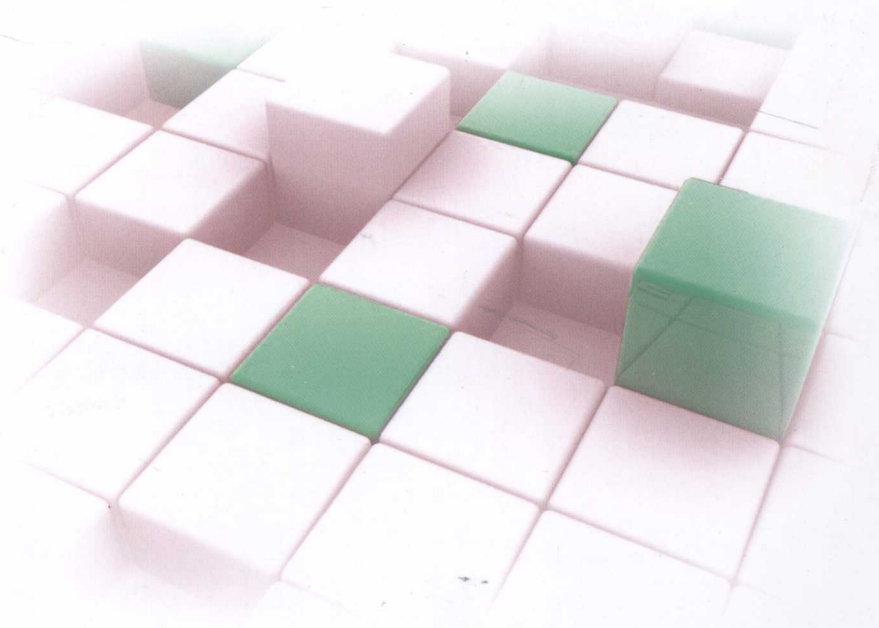


塑料加工流变学

及其应用

林师沛 赵洪 刘芳 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

塑料加工流变学及其应用

林师沛 赵洪 刘芳 主编

國防工業出版社

北京

内 容 简 介

本书是一本论述流变学在塑料加工中应用的专著。全书共十一章。第一章至第三章介绍塑料流体的流变特性、守恒方程、本构方程和简单截面导管中的流动。第四章至第八章着重介绍单、双螺杆挤出机、口模、注塑机和注模内的流动,也介绍压延、吹塑、吹膜等流动。第九章至第十一章介绍硬聚氯乙烯的润滑平衡、转矩流变仪的关键技术及其在 PVC-U 中的应用等。

本书适于从事塑料加工的工程技术人员阅读,也可供大专院校高分子材料科学与工程领域的教师、学生及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

塑料加工流变学及其应用 / 林师沛, 赵洪, 刘芳主编.

北京: 国防工业出版社, 2008. 5

ISBN 978-7-118-05439-2

I. 塑... II. ①林... ②赵... ③刘... III. 流变学 - 应用 - 塑料 - 加工 IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 173349 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 19 字数 433 千字

2008 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

编委会名单

主编 林师沛 赵 洪 刘 芳

编委 (按姓氏笔画排列)

冯伟刚 李 杰 周洪荣

郑 昕 夏 飞 蓝 方

前 言

据报道,2004 年世界合成树脂的产量和消费量为 2.12 亿吨,我国合成树脂产量为 1791 万吨,进口量为 2131 万吨,表观需求量为 3813 万吨。以合成树脂为主要成分(一般含添加剂)的塑料,经过加工而制得的塑料制品,应用很广泛。大量的塑料制品生产表明,流变学是塑料加工的理论基础。对于从事塑料加工的工程技术人员来说,不仅要有生产实践经验,还应有理论指导,才能更好地适应塑料加工技术发展的需要。作者有鉴于此,以热塑性塑料为研究对象,应用流变学的基本原理,分析和处理塑料加工过程中的工艺和工程问题,编写了《塑料加工流变学及其应用》一书。

本书由流变学基础、应用流变学与加工和流变学与成型用塑料三部分组成,共十一章。第一章至第三章介绍塑料流体的流变特性、流体流动基础和简单截面导管内的流动;第四章至第八章着重介绍单、双螺杆挤出机口模、注塑机和注模内的流动,也介绍压延机辊隙中的流动及其他流动;第九章至第十一章介绍转矩流变仪的关键技术、转矩流变仪在 PVC-U 中的应用和硬聚氯乙烯的润滑平衡等。

考虑到读者的数学基础和本书具有实用性特点,对于数学公式一般不作详细推导,在给出假设条件下,写出结论公式,说明其物理意义或实际应用。但也以少量篇幅,介绍张量概念,推导守恒方程,举出一些典型的解题例子,以便进一步掌握流变学。因此,本书可供从事塑料加工的工程技术人员阅读,也可供大专院校高分子材料科学和工程领域的教师、学生及研究生参考。

编写分工如下:绪论、第一章至第七章和第八章大部分内容,由四川大学林师沛编写;第八章中的“吹膜中的自由边界流动”,由四川大学蓝方编写;第九章由哈尔滨理工大学赵洪编写;第十章由大连实德集团研究院周洪荣和哈尔滨中大化学建材有限公司冯伟刚编写;第十一章由北京加成助剂研究所刘芳、李杰、夏飞、郑昕编写。

本书的编写提纲承蒙龚浏澄先生提出宝贵意见,对支持和关心本书编写的单位和个人朋友,以及大量参考文献的作者,表示衷心的感谢。

由于水平有限,错误和欠妥在所难免,请读者批评指正。

林师沛

2006 年 9 月于川大新北村

目 录

绪论	1
参考文献	2
第一章 塑料流体的流变特性	3
第一节 黏性剪切流动	3
一、牛顿流体	3
二、非牛顿流体	4
三、表征塑料流体流动的方法	6
第二节 影响黏性剪切流动的因素	7
一、剪切速率的影响	7
二、温度的影响	9
三、压力的影响	11
四、分子参数的影响	12
五、聚合物结构的影响	16
六、添加剂的影响	19
第三节 弹性现象	22
一、离模膨胀	22
二、熔体破裂	25
第四节 剪切黏度和流动的测定	28
一、毛细管流变仪	29
二、转动流变仪	34
三、振动流变仪	35
四、转矩流变仪	37
第五节 拉伸流动(无剪切流动)	38
一、拉伸流动的分类	38
二、单轴拉伸流动特性	40
三、拉伸流动的测定	42
参考文献	44

第二章 流体流动基础	46
第一节 应力及应力张量	46
一、关于应力张量的概念	46
二、应力张量的性质	48
三、应力张量的特殊类型	49
第二节 守恒方程	51
一、连续性方程	52
二、动量方程	53
三、能量方程	56
第三节 流体的运动和变形	58
一、速度梯度	58
二、变形速率张量	59
第四节 本构方程	62
一、牛顿流体的本构方程	63
二、广义牛顿流体的本构方程	65
三、黏弹性流体的本构方程	67
四、本构方程的选择	69
第五节 限制假设和边界条件与基本方程组的解法	70
一、边界条件和简化假设	70
二、基本方程组的解法	71
参考文献	72
第三章 简单截面导管内的流动	73
第一节 拖曳流动	73
一、平行板拖曳流动	73
二、沿矩形槽的拖曳流动	74
三、圆环空间的拖曳流动	75
四、环形导管的轴向拖曳流动	76
第二节 压力流动	77
一、平行板之间的压力流动	77
二、矩形导管中的压力流动	78
三、长圆管中的压力流动	79
四、环形导管中的轴向压力流动	81
五、锥形、环锥形和异形导管中的压力流动	81
六、分层多相压力流动	83
第三节 拖曳、压力组合流动	86

一、平行板间的组合流动	86
二、环形导管中的轴向拖曳、压力组合流动	87
三、环形导管的轴向压力流动和转动拖曳流动的组合(螺旋流动)	88
参考文献	90
第四章 单螺杆挤出机内的流动	91
第一节 塑炼挤出的熔体输送	92
一、牛顿流体的解	92
二、非牛顿流体的解	97
第二节 塑炼挤出的固体输送	99
一、固体输送速率方程	99
二、速率方程的讨论和应用	102
第三节 塑炼挤出的熔化	105
一、冷却实验和熔化机理	105
二、简单的 Tadmor 熔化模型	106
三、关于 Tadmor 熔化模型的讨论、验证和应用	110
四、熔化模型的修正	112
五、固体床的崩溃和螺杆结构设计的改进	113
第四节 塑炼挤出的混合	118
一、分配混合	118
二、分散混合	121
三、关于混合螺杆的应用	123
参考文献	127
第五章 双螺杆挤出机内的流动	128
第一节 反向啮合型双螺杆挤出机内的流动	129
一、固体输送	130
二、熔化	131
三、熔体流动	135
第二节 高速同向(旋转)啮合型双螺杆挤出机内的流动	138
一、固体输送	140
二、熔化	142
三、熔体流动	144
四、混合	145
第三节 低速同向(旋转)啮合型双螺杆挤出机内的流动	149
第四节 非啮合型双螺杆挤出机内的流动	150
一、固体输送	151

二、熔化	151
三、熔体流动	151
四、混合	153
参考文献	154
第六章 挤出口模内的流动	155
第一节 圆孔口模内的流动	156
一、棒材口模	157
二、单丝口模	157
三、造粒口模	158
四、过滤和控压装置	159
第二节 缝型口模内的流动	161
一、直支管式口模(T形口模)	161
二、鱼尾式口模	164
三、衣架式口模	166
第三节 环隙口模内的流动	171
一、支架式口模	171
二、直角式口模	174
三、螺旋芯模式口模	175
四、储料缸式口模	179
第四节 异形口模内的流动	180
一、模唇内的流动	180
二、速度分布与离模膨胀	182
三、分配腔和引料流道	184
参考文献	186
第七章 注塑机和注模内的流动	188
第一节 注射装置中的流动	189
一、熔化特点	190
二、熔体质量	190
第二节 注射喷嘴中的熔体流动	191
一、喷嘴中的熔体黏性发热、黏度对压力的依赖性和无因次参数	191
二、喷嘴中熔体流动的分析	193
第三节 浇注系统中的流动	194
一、主流道	195
二、分流道	195
三、浇口	200

121	第四节 充模流动	204
121	一、螺旋形模腔中的流动	205
121	二、充模的简化分析	206
121	三、充模的模拟	208
121	四、气体辅助充模	211
121	第五节 压实和保压阶段	212
121	一、压实阶段	212
121	二、保压阶段	212
121	三、制品的质量特性和模腔压力	214
121	参考文献	214
101	第八章 压延机辊隙中的流动、挤出吹塑中的流动及其他流动	216
101	第一节 压延机辊隙中的流动	216
101	一、纳维—斯托克斯方程的简化	216
101	二、辊隙中的压力和速度分布	217
101	三、辊筒分离力	219
101	四、辊隙中的混合	220
101	第二节 挤出吹塑中的流动	222
101	一、型坯的形成	222
101	二、型坯的吹胀	224
101	三、吹塑制品的外观质量与 HDPE 牌号	226
101	第三节 吹膜中的自由边界流动	228
101	一、吹膜和双轴拉伸	228
101	二、吹膜过程的流动分析	230
101	第四节 压模内的挤压流动	236
101	一、压塑过程	236
101	二、两平行圆盘间的挤压流动	236
101	第五节 热成型片材在锥形模内的厚度分布	239
101	第六节 密炼机内的流动	240
101	参考文献	243
101	第九章 转矩流变仪的关键技术及其应用	244
101	第一节 转矩流变仪	244
101	一、混炼器及转子	244
101	二、高精度转矩传感系统	245
101	三、实验数据重现性分析(实验数据差别显著性分析)	247
101	第二节 螺杆挤出式毛细管流变仪单元	249

一、大长径比毛细管的加工	249
二、力传感器的温度校正	250
三、入口压力校正	250
四、典型应用	251
第三节 拉伸流变仪	252
第十章 转矩流变仪在 PVC-U 中的应用	254
第一节 转矩流变曲线的认识与意义	254
一、不同温度和转速条件下的标准流变曲线	254
二、流变曲线的基本结构	256
三、流变试验中不同取点的意义	258
四、试验曲线中不同时间段的意义	259
第二节 流变曲线与挤出过程的对应关系	260
第三节 PVC-U 异型材生产应用中转矩流变仪条件的设定	261
一、转子形状	262
二、温度与转速——通过塑化时间加以确定	262
三、流变试验的总时间设定	263
四、转矩流变试验原料加入量的设定	263
五、转矩流变仪使用中的其他问题	266
第四节 转矩流变仪在 PVC-U 异型材生产中的应用	268
一、转矩流变仪对于混料的分析	268
二、原料与配方的加工性能及长期耐候性的分析研究	270
三、对原料质量稳定性的监控	273
四、转矩流变仪在彩色型材中的应用	274
第五节 应用转矩流变仪对 PVC-U 异型材原料进行分析的实例	275
一、对稳定剂加工性能的分析	275
二、对润滑剂加工性能的分析	278
参考文献	281
第十一章 硬聚氯乙烯的润滑平衡	282
第一节 润滑平衡的设计	282
一、润滑剂及润滑作用	282
二、润滑作用的多变性	283
三、内外润滑平衡的多样性	283
第二节 润滑平衡的研究方法	284
第三节 润滑平衡的定义及其定量表述	284
一、适当的塑化时间	284

285	二、适当的塑化转矩	285
286	第四节 初、中、后期润滑平衡	286
286	一、初、中、后期润滑平衡的重要性	286
287	二、造成润滑体系中、后期失衡的原因	287
289	第五节 生产及实验室中如何判断内、外润滑平衡	289
289	第六节 内、外润滑剂的比例及总量的确定	289
289	一、设计润滑平衡体系的一般实验程序	289
291	二、实验数据对实际生产的影响	291
291	第七节 增加润滑体系的操作弹性	291
292	参考文献	292



绪 论

流变学是研究材料流动和变形的科学。所谓变形是指施加适当的力系于材料上使其形状或大小发生变化,而流动则是指不可逆的随时而变的变形过程。

流变学是在 20 世纪 20 年代随着土木建筑工程、机械、化学工业的发展需要而形成的。性质介于胡克固体和牛顿流体之间的一些新材料(如油漆、塑料、陶瓷、润滑剂和橡胶产品等)的开发和应用,用经典的弹性力学和黏性理论已不能完全表征它们的特性。在 1928 年,美国化学会为此专门组织了“塑性讨论会”,由于宾汉的倡议成立了“流变学会”,创刊了“流变学杂志”,以便在尽可能广泛的意义下来研究材料的变形和流动问题。几十年后的今天,流变学在理论研究、实验技术和相关领域的应用,都颇有进展。例如,在 高分子材料科学和工程领域内,近十年来,出版了十余部新的专著,从不同角度论述聚合物流变学,内容广泛,它涉及材料类型或组成(如液晶,共混,填充和复合材料),本构方程,熔体加工,结构和性能关系等。

在 高分子材料中,合成树脂及塑料的产量占 80% 以上,加工塑料的方法就有 30 多种。但大多数加工方法是以熔体加工为基础的。即先将固体塑料加热,熔化,混合,熔体输送和赋形,再经固化而制成制品。在这种加工过程中,塑料所经受的加热和变形,会影响制品的微观结构,从而决定最终制品的性能,如图 0-1 所示。从图可见,塑料的流变特性在塑料加工中起着很重要的作用。而在用计算塑料加工过程中,供助综合法将材料、加工操作和制品的模型结合在一起,如图 0-2 所示,流变学在材料、过程和制品的模型之间

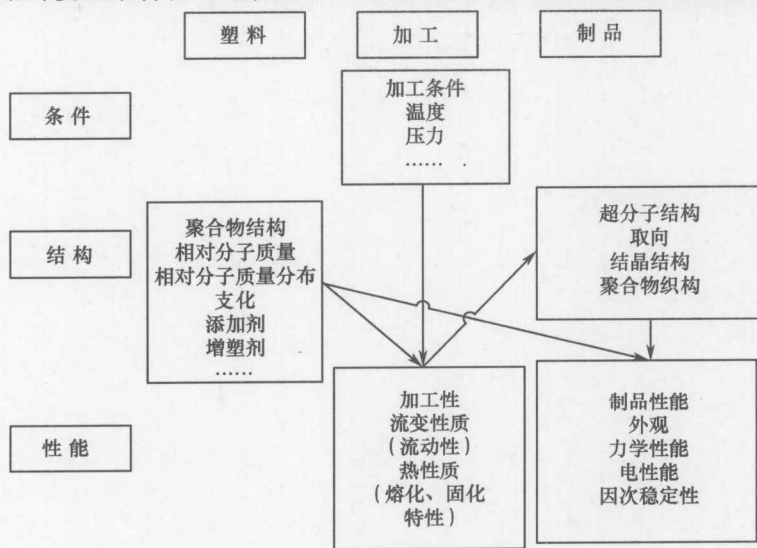


图 0-1 塑料加工中的因果关系

的相互关系中起着中心的主要作用。因此,结合塑料加工研究流变学,有助于掌握塑料的特性,确定适宜的加工条件,制得性能良好的制品;也可应用流变数据,设计口模和模,改进加工机械某些涉及工艺的部件(如螺杆)的设计。

成型用塑料一般由合成树脂厂提供不同牌号的树脂或塑料。但是,为了开发新产品,往往采用改性技术(增塑,共混,阻燃,发泡,增强,稳定,复合等),对已工业化的树脂进行改性,以制备具有不同特性的塑料。例如,聚丙烯纳米塑料,增强液晶聚合物,无卤阻燃 ABS 塑料,微孔发泡塑料和短玻纤增强热塑性塑料等。在开发新材料过程中,涉及可加工性研究时,多相多组分的聚合物体系的复杂流变行为的研究增多,同时一些关于液晶聚合物、填充聚合物体系和复合材料的流变学专著问世。

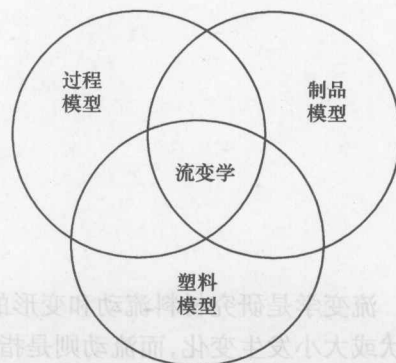


图 0-2 塑料加工中的综合理论法

参考文献

- [1] Collyer, A. A, Utracki, C. A. Polymer Rheology and Processing. London, Elsevier Applied Science, 1990.
- [2] Yanovsky, Y. G. Polymer Rheology; Theory and Practice. London: Chapman & Hall, 1993.
- [3] Shenoy, A. V. et al, Thermoplastic Melt Rheology and Processing. New York: Marcel Dekker, 1996.
- [4] Acierone, G. Collyer, A. A. Rheology and Processing of Liquid Polymer. London: Chapman & Hall, 1996.
- [5] Shenoy, A. V. Rheology of Filled Polymer Systems. London: Kluwer Academic, 1999.
- [6] Gupta, R. I. Polymer and Composite Rheology, New York: Marcel Dekker, 2000.
- [7] Covas, J. A. Rheological Fundamentals of Polymer Processing. London: Kluwer Academic, 1995.

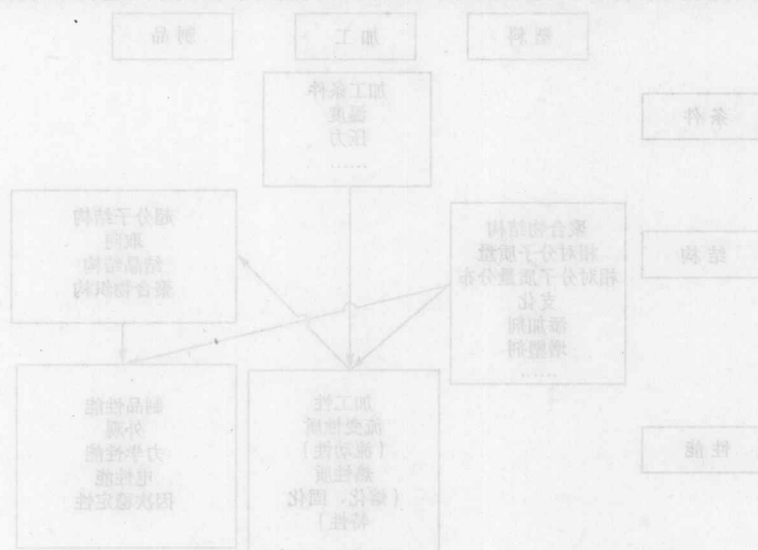


图 0-3 塑料加工中的综合理论法

第一章 塑料流体的流变特性

大多数塑料加工方法都是以粒状或粉状聚合物或塑料为原料的,在加工过程中所用原料几乎都要经过熔化,并以熔体的变形来完成加工的。也有将固体聚合物作成分散体或溶液,然后进行加工。这些熔体、分散体和溶液统称为塑料流体,其流变特性是流变学在塑料加工中应用的基础,有很大的实际重要性。因此,首先应弄清塑料流体的流动和变形,才能进一步掌握塑料的配制、成型工艺以及设备特性和设计。但是,塑料是以聚合物为主要成分,一般含有添加剂,诸如稳定剂、润滑剂、增塑剂和填充剂等,尽管如此,聚合物仍决定着塑料流体的基本性质。根据受力状态,流动可分为剪切流动和拉伸流动。在流动时塑料流体兼具黏性和弹性而使流变问题复杂化。为叙述方便,本章将分别从黏性剪切流动、影响因素、弹性现象和拉伸流动等几个方面予以介绍。

第一节 黏性剪切流动

如果材料在变形过程中所加的机械能完全不可逆地被消耗而变成热,则此种变形过程称为纯黏性流动。聚合物稀溶液的流动近似于纯黏性流动。对于聚合物浓溶液和熔体,如果剪切应力变化速率不大,也可以纯黏性流动描述之。

一、牛顿流体

流体的黏度是指流体内部抵抗流动的阻力,用对流体的剪切应力与剪切速率之比表示。首先,说明剪切应力和剪切速率这两个基本参数的含义。考虑如图 1-1 所示的二维层流。假设 x 轴为流动方向, y 轴垂直于流动速度为常数的平面。位于 y 的流体平面的流速 $v = dx/dt$,而位于 $y + dy$ 的流体平面的流速为 $v + dv$ 。位移梯度 dx/dy 则为剪切应变,以 γ 表示:

$$\gamma = dx/dy = \text{剪切应变(无因次)}$$

剪切应变随时间变化的速率称为剪切速率,以 $\dot{\gamma}$ 表示(γ 上的点表示 γ 的时间导数):

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} (\text{时间}^{-1})$$

因此,在文献中有时把剪切速率称为速度梯度 dv/dy 。

根据定义,剪切应力 τ 等于流动方向的力 F 除以垂直于 y 轴的面积 A ,即 $\tau = F/A$ 。

考虑剪切应力与剪切速率的关系。1687 年,牛顿在平行平板之间充满黏性流体,下板静止不动,上板以速度 v 在自己平面内等速平移,产生图 1-1 所示流场。这种最简单的剪切流动实验表明,流体两层间的剪切应力与剪切速率成正比,即:

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

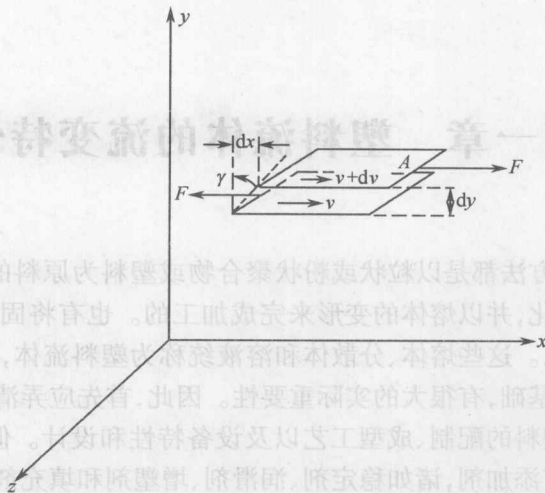


图 1-1 剪切应力和剪切速率的含义

比例系数即为剪切黏度。这就是牛顿黏性定律。凡符合此定律的流体称为牛顿流体。这种流体是经典的、最基本的流体,小分子物质(如水、乙醇、气体)的流动大都属于这种类型。

式(1-1)可用图解表示。通常把剪切应力与剪切速率的关系曲线称为流动曲线。牛顿流体的流动曲线是一根通过原点的直线(见图1-2),剪切黏度 μ 就是该直线的斜率,是一常数。一般说来,流动体系的特性决定于流动函数 $\tau = f(\dot{\gamma})$ 的形式和它的参数值,这个函数的图解表征就是流动曲线。因此不同流动体系的流动特性都可从它们的流动曲线的形状得到基本了解。

从分子运动角度看,流动是分子质量中心的移动。由于分子间存在相互作用力,因此流动过程中分子间就会产生反抗分子相对位移的摩擦力(内摩擦力),流体的黏度就是分子间内摩擦力的宏观度量。

二、非牛顿流体

凡是流动性不能用牛顿黏性定律来描述的流体称为非牛顿流体。习惯上仍保持用“黏度”(严格地应为非牛顿黏度,以 η 表示)一词以表示这类流体特征。塑料流体在定常态剪切流动中,除少数几种聚合物熔体(如聚碳酸酯、偏二氯乙烯—氯乙烯共聚物等)与牛顿流体接近外,大多数在加工过程中显示出非牛顿流体的流动行为。非牛顿流体可分为广义牛顿流体、有时效的非牛顿流体和黏弹性流体等三类。

1. 广义牛顿流体

和应力历史无关的非牛顿流体称为广义牛顿流体,它包括假塑性流体、膨胀性流体和宾汉流体三种,如图1-2和图1-3所示。

对于假塑性流体,在定常态(或称为稳态)剪切流动中,其黏度随剪切速率增加而减小(剪切变稀),如图1-3中的曲线P。这主要是由于流动过程中在剪切力作用下流动体系的结构发生了改变,因此有所谓结构黏度的概念——剪切黏度对剪切速率的依赖性也称为结构黏度。从图1-2的曲线P可见,其流动曲线偏离起始阶段的部分可看作有类似塑性流动的特性。尽管曲线P没有实在的屈服应力,但曲线的切线不通过原点,与纵轴交于某

一 τ 值,又好像有一个屈服值,所以称为假塑性流体。大多数聚合物熔体和浓溶液属于这种流体。

对于膨胀性流体,在定常态剪切流动中,其黏度随剪切速率增加而增加(剪切增稠),如图1-3中的曲线D。在加入大量填充剂的体系和某些聚氯乙烯糊(见图1-4)能见到这种流体。产生膨胀性的原因,可用分散体中粒子堆砌紧密程度来解释。当粒子在静止状态时填充最紧密,其空隙率为25.95%,流体充满粒子间的间隙;在小的应力下进行流动时,流体润滑了粒子而流动。在剪切应力增大时,紧密堆砌的粒子体系变成松散的排列,当等径球处于最疏排列时,空隙率为47.64%,此时原来包覆在粒子表面的流体便被吸入粒子间的空隙,有一部分粒子表面就“干”了,从而造成位移阻力的增加。另外,据研究,PVC糊的膨胀性是树脂的粒径大小及其分布有关。

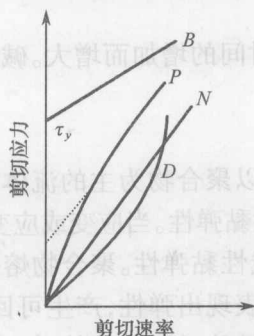


图1-2 广义牛顿流体的流动曲线

B—宾汉流体; P—假塑性流体;
D—膨胀性流体; N—牛顿流体。

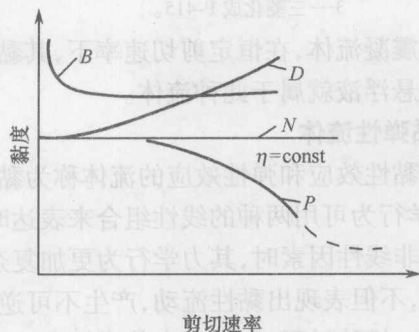


图1-3 广义牛顿流体的黏度对剪切速率的依赖关系

B—宾汉流体; P—假塑性流体;
D—膨胀性流体; N—牛顿流体。

对于宾汉流体,如图1-2中的曲线B所示,当剪切应力低于屈服应力 τ_y 时,流体静止不动并有一定刚度;当剪切应力超过 τ_y 时,流体流动。属于这种流体的有:自然界中含有细砂的悬浮液,石油钻井的泥浆,浓稠的烃类润滑油,化妆品中的牙膏、唇膏、棒状发蜡、无水油滑霜、粉底霜和胭脂等。由于宾汉(Bingham)对这种流动后剪切应力与剪切速率呈线性关系的流体研究最早最多,因而称为宾汉流体。但是,还有流动后剪切应力和剪切速率之间呈非线性关系的流体,统称为广义宾汉流体或塑性(流)体。

2. 有时效的非牛顿流体

应力不仅同变形速率而且同时间有关的非牛顿流体称为有时效的非牛顿流体。即是说,流体的黏度是剪切速率和时间的函数, $\eta = \eta(\dot{\gamma}, t)$ 。这类流体包括触变流体和震凝流体两种,如图1-5所示。

对于触变流体,在恒定剪切速率下,其黏度随着剪切作用时间的增加而降低。属于这种流体的有:涂料、印刷油墨和蕃茄酱等。另外,有涂料体系中加一种触变添加剂(如活性二氧化硅),使其产生触变结构,所产生的触变性是很有益的。在高剪切速率下(施工时),黏度低则有利于涂料流动,便于施工;在低剪切速率下(在施工前及施工后),黏度高则防止沉降和流挂。在用手糊法生产聚酯玻璃纤维增强塑料制品时,往往在聚酯树脂中添加1%~3%的触变添加剂,从而便于施工,也防止流淌。