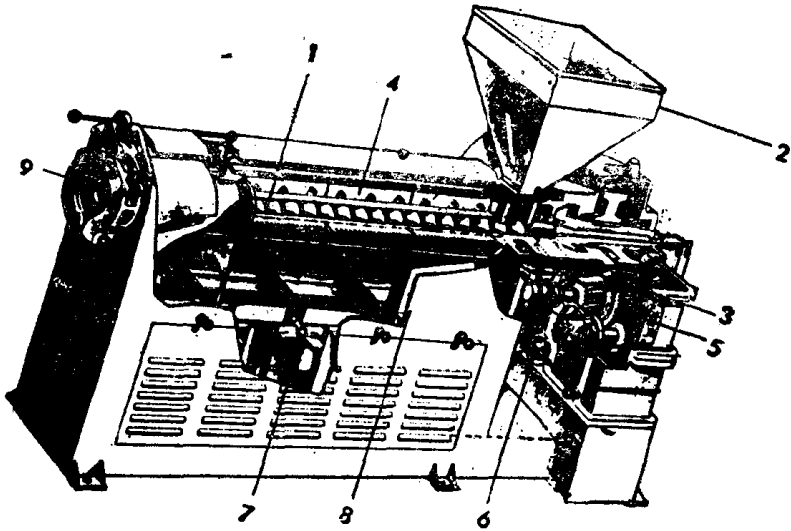


图 1.2 单螺杆塑料挤出机的剖面图

1—螺杆；2—料斗；3—加料段；4—料筒加热器；5—齿轮箱；6—润滑系统；
7—控制料筒加热和冷却温度的风机；8—用于平衡气流的双壁风罩；9—口
模固定装置(Courtesy of Francis Shaw & Co., Ltd., Manchester,
England.)

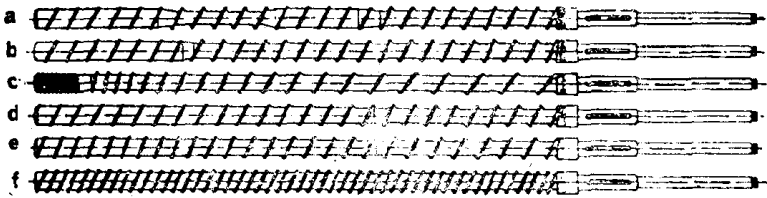


图 1.3 六种螺杆设计(Courtesy of L. Bandera Costruzioni Meccaniche
s. p. a., Busto Arsizio, Italy.)

定锥度的中间过渡段将这两段联接起来。

挤出机螺杆的尺寸范围很宽，由用于实验目的直径为2cm的挤出机直到以10t/h流率挤出聚合物的直径为50cm及50cm以上的挤出机都有制造。典型的长径比为24:1，这是由短的(8~10 L/D)橡胶挤出机逐渐演变而来的。目前仍有加大 L/D 的趋势，特别对于两阶排

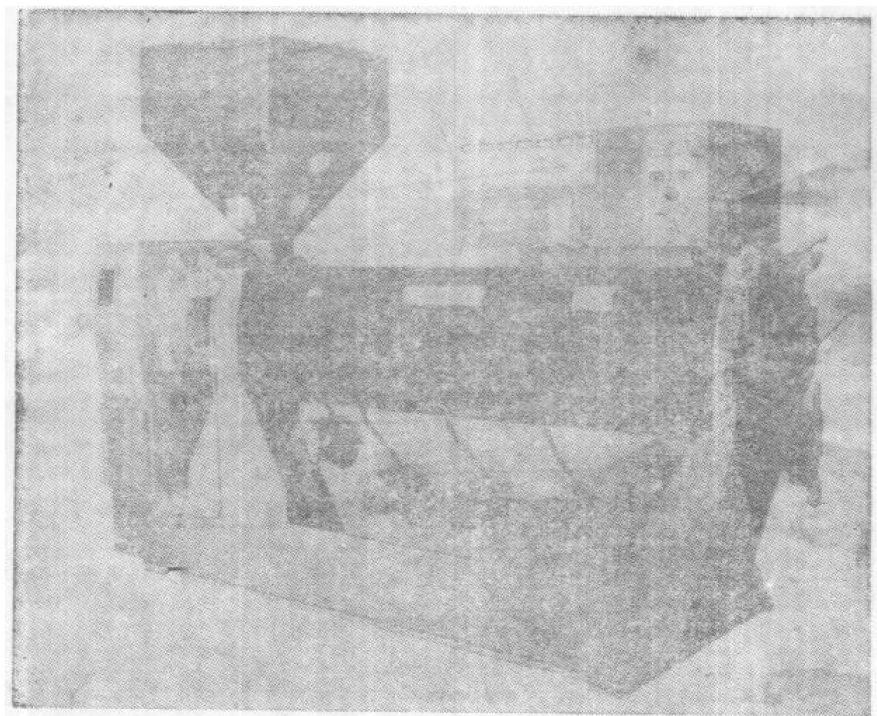


图 1.4 一台Davis Standard, Thermatic III单螺杆挤出机(Courtesy of Davis Standard Co., Pawcatuck, Conn.)

气挤出机和用于特殊目的的挤出机更是如此，这些挤出机的 L/D 可达36~40。图1.4表示出一台典型挤出机。

除了单螺杆挤出机以外，还有基本上执行相同职能的双螺杆挤出机。在这些挤出机中，啮合双螺杆挤出机是最重要的一种挤出机。它们在一定程度上与单螺杆挤出机相竞争，扩展了螺杆挤出的潜力。例如，与单螺杆挤出机相比，聚氯乙烯（PVC）粉料回收碎屑和其它难以加入的物料，用双螺杆挤出机比较容易加工。单螺杆挤出机与双螺杆挤出机以及不同型式的双螺杆挤出机之间在泵送、熔融、混合机理中，存在显著的差别。图1.5展示出了一台典型的双螺杆挤出机。

挤出法生产的制品由赋予制品以形状的口模定型装置，冷却系统和切割装置来决定，这些系统和装置依次确定了制品的最终尺寸和表面质量。挤出机后（下游）的装置随每一个过程和制品而异^[16,20~23]。