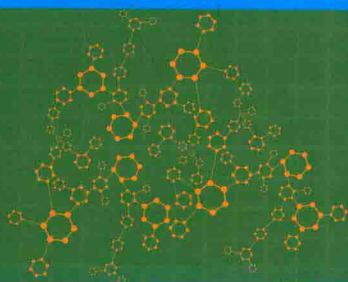


# 高分子材料成型加工 基本原理及工艺



主 编 © 左继成 谷亚新

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

# 高分子材料成型加工 基本原理及工艺

主 编 左继成 谷亚新  
副主编 刘运学 王丽华 刘艳辉  
主 审 贺 燕

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

## 内 容 简 介

本书从实用的角度出发,介绍了高分子材料成型加工所涉及的基础知识,包括高分子材料加工性能、流变性能、物料的混合和分散等基本加工原理及概念;详细介绍了热塑性塑料挤出成型和注塑成型、热固性塑料压制成型、压延成型和塑料二次成型的成型原理及工艺;介绍了橡胶加工原理和成型工艺;介绍了塑料的其他成型技术、合成纤维的纺丝及后加工,以及高分子基复合材料的成型加工工艺;还介绍了主要加工设备的结构、工作原理及主要参数等。每章配有习题及思考题,以指导读者深入地进行学习。

本书既可作为高等学校高分子材料与工程专业的教材,也可作为从事高分子材料生产和研究人员的技术参考书。

版权专有 侵权必究

---

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子材料成型加工基本原理及工艺/左继成,谷亚新主编. —北京:北京理工大学出版社,2017.1

ISBN 978-7-5682-0364-7

I. ①高… II. ①左…②谷… III. ①高分子材料-塑料成型-成型加工  
IV. ①TQ320.66

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第005816号

---

出版发行/北京理工大学出版社有限责任公司

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(总编室)

(010)82562903(教材售后服务热线)

(010)68948351(其他图书服务热线)

网 址/<http://www.bitpress.com.cn>

经 销/全国各地新华书店

印 刷/北京国马印刷厂

开 本/787毫米×1092毫米 1/16

印 张/17.5

字 数/408千字

版 次/2017年1月第1版 2017年1月第1次印刷

定 价/51.00元

责任编辑/封雪

文案编辑/张鑫星

责任校对/周瑞红

责任印制/马振武

---

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

# 前 言

本书是按照“卓越工程师”及应用技术型人才培养的指导思想，结合近几年教学工作经验、毕业生应具有素质及就业趋势而编写的。在编写过程中，既注意本专业毕业生应掌握的基础理论、应具有综合素质和专业知识的应用能力，又注意到部分学生深入学习的需要，故本书以高分子材料成型加工环境为背景，较全面介绍橡塑材料的成型加工所涉及的基础理论、基础知识和技术，并适当介绍高分子材料成型加工中的新理论、新设备、新工艺和新技术等，力求使不同层次的毕业生通过本书都能得到良好的学习。

本书由左继成和沈阳建筑大学谷亚新担任主编，刘运学、王丽华和刘艳辉担任副主编，葛铁军和贺燕担任主审。第1章和第13章由刘运学编写；第6章由谷亚新编写；第4章和第5章由王丽华编写；第11章由葛铁军编写；第12章由贺燕编写；第2章、第3章和第7章由左继成编写；第8章、第9章和第10章由刘艳辉编写。全书由左继成统一整理定稿。

在编写过程中，援引了部分参考书的数据、图表等，在此向各位作者致谢。

在本书编写和审稿过程中，沈阳平和实业有限公司芦帅、延锋饰件系统（沈阳）有限公司和沈阳鑫逸洲保温材料有限公司工程技术人员提出了很多宝贵意见，对本书的顺利完成给予了大力支持和帮助，谨此感谢。

由于时间仓促及编者水平有限，书中难免存在不妥之处，请读者原谅，并提出宝贵意见。

编 者

# 目 录

第 1 章 高分子材料的加工性能	1
1.1 高分子材料的加工性质	1
1.1.1 高分子材料的可挤压性	1
1.1.2 高分子材料的可模塑性	2
1.1.3 高分子材料的可纺性	4
1.1.4 高分子材料的可延性	4
1.2 高分子材料成型加工与聚集态(物理状态)的关系	5
1.3 高分子材料在加工过程中的黏弹行为	7
1.3.1 高分子材料在加工过程中的黏弹形变	7
1.3.2 高分子材料的黏弹形变与加工条件的关系	8
1.3.3 高分子材料黏弹形变的滞后效应	9
第 2 章 高分子流体的流变性	11
2.1 高分子流体流动的基本概念	11
2.1.1 高分子流体的流动类型	11
2.1.2 剪切速率和速度梯度	13
2.2 高分子流体的流变行为	14
2.2.1 牛顿流体及其流变行为	14
2.2.2 非牛顿流体及其流变行为	15
2.2.3 热塑性和热固性高分子流体的流变行为的不同	23
2.3 影响高分子流体剪切黏度的主要因素	24
2.3.1 剪切的影响	24
2.3.2 温度的影响	25
2.3.3 压力的影响	27
2.3.4 高分子结构因素和组成的影响	28
第 3 章 高分子流体在管和狭缝中的流动	35
3.1 高分子流体在圆管内的压力流动	35
3.1.1 牛顿性高分子流体在圆管中的压力流动	35
3.1.2 非牛顿性高分子流体在圆管中的压力流动	37
3.1.3 圆管中的非等温流动	41
3.2 高分子流体在狭缝通道内的等温流动	42
3.3 高分子流体在环隙通道内的轴向拖曳流动	43
3.4 高分子流体在流动过程中的弹性行为	44
3.4.1 高分子流体的弹性原理	44

3.4.2	包轴效应	44
3.4.3	端口效应	44
3.4.4	离模膨胀	46
3.4.5	熔体破裂	49
3.4.6	鲨鱼皮症	52
3.5	高分子流体流动性测量仪简介	53
3.5.1	毛细管流变仪	53
3.5.2	转子流变仪	54
3.5.3	落球式黏度计	56
3.5.4	转矩流变仪	57
<b>第4章</b>	<b>塑料的混合和分散</b>	<b>60</b>
4.1	混合设备	60
4.1.1	间歇式混合设备	60
4.1.2	连续式混合设备	66
4.1.3	混合机组	68
4.2	混合机理	69
4.2.1	扩散	70
4.2.2	混合过程发生的主要作用	71
4.3	混合的分类	74
4.3.1	按混合过程中发生的分散程度分类	74
4.3.2	按参与混合物料的状态分类	75
4.4	混合状态(或效果)的表征	76
4.4.1	混合状态的直接描述	76
4.4.2	混合状态的间接判定	79
4.5	塑料的混合与塑化工艺	79
4.5.1	原料的准备	79
4.5.2	物料的混合	80
4.5.3	物料的塑化	80
4.5.4	粉碎和造粒	81
<b>第5章</b>	<b>热塑性塑料挤出成型</b>	<b>84</b>
5.1	挤出设备	84
5.1.1	单螺杆挤出机	85
5.1.2	双螺杆挤出机	91
5.2	单螺杆挤出成型原理	94
5.2.1	挤出过程和螺杆各段的功能	94
5.2.2	固体输送过程	96
5.2.3	熔融过程	98
5.2.4	熔体输送过程	100
5.2.5	螺杆和机头的特性曲线	105

5.2.6	影响挤出机生产率的因素	106
5.3	双螺杆挤出机的成型原理	107
5.3.1	挤出过程螺杆各段的功能	107
5.3.2	双螺杆挤出机的工作原理	107
5.4	挤出成型工艺与过程	109
5.4.1	挤出成型工艺流程	109
5.4.2	挤出成型过程的主要工艺参数控制	110
5.4.3	典型挤出制品的成型工艺	112
<b>第6章</b>	<b>热塑性塑料注射成型</b>	<b>124</b>
6.1	注射成型设备	124
6.1.1	注射机的分类	124
6.1.2	注射机的结构	127
6.1.3	注射机的主要技术参数	132
6.2	热塑性塑料注射过程原理	134
6.2.1	塑化过程	134
6.2.2	注射充模过程	138
6.2.3	增密和保压过程	142
6.2.4	倒流和冷却定型过程	144
6.3	注射成型的工艺过程及工艺条件	145
6.3.1	注塑成型工艺过程	145
6.3.2	注射成型工艺条件的选择	147
6.3.3	典型通用塑料和工程塑料的注射工艺	150
<b>第7章</b>	<b>热固性塑料压制成型</b>	<b>153</b>
7.1	模压成型设备和压制模具	153
7.1.1	压机	153
7.1.2	压制模具	153
7.2	热固性塑料的成型工艺性能	156
7.2.1	模塑料的流动性	156
7.2.2	固化速率	157
7.2.3	成型收缩率	157
7.2.4	压缩率	158
7.3	热固性塑料模压成型工艺	158
7.3.1	成型前的准备	158
7.3.2	成型	160
7.3.3	制品后处理	161
7.4	热固性塑料模压成型的工艺条件及控制	161
7.4.1	模压压力	162
7.4.2	模压温度	163
7.4.3	模压时间	164

<b>第 8 章 压延成型</b> .....	167
8.1 压延设备 .....	167
8.2 压延成型原理 .....	169
8.2.1 双辊筒的工作原理 .....	169
8.2.2 物料在压延辊筒间隙的流动 .....	170
8.2.3 辊筒的分离力与弹性变形 .....	174
8.2.4 物料的压延效应 .....	176
8.3 压延成型工艺及控制 .....	177
8.3.1 PVC 塑料压延成型工艺 .....	177
8.3.2 压延工艺控制 .....	179
<b>第 9 章 塑料二次成型</b> .....	181
9.1 二次成型原理 .....	181
9.2 中空吹塑成型 .....	183
9.2.1 中空吹塑成型工艺 .....	183
9.2.2 中空吹塑成型的工艺条件及控制 .....	185
9.3 拉幅薄膜成型 .....	187
9.3.1 拉幅薄膜成型工艺 .....	188
9.3.2 拉幅薄膜成型过程中的影响因素 .....	190
9.4 热成型 .....	190
9.4.1 热成型的基本方法 .....	191
9.4.2 热成型设备和模具 .....	195
9.4.3 热成型工艺条件及控制 .....	197
<b>第 10 章 塑料其他成型技术简介</b> .....	200
10.1 冷成型.....	200
10.2 铸塑成型.....	201
10.2.1 静态浇铸.....	201
10.2.2 嵌铸.....	202
10.2.3 离心浇铸.....	202
10.2.4 流延浇铸.....	203
10.2.5 搪塑.....	204
10.2.6 蘸浸成型.....	205
10.2.7 滚塑.....	206
10.3 冷压烧结成型.....	207
10.4 传递模塑.....	208
10.5 发泡成型.....	209
10.5.1 机械发泡法.....	209
10.5.2 物理发泡法.....	209
10.5.3 化学发泡法.....	211



第 11 章 橡胶成型加工 .....	212
11.1 橡胶的成型加工设备 .....	212
11.1.1 破胶设备 .....	212
11.1.2 橡胶的加工设备 .....	213
11.1.3 橡胶制品的成型设备和硫化设备 .....	214
11.2 橡胶的加工 .....	215
11.2.1 生胶的塑炼 .....	215
11.2.2 胶料的混炼 .....	223
11.2.3 橡胶的压出成型 .....	228
11.2.4 橡胶的压延成型 .....	230
11.3 橡胶制品的成型和硫化 .....	234
11.3.1 橡胶制品的成型 .....	234
11.3.2 橡胶的硫化 .....	235
第 12 章 合成纤维的纺丝工艺及后加工 .....	244
12.1 纺丝液的准备 .....	244
12.1.1 纺丝液的选择 .....	244
12.1.2 纺丝液的制备 .....	244
12.2 纺丝方法及工艺 .....	246
12.2.1 熔体纺丝 .....	246
12.2.2 湿法纺丝 .....	250
12.2.3 干法纺丝 .....	251
12.2.4 其他纺丝方法 .....	251
12.3 纤维的后拉伸及热定型 .....	252
12.3.1 纤维的后拉伸 .....	252
12.3.2 纤维的热定型 .....	253
第 13 章 高分子基复合材料的成型加工 .....	255
13.1 高分子基复合材料的类型和常用基体 .....	255
13.1.1 高分子基复合材料的分类 .....	255
13.1.2 高分子基复合材料常用基体 .....	255
13.2 高分子基复合材料制备及成型工艺 .....	255
13.2.1 预浸料的制备 .....	256
13.2.2 手糊成型 .....	259
13.2.3 层压成型 .....	261
13.2.4 模压成型 .....	263
13.2.5 树脂传递模塑成型 .....	264
13.2.6 树脂膜熔渗工艺 .....	265
13.2.7 纤维缠绕成型 .....	266
13.2.8 拉挤成型 .....	267
参考文献 .....	268

# 第 1 章 高分子材料的加工性能

## 1.1 高分子材料的加工性质

高分子材料不仅具有特有的力学、物理、化学性能，而且具有特殊的加工性质，如可挤压性、可模塑性、可纺性和可延性。利用这些性质，使高分子材料加工成各种各样的制品成为可能。

### 1.1.1 高分子材料的可挤压性

高分子材料的可挤压性是指高分子材料通过挤压作用，可获得形状和保持形状的能力。通常条件下，高分子材料在玻璃态下不能通过挤压成型，只有当高分子材料处于近黏流态及黏流态时才能通过挤压获得形变。具有可挤压性的高分子材料可进行注塑成型、压延成型和挤出成型，生产各种棒材、管材、条、薄膜、板材和片材等。

高分子熔体在挤出机和注塑机料筒中，以及在模具中都受到挤压作用，接近黏流温度的塑料在压延机辊筒间也受到挤压作用。在挤压过程中，高分子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。如果材料在挤压过程中的黏度很低，虽然流动性很好，但保持形状的能力较差，如 PS；相反，熔体的剪切黏度很高时，流动性较差，成型困难，获得形状能力差，如未增塑或增塑差的 PVC。所以，通过挤压作用使高分子材料成型时，在加工条件下应使高分子材料获得适宜的黏度。

大多数高分子熔体的黏度与自身性质、加工温度、压力大小、剪切应力或剪切速率大小有关。同一高分子材料，其黏度随分子量增大而增大，随加工温度升高而降低，随压力增大而增大，随剪切应力或剪切速率增大而降低。所以，生产加工时，要根据具体情况选择适宜的分子量范围，并综合制定出合理的加工条件。

高分子熔体的可挤压性可由熔融指数判定。熔融指数是熔体流动指数的通称，简写符号为 [MI] 或 [MFI]，它是评价热塑性塑料，特别是聚烯烃可挤压性的一种简单实用的方法。熔融指数的定义为：恒温下，某一恒定载荷作用时，10 min 内从毛细管中挤出高分子的质量 (g)。测定熔融指数的仪器称为熔融指数测定仪或高分子熔体流动速率测定仪，其结构如图 1-1

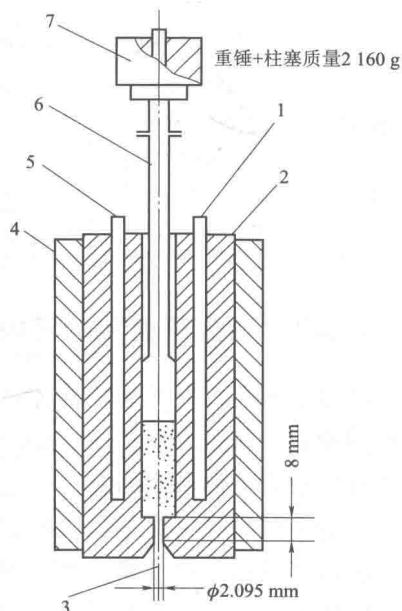


图 1-1 熔融指数测定仪的结构

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

所示。测量时，当料筒温度恒定在给定温度时装料，待物料完全熔融后在柱塞上预置一定质量的砝码，然后测定给定时间内流过毛细管的高分子质量。

当载荷和温度恒定时，熔融指数 [MI] 与黏度  $\eta$  成反比：

$$[MI] = k \frac{1}{\eta} = k\phi \quad (1-1)$$

式中， $\phi = \frac{1}{\eta}$ ，称为高分子材料的流动度； $k$  为系数，与高分子的特性及测定条件有关。

根据 Flory 经验公式，高分子熔体黏度  $\eta$  与重均分子量  $\bar{M}_w$  存在线性关系：

$$\lg \eta = A + B \bar{M}_w \quad (1-2)$$

式中， $A$  和  $B$  为常数，与高分子的特性及温度有关。

根据式 (1-1) 和式 (1-2) 可知，熔融指数高的，黏度低，分子量小，此类物料适于注塑成型；熔融指数低的，黏度高，分子量大，此类物料适于挤出成型。

熔融指数仪测熔融指数时，在荷重（重锤加柱塞的质量）为 2 160 g、出料孔直径为 2.095 mm 的条件下，熔体的剪切速率  $\dot{\gamma}$  值仅为  $10^{-2} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ ，属于低剪切速率的流动，远低于注塑和挤出成型加工时的剪切速率 ( $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ )，因此通常测定的熔融指数值不能完全说明注塑和挤出成型时高分子熔体的实际流动性能。但用熔融指数能方便地反映高分子熔体流动性的高低，对于成型加工中材料的选择和适用性有参考价值。研究者们根据实践总结出了部分加工方法适宜的熔融指数值，见表 1-1。

表 1-1 部分加工方法适宜的熔融指数值

加工方法	产品	所需材料的 [MI] 值	加工方法	产品	所需材料的 [MI] 值
挤出成型	管材	<0.1	注射成型	厚壁制件	1.0~2.0
	片材、瓶、薄壁管	0.1~0.5		薄壁制件	3.0~6.0
	电线、电缆	0.1~1.0	涂布	涂覆纸	9.0~15.0
	薄片、单丝	0.5~1.0			
	多股丝或纤维	≈1	真空成型	制件	0.2~0.5
	瓶（高光泽）	1.0~2.0			
	胶片	9.0~15.0			

### 1.1.2 高分子材料的可模塑性

高分子材料的可模塑性是指高分子材料在温度和压力作用下的形变能力和在模具中模成型的能力。具有可模塑性的高分子材料可进行注射成型、模压成型和挤出成型等成型方法制造各种形状的模塑制品。

高分子材料的可模塑性取决于高分子材料的流变性、热性质、物理力学性质和化学稳定性，而这些性质与温度和压力密切相关。所以宏观上讲，可模塑性取决于温度和压力。温度低，熔体黏度大，流动困难，成型性差，且因弹性发展，制品形状稳定性差；温度高，熔体的流动性大，易成型；但温度过高，制品收缩率大，而且高分子会降解。压力低，熔体流动性差，易造成缺料使制品成型不全；压力高，熔体流动性好；压力过高将引起溢料，并增大制品的内应力。合理的模塑条件可由模塑面积图获得，如图 1-2 所示。只有当温度和压力

落在A区（阴影区）时，才能得到质量良好的制品。

图1-2是通过实验获得的，故利用图1-2确定的模塑条件可靠准确。但制作图1-2需大量的实验，较麻烦。实际生产中，广泛采用螺旋流动实验来判断高分子材料的可模塑性。螺旋流动实验是通过阿基米德螺旋槽模具来实现的。阿基米德螺旋槽模具的结构如图1-3所示，模具的型腔是一条标有刻度的阿基米德螺旋线形沟槽，模具中央设置浇口。

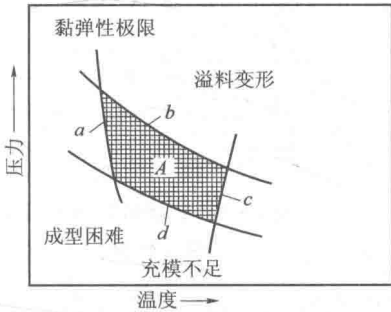


图1-2 模塑面积图

A—成型区域；a—表面不良线；  
b—溢料线；c—分解线；d—缺料线

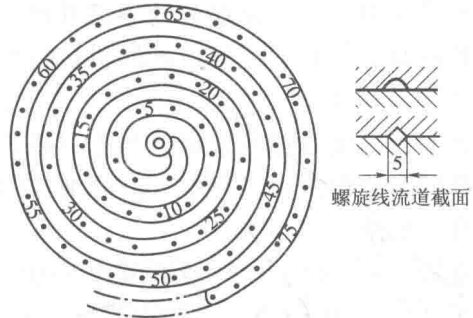


图1-3 阿基米德螺旋槽模具的结构

高分子熔体在注射压力推动下，由中部浇口注入模具中，进入模具中的熔体与模壁接触时，由于模壁温度 ( $T_w$ ) 低于熔体温度 ( $T$ )，模壁的热传导作用会使熔体由外向内冷却形成硬化层（图1-4），当模壁四周硬化层的厚度增加到槽的中心部位时，熔体的流动就停止，并硬化为一条螺线。通过最终螺线长度可判断高分子材料的流动性，螺线越长，表示高分子材料的流动性越好，高分子材料在该条件下的可模塑性越好。

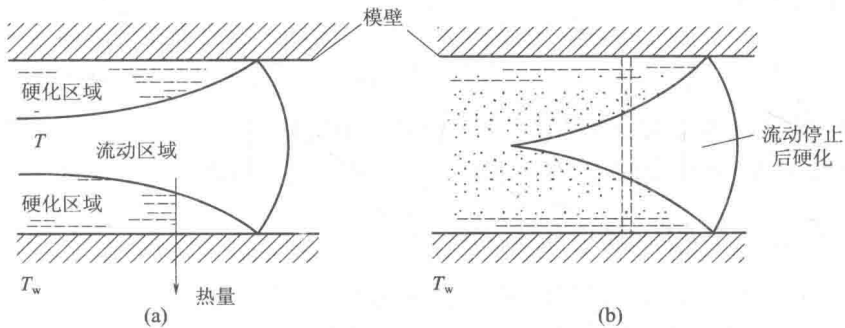


图1-4 模槽中高分子熔体的流动与硬化示意图

(a) 高分子熔体的流动；(b) 高分子熔体的硬化

Holmes 等人归纳总结出螺线长度  $L$  与加工条件、高分子流变性和热性能的定量关系：

$$\left(\frac{L}{d}\right)^2 = C \left(\frac{\Delta p d^2}{\Delta T}\right) \left(\frac{\rho \Delta H}{\lambda \eta}\right) = C \left(\frac{\Delta p d}{\eta v}\right) \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right) \left(\frac{\rho v d}{\lambda}\right) \quad (1-3)$$

式中， $d$  为螺槽横截面的有效直径； $\Delta T$  为熔体与螺槽壁间的温差 ( $T - T_w$ )； $\Delta p$  为压力降； $\rho$  为固体高分子材料的密度； $\Delta H$  为高分子材料的熔体状态和固体状态之间的热焓差； $\lambda$  为固体高分子材料的导热系数； $\eta$  为熔体黏度； $v$  为熔体平均线速度； $C$  为常数，由螺线槽横截面的几何形状决定。

式 (1-3) 表明，熔体与模壁间的温差  $\Delta T$ （即冷却速度）越大，能够进入螺槽的高分

子熔体的量就越少，螺线越短；螺线长度随着挤压熔体的压力增大和螺槽截面的尺寸增大而增加；随高分子黏度增加、导热性增大和热焓量减少，螺线长度减小。

### 1.1.3 高分子材料的可纺性

高分子材料的可纺性是指高分子熔体或溶液从喷丝板毛细孔挤出后，形成连续的固态纤维的能力。具有可纺性的高分子材料可通过纺纱机进行纺丝成型制造纤维。

纺丝时，细流通过喷丝板毛细孔口后往往受到牵引拉伸作用，故在纺丝过程中，流体细流的直径逐渐发生变化，如图 1-5 所示。

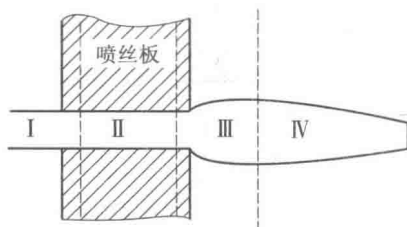


图 1-5 纺丝时高分子流体细流的变化

第 I 段为入口段，熔体或溶液在压力作用下进入喷丝孔道；第 II 段为流体在孔道中恒定流动；第 III 段为流体细流出口段，出现膨胀现象，其膨胀程度与流体通过喷丝板的流速  $v$  和后方牵引力大小有关，流体通过喷丝板的流速  $v$  大、牵引力大，膨胀就小甚至消失；第 IV 段为细流受牵引力作用发生形变和纺丝细流固化成纤维的阶段。

作为纺丝材料，首先要求流体从喷丝板毛细孔流出后能形成稳定细流（图 1-5 中第 III 段加上第 IV 段的前端）。细流的稳定性用细流最大稳定长径比  $\frac{L_{\max}}{d}$  表示。 $\frac{L_{\max}}{d}$  值越大，细流稳定性越好，材料的可纺性越好。 $\frac{L_{\max}}{d}$  与流体通过喷丝板的流速  $v$ 、流体黏度  $\eta$  和流体表面张力  $\gamma_F$  有关，其关系为

$$\frac{L_{\max}}{d} = 36 \frac{v\eta}{\gamma_F} \quad (1-4)$$

式中， $L_{\max}$  为流体细流的最大稳定长度； $d$  为喷丝板毛细孔直径。

高分子流体黏度较大（熔体的约为  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ），表面张力较小（熔体的约为  $0.025 \text{ N/m}$ ），故  $\frac{\eta}{\gamma_F}$  值很大，这表明高分子流体具有可纺性。

从式 (1-4) 可看出，增大流体流速  $v$ （或减小毛细孔直径  $d$ ）有利于提高细流的稳定性。但流体流速  $v$  过大，流体细流将出现“细颈”现象，再大就出现细流断裂。这是因为具有可纺性的高分子材料还必须具有较高的流体强度，流体强度随流体黏度的增大而增加；流体流速  $v$  过大时，细流在毛细孔内受剪切剧烈，黏度下降过甚，流体强度随之严重下降，于是出现“细颈”甚至断裂。

### 1.1.4 高分子材料的可延性

高分子材料的可延性是指无定形或半结晶固体高分子在一个方向或两个方向上受到压延或拉伸时的形变能力。具有可延性的高分子材料，可通过压延或拉伸工艺生产薄膜、片材和纤维。

高分子材料的可延性取决于高分子材料产生塑性形变的能力和应变硬化作用。固体高分

子材料在  $T_g \sim T_m$  (或  $T_f$ ) 温度区间内受到大于屈服强度的拉力作用时, 大分子链先解缠绕和滑移, 产生宏观的塑性形变。塑性形变达到一定程度后, 高分子中的结构单元 (链段、大分子和微晶) 因拉伸而开始取向, 取向度逐渐增大。随着取向度的增大, 大分子间作用力增大, 高分子黏度随之升高, 高分子材料表现出“硬化”倾向, 形变也趋于稳定而不再发展。所以, 塑性形变能力大、应变硬化作用小的高分子材料, 可延性高。

温度对高分子材料的可延性影响很大。温度高, 材料的塑性变形能力大, 可延性高。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”。一般, 非晶高分子材料在  $T_g$  附近进行冷拉伸, 半结晶高分子材料在稍低于  $T_m$  以下的温度下进行热拉伸。

高分子材料的可延性通常用拉伸实验测出的应力-应变曲线判定。高分子材料拉伸时的典型应力-应变曲线如图 1-6 所示。

由图 1-6 可知,  $0 \sim a$  段为直线, 高分子材料在拉伸初期发生普弹形变, 杨氏模量高, 形变很小;  $a \sim b$  段为曲线, 出现形变加速倾向, 由普弹形变转变为高弹形变, 说明高分子材料抵抗形变能力逐渐降低;  $b$  点称为屈服点, 对应的应力称为屈服应力  $\sigma_y$ 。从  $b$  点开始, 在  $\sigma_y$  的持续作用下, 材料的形变由弹性形变转为塑性形变, 高分子材料中由链段发生形变和位移发展为高分子链的解缠绕和滑移;  $b \sim c$  段为曲线, 高分子材料因为形变引起发热, 温度升高使材料变软、形变加速, 称为应变软化。同时, 高分子材料的截面形状出现较短、突然变细的区域, 把这种现象称为“细颈”现象, 如图 1-7 所示。“细颈”现象的出现说明高分子材料在屈服应力的作用下, 结构单元 (链段、大分子和微晶) 发生拉伸取向;  $c \sim d$  段, 高分子材料在恒定的应力作用下被拉长, 细颈不断发展, 结构单元的取向继续发展;  $d$  点为硬化开始点, 此时结构单元的取向发展达到一定程度, 链段因排列规整而结晶, 致使大分子间作用力开始增加;  $d \sim e$  段, 随结构单元取向程度的不断增大, 大分子间作用力随之增大, 从而引起高分子黏度升高, 材料的弹性模量增加, 抵抗形变的能力增大, 引起应变的应力随之增大, 使高分子材料表现为“硬化”倾向, 同时形变也趋于稳定, 把这种现象称为“应变硬化”;  $e$  点时, 形变达到极限, 材料不能承受应力的作用而产生破坏, 此时的最大形变值称为断裂伸长率  $\varepsilon_b$ , 对应的应力  $\sigma_b$  称为抗张强度 (或极限强度)。

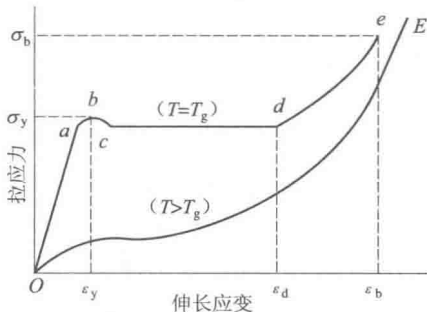


图 1-6 高分子材料拉伸时的典型应力-应变曲线

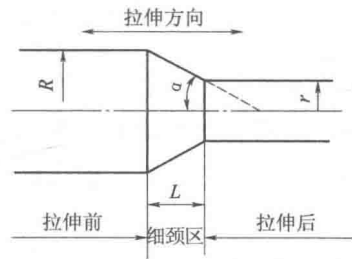


图 1-7 高分子材料拉伸时的细颈现象

## 1.2 高分子材料成型加工与聚集态 (物理状态) 的关系

线性高分子材料根据形变与温度的关系 (图 1-8) 可分为三种聚集态 (物理状

态)：玻璃态、高弹态和黏流态，而且这三种聚集态通过温度变化可转变且可逆（图 1-9）。

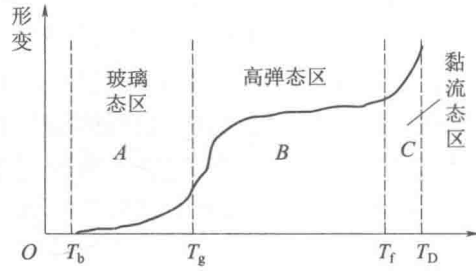


图 1-8 线性高分子材料温度-形变曲线

$T_b$ —脆化温度； $T_g$ —玻璃化转变温度； $T_f$ —黏流温度； $T_D$ —分解温度

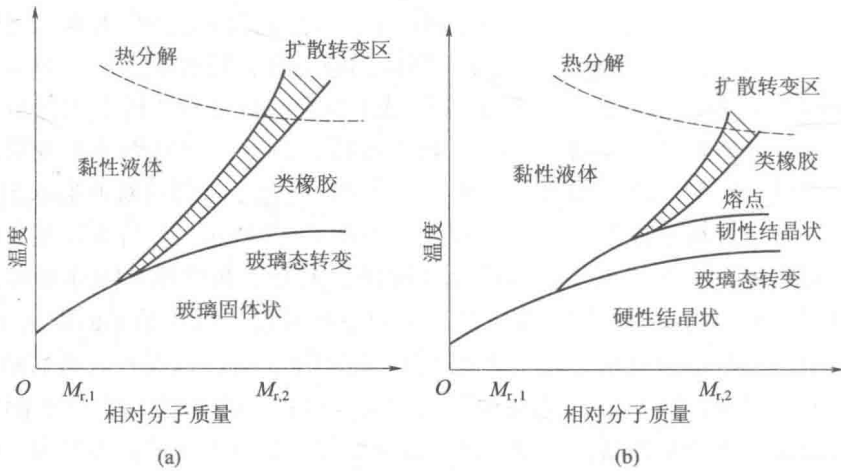


图 1-9 温度与高分子物理状态的转变关系

(a) 非晶型；(b) 部分结晶型

### 1. 玻璃态

脆化温度  $T_b$  以下，材料非常脆而不能使用，故  $T_b$  为材料使用的下限。但  $T_b$  以下可破碎加工，如回收利用废品，制备粉状物料（如 EVA 粉料的制备）。

玻璃态 ( $T_b \sim T_g$ ) 下，高分子链段不能运动，在外力作用下，仅键长键角发生微小形变，高分子材料为坚硬固体，弹性模量高，在极限应力范围内形变小，并可瞬间恢复。故玻璃态下的高分子材料不能进行引起大形变的加工，但能通过车、铣、削、刨进行机械加工。

### 2. 高弹态

高弹态 [ $T_g \sim T_{f(m)}$ ] 下，高分子链段能运动，但分子链不能解缠绕和相对移动。对于非晶高分子材料，在  $T_g$  以上呈类橡胶状，弹性模量低，在极限应力范围内形变大且可逆，但形变恢复对时间具有依赖性。在  $T_g \sim T_f$  温度区间内靠近  $T_f$  一侧，黏性很大，可进行真空成型、中空吹塑成型、压力成型、压延和弯曲成型。成型后在保持外力作用下把制品温度迅速冷却到  $T_g$  以下，使形变保持下来。

对于结晶或部分结晶高分子材料，在  $T_g$  以上呈韧性结晶状，在熔点  $T_m$  附近转变为具有高弹性的类橡胶状，可在  $T_g \sim T_m$  温度区间内近熔点  $T_m$  处进行拉伸成型，如薄膜拉伸、纤维拉伸。

### 3. 黏流态

黏流态 [ $T_{f(m)} \sim T_D$ ] 下，高分子链段和高分子链都能运动，高分子为黏性流体，弹性模量低，形变大，部分形变不可逆（链段运动引起的形变可逆，分子链整体运动引起的形变不可逆）。在  $T_{f(m)}$  以上不高的温度范围内，弹性模量与高弹态的相差不大，高分子流体流动性差，高分子材料表现出类橡胶流动行为，形变中有较大的可逆形变，可进行压延成型、挤出成型、吹塑成型。在  $T_{f(m)}$  以上高的温度范围内，弹性模量很低，高分子材料表现出完全黏性流动行为，形变主要为不可逆，可进行注射成型、熔融纺丝和贴合成型。在  $T_{f(m)}$  以上更高的温度时，高分子流体黏性大大降低，注射时容易引起溢料，挤出的制品易出现形状扭曲和收缩，纺丝时纤维易发生断裂等现象，甚至引起高分子分解而降低制品质量和性能，所以在远高于  $T_{f(m)}$  时不能进行成型加工。

线性高分子材料的三种聚集态与成型加工的关系，如图 1-10 所示。

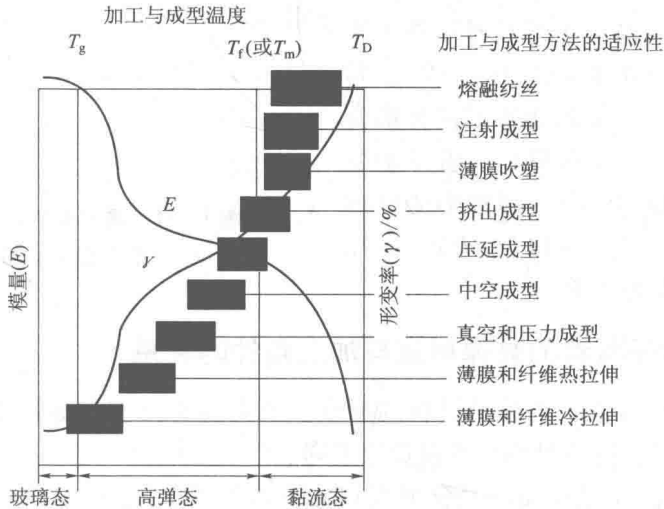


图 1-10 线性高分子材料的三种聚集态与成型加工的关系

## 1.3 高分子材料在加工过程中的黏弹行为

除冷拉伸，高分子材料的加工温度多在  $T_g$  以上。在  $T_g$  以上，高分子材料不但表现出弹性行为，而且同时具有黏性行为。所以，加工过程中，高分子材料的形变和流动是弹性和黏性的综合，即黏弹性。

### 1.3.1 高分子材料在加工过程中的黏弹形变

经典黏弹理论认为：加工过程中，线性高分子材料的总形变  $\gamma$  由普弹形变  $\gamma_E$ 、推迟高弹形变  $\gamma_H$  和黏性形变  $\gamma_V$  组成，是三者之和。



$$\gamma = \gamma_E + \gamma_H + \gamma_V = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t} \right) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (1-5)$$

式中， $\sigma$  为作用外力所产生的应力； $t$  为外力作用时间； $E_1$  和  $E_2$  分别为普弹形变模量和高弹形变模量； $\eta_2$  和  $\eta_3$  分别为高弹形变黏度和黏性形变黏度。

普弹形变是大分子键长和键角或晶体中处于平衡状态的粒子在外力作用下发生形变和位移所引起的，外力解除后立刻恢复，为可逆形变。高弹形变是大分子链段在长时间外力作用下发生形变和位移所引起的，外力解除后不会立刻恢复，而是随时间延续逐渐恢复，为时间依赖性的可逆形变。黏性形变是外力作用下大分子链之间发生解缠绕和相对位移所引起的，外力解除后永不恢复而保留下来，为不可逆形变。

外力作用时，普弹形变  $\gamma_E$ 、推迟高弹形变  $\gamma_H$  和黏性形变  $\gamma_V$  不是先后发生，而是同时发生，只是普弹形变  $\gamma_E$  完成得快，推迟高弹形变  $\gamma_H$  和黏性形变  $\gamma_V$  完成得慢。高分子材料在外力作用下的形变-时间曲线如图 1-11 所示。

由图 1-11 可以看出， $t_1$  时刻，高分子受瞬间外力作用，产生很小的普弹形变（图 1-11 中  $ab$  段），该形变在外力解除后会立刻恢复。 $t_1$  到  $t_2$  段，高分子受长时间外力作用，产生很大形变（图 1-11 中  $ac$  段），其中， $ab$  段为普弹形变， $bc$  段为推迟高弹形变和黏性形变的叠加。外力解除后，普弹形变立刻恢复（图 1-11 中  $cd$ ），高弹形变经过一定时间缓慢恢复（图 1-11 中  $de$ ），黏性形变不恢复而永久保留下来。

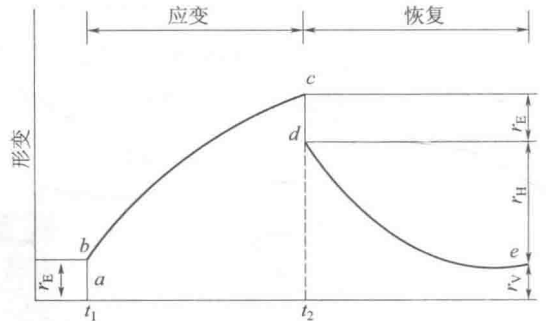


图 1-11 高分子材料在外力作用下的形变-时间曲线

### 1.3.2 高分子材料的黏弹形变与加工条件的关系

在通常的加工条件下，高分子材料的形变主要由高弹形变和黏性形变（或塑性形变）组成。加工条件不同，这两种形变所占比重不同。

温度升高， $\eta_2$  和  $\eta_3$  都降低，高弹形变和黏性形变都增加，但黏性形变随温度升高成比例地增大，而高弹形变随温度升高其增大的趋势逐渐减小。

当加工温度高于  $T_m$ （或  $T_f$ ）时，高分子材料处于黏流态，此时的形变以黏性为主。黏流态时，高分子黏度低，流动性大，易成型，又因黏性形变不可逆，提高了制品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黏流态实现的，如注射、挤出、薄膜吹塑和熔融纺丝等。

黏流态高分子的形变并不是纯黏性的，也表现出一定的弹性，如流动中大分子因伸展而储存了弹性能，当引起流动的外力消除后，伸展的大分子恢复卷曲就产生了高弹形变，它会使熔体流出口模时出现液流膨胀，严重时引起熔体破裂现象。这种弹性能如果储存于制品中，会引起制品的形状和尺寸的改变，降低制品的因次稳定性，有时还使制品内出现内应力。因此，黏流态下加工高分子材料时，也要注意弹性效应的影响。

当加工温度低于  $T_f$ （或  $T_m$ ）时，高分子材料处于类橡胶状，既具有黏性又具有很大弹性，高分子形变中弹性成分大，黏性成分少，有效形变值小，因此在  $T_f$  以下加工制品不易。