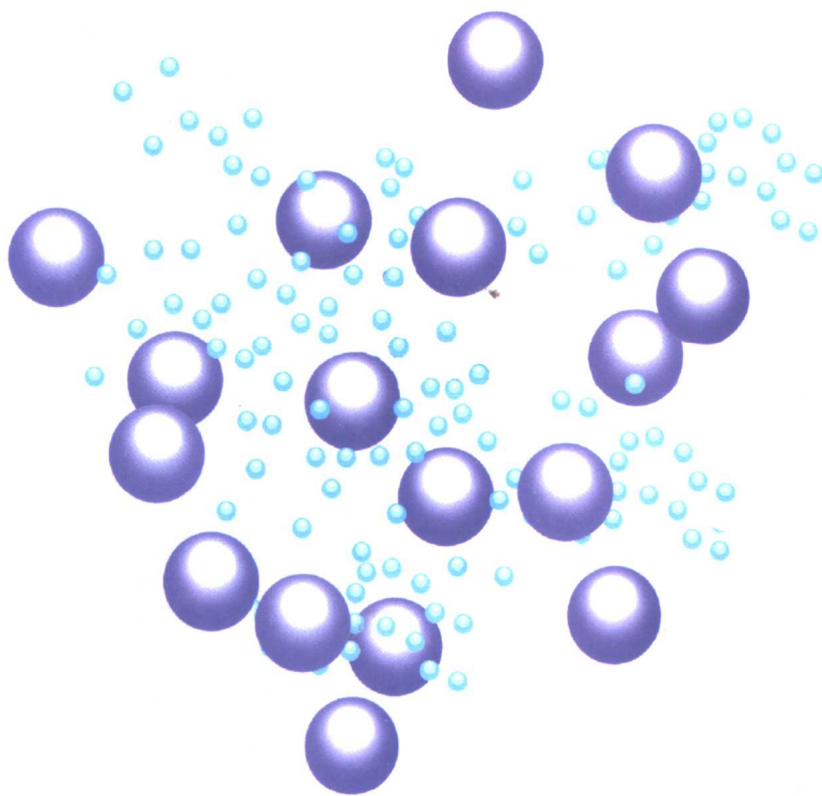


· 高等学校专业教材 ·

聚合物加工工程

高分子材料与工程专业系列教材

赵素合 主编 赵素合 张丽叶 毛立新 合编



 中国轻工业出版社

T0317.9


高等学校专业教材

聚合物加工工程

高分子材料与工程专业系列教材

赵素合 主编

赵素合 张丽叶 毛立新 合编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

聚合物加工工程/赵素合,张丽叶,毛立新合编. —北京:
中国轻工业出版社,2001.3

高等学校专业教材·高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 7-5019-2628-X

I. 聚… II. ①赵…②张…③毛… III. 聚合物-加工-高等学校-教材
IV. TQ317.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 74685 号

责任编辑:王 淳 责任终审:滕炎福 封面设计:崔 云
版式设计:刘 静 责任校对:燕 杰 责任监印:胡 兵

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话:010-65241695

印 刷:中国人民警官大学印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2001年3月第1版 2001年3月第1次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:28.25

字 数:653千字 印数:1—3000

书 号:ISBN 7-5019-2628-X/TQ·190 定价:50.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

本书为北京化工大学编写的高分子材料与工程专业系列教材之一,供高等院校高分子材料与工程专业高年级学生学习专业课使用,也可供从事高分子材料研究、开发和应用的研究生及工程技术人员参考。

作为一本高分子材料与工程专业的教科书,我们在编写中作了如下考虑:一是着重阐述塑料、橡胶、纤维等高分子材料成型加工中的共性问题,兼顾各自的特性;二是注重理论对实践的指导作用,力求公式推导简练,物理意义明确;三是对于每种成型方法,均从工艺特点、原理分析、设备类型及配置等三方面讨论。三方面容量比例相差不大。

近年来,高分子材料的新品种不断涌现,制品高性能化和多功能化的要求逐年提高,成型方法也在不断改进和推陈出新,其丰富的内容已远不是一本教科书所能涵盖的。我们在编写过程中力求通用性和新颖性兼顾,尽管如此,有些新的成型方法可能漏编,有些则介绍较为简单,敬请读者谅解。

全书由赵素合教授组织编写,潘碧莲教授对全书审定。绪论、第一章、第四章由赵素合教授编写;第二章由张丽叶副教授编写;第三章、第五章由毛立新副教授编写。由于我们对集体编写教材缺乏经验及水平有限,加之时间紧张,书中难免有疏漏、不妥和错误之处,衷心希望读者给予指正。

本书得到北京化工大学“化新教材建设基金”的资助,谨此致谢。

本书编写过程中还曾得到刘长维、凌绳、华幼卿、励杭泉、吴刚、张兴英、武德珍、李效玉、伍社毛、张文芝等老师的热情帮助,在此表示感谢。

编 者

2001.1

目 录

绪论	1
0.1 高分子材料工业及在国民经济中的地位及作用	1
0.2 高分子材料工业的发展	1
0.2.1 高分子材料工业的初创时期	2
0.2.2 高分子材料工业及科技的发展时期	2
0.2.3 高分子材料工业及科技的高速发展时期	3
0.3 高分子材料及生产技术发展趋势	3
0.3.1 高分子材料科学发展趋势	3
0.3.2 高分子材料生产技术发展趋势	4
0.4 聚合物加工工程	5
0.4.1 聚合物加工工艺过程	5
0.4.2 聚合物加工原理	6
0.4.3 生产效率评估	6
第1章 混合与混炼	7
1.1 混合与混炼原理	7
1.1.1 共混方法及目的	7
1.1.2 聚合物共混的基本概念	10
1.1.3 聚合物共混物的形态结构	12
1.1.4 共混原则	16
1.1.5 共混体系的类型及特征	20
1.1.6 共混过程的要求	22
1.2 混合与混炼设备	25
1.2.1 初混合设备	25
1.2.2 混炼设备	29
1.2.3 连续混炼机——螺杆挤出机	38
1.2.4 FCM 混炼机	42
1.2.5 FMVX 混炼机组	43
1.3 高分子材料的混合及混炼工艺	44
1.3.1 高分子材料混合和混炼过程	44
1.3.2 高分子材料的混合及混炼工艺	50
习题与思考题	59
主要参考文献	60
第2章 挤出成型	61
2.1 概述	61

2.1.1	挤出成型的基本过程	61
2.1.2	挤出成型设备的组成及主要技术参数	63
2.1.3	挤出成型的特点	64
2.2	单螺杆挤出理论	67
2.2.1	挤出理论的准备知识	67
2.2.2	加料段的固体输送理论	71
2.2.3	压缩段的熔融理论	83
2.2.4	均化段的熔体输送理论	96
2.3	螺杆式挤出机的结构及选用方法	111
2.3.1	选用挤出机要考虑的问题	111
2.3.2	挤出机的挤压系统	112
2.3.3	挤出机的加料系统	149
2.3.4	挤出机的传动系统	150
2.3.5	挤出机的加热冷却系统	152
2.4	挤出成型过程	156
2.4.1	模内成型	156
2.4.2	冷却定型	160
2.4.3	挤出成型过程中的聚合物结晶	162
2.4.4	挤出成型过程中的聚合物分子取向	163
2.5	几种制品的挤出工艺	165
2.5.1	管材的挤出成型	165
2.5.2	异型材的挤出成型	179
2.5.3	挤出板材及片材	187
2.5.4	吹塑薄膜	192
2.5.5	挤出流延平膜和双向拉伸薄膜	203
2.5.6	化学纤维的熔体纺丝	207
2.6	挤出成型的发展	211
2.6.1	反应挤出	212
2.6.2	固态挤出	213
2.6.3	挤出成型工艺的发展趋势	214
2.6.4	挤出成型设备的发展	216
	习题与思考题	217
	主要参考文献	218
第3章	注射成型	219
3.1	概述	219
3.2	注射机	220
3.2.1	注射机的组成及分类	220
3.2.2	注射机的注射系统	222
3.2.3	注射机的合模系统	227

3.2.4	注射模具	230
3.2.5	注射机的基本参数及其选择	231
3.3	注射成型过程分析	237
3.3.1	塑化过程	237
3.3.2	注射过程	240
3.3.3	保压过程	255
3.3.4	倒流与冷却定型过程	257
3.3.5	注射成型过程中聚合物的取向、结晶与内应力	258
3.4	注射成型工艺	267
3.4.1	注射用聚合物	267
3.4.2	热塑性塑料的注射成型工艺过程	268
3.4.3	注射成型工艺参数的选择与制品质量控制	271
3.4.4	热固性塑料的注射成型	284
3.4.5	橡胶注射成型	289
3.5	注射成型的发展	294
3.5.1	反应注射成型	294
3.5.2	结构发泡注射成型	305
3.5.3	共注射成型	308
3.5.4	气体辅助注射成型	309
	习题与思考题	314
	主要参考文献	314
第4章	压延成型	315
4.1	压延设备	315
4.1.1	压延机的结构类型及规格表示	315
4.1.2	压延联动装置	318
4.2	压延原理	321
4.2.1	压延时聚合物的塑性流动和变形	321
4.2.2	物料在压延机辊筒上的流动分析和受力状态	322
4.2.3	物料的粘度在压延中的效应	336
4.2.4	物料在压延中的粘弹效应	338
4.2.5	压延效应	339
4.3	压延工艺	339
4.3.1	橡胶压延工艺	339
4.3.2	塑料压延成型工艺	349
4.4	压延成型的进展	358
4.4.1	压延机的大型、高速、精密、自动化	358
4.4.2	冷却装置的改进	359
4.4.3	异径辊筒压延机	359
4.4.4	压延牵伸(拉伸扩幅)	359

习题与思考题	360
主要参考文献	361
第5章 其它成型方法	362
5.1 中空吹塑	362
5.1.1 概述	362
5.1.2 挤出吹塑	363
5.1.3 注射吹塑	372
5.1.4 其它中空吹塑工艺简介	374
5.2 热成型	376
5.2.1 概述	376
5.2.2 热成型的基本方法	377
5.2.3 热成型的设备	383
5.2.4 热成型工艺	385
5.3 泡沫塑料成型	387
5.3.1 概述	387
5.3.2 泡沫塑料的发泡方法及原理	387
5.3.3 泡沫塑料成型工艺	394
5.4 涂层	412
5.4.1 概述	412
5.4.2 布(纸)基涂层	413
5.4.3 塑料喷涂	420
5.5 浇铸成型	424
5.5.1 静态浇铸	424
5.5.2 离心浇铸	428
5.5.3 嵌铸	432
5.5.4 搪塑	433
5.5.5 流延铸塑	435
5.5.6 滚塑	436
习题与思考题	443
主要参考文献	443

绪 论

0.1 高分子材料工业及在国民经济中的地位及作用

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱。材料是工业发展的基础,是现代社会经济的先导。高分子材料(也称为聚合物材料)是材料领域之中的后起之秀,它的出现,带来材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料及复合材料多角共存的格局。随着高分子科学的建立以及石油化工的蓬勃兴起,形成新型而庞大的高分子材料工业。

高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济的各个领域得到了广泛应用,已成为现代社会生活中衣、食、住、行等各个方面不可缺少的材料。用高分子材料可制造出工作温度在 $-100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围、耐深度真空和超高压条件、耐腐蚀、耐辐射、耐紫外线和臭氧、阻燃隔热、消音减震、具有磁性和生物功能等各种特殊性能的制品。有些高分子材料可代替金属、木材、玻璃和陶瓷等使用,并具有其它材料所不能获取的特殊性能。高分子材料由于原料丰富、制造方便、加工容易,用途广泛和投资效益显著,因此在国民经济中占有非常重要的地位。

用高分子材料生产的各种制品之所以具有许多优异而独特的使用性能,应归因于组成高分子材料工业的两个领域的工作。一个为原材料制备工业,它是通过天然培育和人工合成的方法,生产具有特定的化学组成、链结构及凝聚态结构的高分子化合物。高分子化合物的结构是决定高分子材料性能的主要方面;另一个为制品生产工业,即高分子材料的制备和制品成型加工业(常称为高分子材料加工业)。该领域是通过配方设计、混炼加工及挤出造粒(或压延成片)过程,使高分子化合物与各种配料形成具有高次聚集态结构或织态结构的高分子材料,然后采用各种成型方法,将高分子材料成型为具有一定形状和使用价值的制品和型材。高分子材料加工业在确保制品达到所要求的综合性能和特殊性能方面具有至关重要的作用。

随着我国现代化进程的加快,高分子材料工业已成为国民经济中的支柱产业。离开它,许多产业和高新技术领域,如汽车、建材、机械、包装、服装、电子信息、生物工程、航空航天、海洋工程等就不能发展。反过来讲,也正是这些领域的发展需求才促进了高分子材料工业的迅速发展。

0.2 高分子材料工业的发展

高分子材料工业包含材料制备和制品生产两个部分。没有原材料制备,就没有制品的生产。但是,离开高分子材料成型加工,高分子化合物就不能成为生产或生活资料,所以两者是一个体系的两个连续部分,是相互依存的。因此高分子材料工业及科技的发展就是这两部分相互制约、相互促进的发展史。

从远古以来,高分子材料就是人类赖以生存的重要原材料之一,但从第一个人工半合成

的高分子化合物算起,高分子工业已经历了一百多年的历史,习惯上可将其划分为三个阶段。如下所述。

0.2.1 高分子材料工业的初创时期

19世纪之前,人类就已开始使用天然高分子材料,如树脂、天然橡胶、毛皮、蚕丝、棉花、木材等,因而相应地开发了涂覆、成型、纺丝、织布等天然高分子的加工工艺方法。1829年,Hancock发明了开放式塑炼机,为橡胶塑炼工艺及高聚物混炼工艺的实施提供了有力的工具。

19世纪中叶,随着人们对天然高分子应用领域的扩大,发现这类材料有许多不如人意的地方,相应开始了对天然高分子的化学改性工作。1839年,C. Goodyear发明了橡胶的硫化,这是橡胶工业发展长河中的一个重要的里程碑。1869年,Hayatt发现用樟脑增塑的硝化纤维素可制成一种称为赛璐珞的热塑性塑料,继而发明了挤出和注射工艺方法。各种天然纤维的应用产生了纺丝工业技术及工艺。1870年,人们开始意识到纤维素、淀粉、蛋白质及天然橡胶是分子质量很大的一类物质。1892年,确定了天然橡胶的干馏产物为异戊二烯结构,这为高分子的合成指明了方向。

0.2.2 高分子材料工业及科技的发展时期

20世纪初开始了合成高分子的工业化开发。1907年,第一个合成的高分子材料—酚醛树脂诞生,随后又开发了氨基塑料,这预示着热固性塑料时代的开始。与之相匹配的模压、注压等工艺技术迅速发展。

1916年,炭黑大量应用于橡胶工业,密闭式炼塑机问世,并很快投入使用。直到现在,它与开炼机一直是高分子材料加工业不可缺少的重要加工设备。

1930年,Staudinger发表了大分子学说,这为高分子材料的合成制备奠定了理论基础。

1930年~1940年间,发展了缩聚反应理论,相继出现了尼龙-6(PA-6)、尼龙-66(PA-66)、聚氨酯(PU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等缩聚反应产物。在此期间,也创建了乳液聚合理论,氯丁橡胶、丁苯橡胶的工业化产品投入使用。

1953年,Ziegler-Natta催化剂的发明,极大地推动了高分子材料工业的发展。20世纪50年代~70年代期间,高分子聚合机理日臻完善,成型加工工程理论研究不断深入,新的合成高分子材料层出不穷,新技术不断涌现。如目前使用的绝大多数通用热塑性塑料(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等)、工程塑料(ABS、聚甲醛、聚苯醚、聚砜、含氟含硅化合物等)及橡胶(顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶等)在这一阶段相继问世并工业化。同时中空吹塑、浇铸成型、压延成型等工艺和技术有了长足的进展。

1960年~1969年间,大量新型高分子材料的涌现,促进了高分子物理研究的进展。各种实验手段的探索,各种近代研究方法(如NMR、GPC、IR、UV、电镜、动态粘弹谱等)的应用,揭示了高分子的结构(\bar{M} 、MWD、支化、交联、结晶、取向、凝聚态等)与性能(物机性能、粘弹特性、加工流变性能等)的内在关系,这为高分子共混理论的建立和新的成型加工技术的开发提供了理论依据。

0.2.3 高分子材料工业及科技的高速发展时期

20 世纪 70 年代以后,高分子化合物的生产已处于成熟期,产量大幅度增长。据文献报导,高分子材料的年增长率达 10%~25%;1999 年全世界高分子材料的消耗量约为 1 亿 8 千万吨。其体积已超过金属材料,高分子材料已成为材料领域之首。

特别值得一提的是,这一时期高分子材料的开发,已从大规模地合成新的高分子化合物转向通过采用各种方法对已有的高聚物进行改性。如通过接枝、嵌段、互穿网络等聚合反应过程进行的化学改性;通过共混、填充增强、增塑等方法进行的物理改性;采用加工反应成型的方法进行的化学-力化学改性等。通过各种改性手段,赋予高分子材料高性能和多功能是研究的主导方向。如纳米增强技术的应用,已使通用塑料与工程塑料之间的界线开始模糊;橡胶与塑料机械共混型热塑性弹性体(TPE)已成为弹性体材料研究开发的重要课题。目前世界范围内 TPE 的增长率为 6%,已成为弹性体材料中的重要品种之一;各种高分子复合材料,主要是纤维增强的高分子基复合材料,如碳纤维、硼纤维和芳香族聚酰胺纤维增强的树脂基复合材料,除广泛用于航空、航天领域的高强、超韧、耐磨、耐热配件外,也已代替钢材用于汽车及工业设备制造业,如汽车车身、高速机床、机器人、运动器材和娱乐用品等。

近二十年来,流变学理论发展迅速,其在高聚物加工中的应用为成型加工原理的建立、分析改进生产工艺、合理地进行配方设计和开发新的加工工程技术打下了基础。新的高分子材料加工工艺及技术,如固相挤出、反应挤出成型、反应注射成型等应运而生。

目前,开发新的催化剂(如茂金属)以合成新品级的、综合性能更优的聚合物也是发展方向之一。分子设计技术已在功能高分子、生物医学高分子、自然降解高分子及特种高分子化合物的开发中被广泛采用。随着计算机技术的发展,借助于微机的记忆、判断和逻辑推理功能进行分子设计也已取得了一定进展,如 ABS 树脂的合成、星型溶聚丁苯橡胶的合成及应用、集成橡胶的设计及开发便是这方面的成功范例。

近年来,功能高分子的开发也是研究热点,如形状记忆高分子材料(反式聚异戊二烯、聚降冰片烯)的开发、功能液晶膜的开发以及 20 世纪 80 年代生产的仿肌肉智能高分子材料都是这方面的最新进展。进入 20 世纪 90 年代,导电高分子、微电子聚合物、各种智能材料、换能材料以及生物医用高分子材料的研究方兴未艾。

0.3 高分子材料及生产技术的发展趋势

0.3.1 高分子材料科学发展趋势

21 世纪是科技高度发展的时期,信息、生物、能源、环境等技术的发展,呼唤新的材料,高分子材料科学的研究仍是热点。总的来讲,高分子材料科学发展的趋势是高性能化、高功能性、复合化、精细化和智能化。

高分子材料的高性能化研究主要包括单一高分子材料的高性能化和通过改性技术高性能化。如创制新型分子结构的高分子;通过变更聚合催化剂、聚合工艺条件、共聚、共混、交联、结晶化等进行高分子结构改性;通过新的加工方法,改变聚合物聚集态结构,达到高性能化;通过原位复合、分子复合、自增强等微观复合方法达到高性能化。对现有品种的改性是

今后提高性能、发展新材料的最主要途径。

高分子材料的高功能化目前正从深度和广度上获得进展,即从过去的离子交换扩展到电子交换,又发展到各种高分子分离膜和高分子吸附剂;从过去的电绝缘体扩展到半导体、导体,甚至超导体;由常规电性能扩展到光、磁、声、热、力等性能;从化学、物理性能扩展到生物性能;将低分子化合物进行高分子化,开发出诸如高分子试剂、高分子医药、高分子催化剂等。当今世界上许多国家在功能高分子领域的研究十分活跃,已研制出各种各样的功能高分子材料。

“复合材料”的含义,是将金属、有机高分子、无机非金属等具有不同结构和不同性能的材料,经特殊工艺复合成一体,利用优势互补和优势叠加而制得的综合性能优异的新型材料。因而,材料的复合化代表了材料改性的发展方向。高性能结构复合材料目前已从试用进入部分实用化阶段,其中应用最多的是聚合物基高性能复合材料。今后复合材料领域的研究方向主要是:高强高模纤维增强剂的开发;研制兼具高强度、优良的成型加工性和耐热性的新基体树脂;改善复合材料界面特性和粘接性的提高及其评价技术改进;微观复合和宏观复合的综合利用;崭新成型加工技术的开发;确立无损检测技术,提高复合材料的可靠性等。

近年来,电子信息技术变化日新月异,制品性能的苛刻性和综合性要求的不断提高,要求所用的原材料及采用的加工工艺技术进一步向高纯化、超净化、精细化、连续化方向发展。例如,4M以上的超大规模集成电路制造工艺用的光致抗蚀剂,要求其分辨率提高到亚微米级;对高分子混合物的均匀度及纳米级补强剂的分散度也有高标准需求。有机电子材料、纳米材料及多功能加工助剂应运而生,国际上的研究十分活跃,许多国家将材料的精细化列入高技术发展规划之中。

目前,“材料的智能化”对材料科学家来说是一项带有挑战性的重大课题。智能材料(intelligent material)是指本身带有生物所具有的高级功能(如预知预告性、自我诊断、自我修复、自我增殖、认识识别能力、刺激反应性、环境应答性等)的新材料。智能高分子材料属于智能材料的范畴。由于高分子材料与具有传感、处理和执行功能的生物体有着极其相似的化学结构,因此比较适合制造智能材料,并组成系统向生物功能逼近。譬如,开发能事先预告疲劳、裂缝和寿命的材料;环境变化时,折射率、透光率、反射率会作相应变化的光学材料;根据人体的状态,控制和调节释放药剂的微胶囊材料;根据生物体生长或治愈的情况,或继续生长或发生分解的血管、人工骨等医用材料。

从功能材料到智能材料是材料科学的一次飞跃。它将是新材料、分子、原子级工程技术、生物技术和人工智能多方面学科知识渗透融合的产物。这方面的研究与开发孕育着新理论、新材料的出现,以及科学技术的振兴。故它的研究成果势必波及到信息和电子科学技术、生命科学、宇宙和海洋科学技术以及软科学技术,且有利于提高人们的物质生活水平。

0.3.2 高分子材料生产技术发展趋势

从目前来看,高分子材料生产技术的发展方向是充分利用能源,简化工艺,实现生产的连续化、自动化、最佳化和柔性化。可粗略地归纳为以下三方面。

第一,综合利用多种原料,开发高效催化剂和引发剂,缩短流程,研究一步或直接合成技术,制取具有特定结构和性能的高分子化合物。

第二,缩短成型周期,简化加工方法,发展直接成型工艺。例如反应性加工技术、液体橡

胶浇注成型、连续聚合直接纺丝技术等；注意新技术在成型加工中的应用，诸如激光、多种粒子束、微波、超声波、等离子体、磁场等的应用将会取得成效；开发高效、多功能、无毒性的加工助剂新品种，也是发展精细加工的一个有利手段。

第三，注意节省资源、能源，消除污染、防止公害、实现清洁生产。发展封闭生产工艺，将生产工艺中产生的“三废”消除于体系之中。贯彻可持续发展战略，注重废弃物的回收利用，使产品真正成为绿色产品。

0.4 聚合物加工工程

高聚物的成型加工，通常是在一定温度下使弹性固体、固体粉状或粒状、糊状或溶液状态的高分子化合物变形或熔融，经过模具或口型流道的压塑，形成所需的形状，在形状形成的过程中有的材料会发生化学变化（如交联），最终得到能保持所取得形状的制品的工艺过程。聚合物的加工工程就是研究制品成型加工过程中的工艺流程及设备配型、加工原理及工艺实施条件，加工过程的投入和产出比等，从而对聚合物加工过程有全面了解，这对开发新材料和研制新制品是必需的。

0.4.1 聚合物加工工艺过程

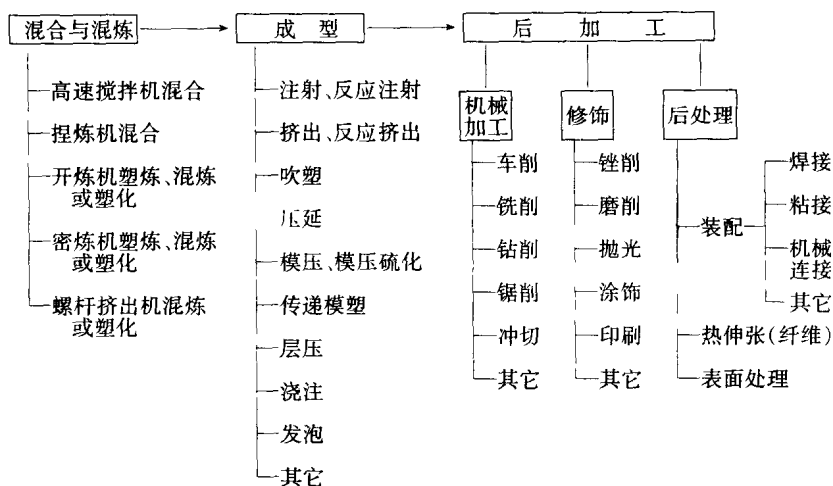
聚合物的加工工艺过程一般可统分为混合与混炼、成型、后加工等三大部分。

为了使制品具有要求的多方面性能，制作制品的高分子材料往往是由多种聚合物和各种添加剂组成。要把这些组分混合为一个均匀度和分散度高的整体，就要提供力场，如搅拌、剪切作用来完成，这就是聚合物加工中的第一步——混合与混炼过程。

采取的混合与混炼方式依高分子的品种及添加剂的性状不同而有所差异。一般制作塑料和纤维的树脂，在常温下处于玻璃态或结晶态，呈现固体颗粒或粉末状态，而添加剂多为粉状或液状，故树脂与添加剂共混料的制作方式是：在常温或略高于室温条件下，在混合设备中首先进行初混合，然后再移至高温混炼设备中，使树脂达到粘流状态进行混炼。而橡胶常温下处于高弹态，呈现弹性体状态，故橡胶间及与添加剂的共混可在弹粘态或粘流态，靠混炼设备提供的强力剪切、掺混进行混炼。

高聚物加工的第二步为成型，即通过各种成型方法，使高分子材料形成一定的尺寸和形状。对于热塑性塑料，成型过程是物理变化过程，成型冷却后便成为成品。热固性塑料成型过程中伴随有交联固化反应。橡胶材料则要先成型，再硫化最后做成制品。由热固性塑料和橡胶制作的成品，其材料具有不溶不熔特性。制作纤维的高分子材料一般要先成型为毛坯，再经拉伸取向，然后缠绕即成单根纤维。

聚合物加工中，制品经成型或成型—硫化后，还要经过后加工工段方可作为成品出厂。如成型—硫化后的橡胶制品要经过修边、整形；塑料制品有时要经过修饰、机械加工、装配等后加工工段；纤维制品有时要经过热伸张定型及表面处理等。高分子材料加工工艺过程及方法如下所示：



0.4.2 聚合物加工原理

聚合物加工原理,是利用高分子化学及物理的知识和以流体力学、塑性力学为基础建立起来的流变学理论论述加工问题。采用简化工程处理方法,建立加工中的物理模型和数学模型,融入表征材料结构的本构方程,经过数学解析,最终能定量或定性地表征流场中的物性及工艺参数的分布状态或变化趋势,从而分析加工成型中材料的分子构象变化特点及相态结构形成机理,以便改进控制工艺条件和预测产品质量。同时,成型加工原理的研究也为开发新的成型加工方法,设计新的机械提供理论依据。聚合物加工原理内容是聚合物加工工程的核心部分。

0.4.3 生产效率评估

生产效率评估是成型加工工程中的另一部分内容。任何一个成型加工过程均需进行投入产出比的计算。投入量为原材料的消耗量,水、电、汽、风等能量的消耗、人力资源的配备、设备的投资折扣等。而产出量则为单位时间产品的生产量、产品的合格率及产品的高性能化等级等。总之,希望以最低的投入,高效率地生产高附加值产品。

第 1 章 混合与混炼

当今聚合物已成为工农业生产和人民生活不可缺少的一类重要材料。但是随着现代科学技术的日新月异,对聚合物材料的性能提出了更为多样的和更加苛刻的要求。例如:期望聚合物材料既耐高温又易于加工成型,既有卓越的韧性又有较高的硬度,在动态力场中既要求低生热性又要求高制动抓着性,不仅要求综合性能良好而且价格低廉。要满足如此众多的要求,单一聚合物材料往往是难以胜任的。

为获得综合性能优异的聚合物材料,除继续研制合成新型聚合物外,通过混合、混炼方法对聚合物的共混改性已成为发展聚合物材料的一种卓有成效的途径。例如,橡胶与塑料通过动态反应共混可生产热塑性弹性体;通用塑料经共混改性可成为优异的工程塑料;高分子与含特种官能团材料的反应共混或复合可生产出具有导电、缓释、导声、光导、信息显示等特殊性能的功能材料。总之,通过共混改性来使聚合物材料高性能化是发展方向。

聚合物材料的共混改性有两方面,即各种聚合物材料的共混改性和填充补强改性。为此就要通过机械力场,使多种聚合物材料和各种添加剂(填充剂、补强剂、增塑剂、防老剂、交联或硫化剂、着色剂和防静电剂等)混合形成一种均匀的混合物。不同聚合物组分的分散及均化需通过混炼工艺过程来完成。混合及混炼机械是完成共混工艺、实现聚合物物理化学改性的重要工具。本章主要介绍聚合物共混改性方法、原理、工艺及常用设备。

1.1 混合与混炼原理

1.1.1 共混方法及目的

1.1.1.1 共混方法

制备聚合物共混物的方法主要有以下几种。

a. 机械共混法

将诸聚合物及配合组分在混合设备如高速混合机、双辊开炼机、密炼机及挤出机中均匀混合和混炼,制备出分散度高、均匀度好的聚合物共混物的过程,称为机械共混法。机械共混时,物料可呈干粉状共混合达到均匀,也可以熔体状共混炼达到目的。机械共混法又可分为物理共混法和反应—机械共混法。前者为物理掺混;而后者则为在机械剪切力场作用下,共混过程中伴随物料的某些化学结构的改变及某些化学反应的进行。

b. 液体共混法

该方法分为溶液共混法和乳液共混法两种。溶液共混法系将各聚合物组分溶解于共同溶剂中,再除去溶剂即得到聚合物共混物。乳液共混法系将不同聚合物的乳液及配合剂的悬浮乳液均匀混合后再沉析而得到聚合物共混物。

c. 共聚—共混法

这是制备聚合物共混物的化学方法。该方法分为接枝共聚—共混法和嵌段共聚—共混

法,其中接枝共聚—共混法应用得更为普遍和重要。用接枝共聚—共混法制备聚合物共混物的过程是,先制备一种聚合物(聚合物组分 I),随后将其溶于另一种聚合物(聚合物组分 II)的单体中,形成均匀的溶液后再依靠引发剂或热能的引发使单体与聚合物组分 I 发生接枝共聚,同时单体还会发生均聚作用,形成少量均聚物。目前,主要用于生产橡胶增韧塑料,例如高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)。

d. 互穿网络聚合物(IPN)制备技术

这是一种用化学方法制备物理共混物的方法。其典型制备过程是,先制备一种交联聚合物网络(聚合物 I),将其在含有活化剂和交联剂的第二种聚合物(聚合物 II)单体中溶胀,然后聚合。这样,第二步反应所产生的交联聚合物网络与第一种聚合物网络相互贯穿,实现了两种聚合物网络互穿的共混。

由于经济原因和工艺操作方便的优势,机械共混法使用最为广泛。制备某些高性能的聚合物共混物时,也常用共聚—共混法。近年来,IPN 技术也开始在工业生产上采用。

1.1.1.2 聚合物共混改性的目的和效果

a. 提高聚合物的使用性能

这是聚合物共混改性的主要目的。各种聚合物,不管是塑料、橡胶,还是纤维,各具其优点和不足之处。多种高分子材料共混能综合均衡各组分的性能,取长补短,获得综合性能较为理想的聚合物材料。如聚丙烯(PP)虽然有比重小、透明性好,拉伸强度、压缩强度、硬度及耐热性优于聚乙烯(PE)的优点,但其抗冲击强度、耐应力开裂性及柔韧性不如 PE。PP 和 PE 共混物同时保持了两组分的优点,具有较高的拉伸强度、压缩强度和冲击强度,且耐应力开裂性比 PP 好,耐热性则优于 PE;丁腈橡胶(NBR)具有较好的耐油性,但其抗臭氧老化性差,若并用 25% 的氯丁橡胶(CR),共混物的臭氧龟裂增长速度下降至原 NBR 的十分之一或更低;在聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)等脆硬性树脂中掺入 10%~20% 的橡胶类物质,可使它们的冲击强度大幅度提高(见表 1-1);将乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)掺入到 PVC 中可制得柔性良好的 PVC 材料。由于 EVA 柔软,与 PVC 相容性好,又不会挥发,所以其又是 PVC 的一种高分子长效增塑剂。

表 1-1 增韧聚苯乙烯、聚氯乙烯的冲击性能

物料名称	冲击强度/(kJ/m ²)	物料名称	冲击强度/(kJ/m ²)
聚苯乙烯(PS)	≥12~16	聚氯乙烯(PVC)	6
增韧聚苯乙烯	≥24.5	增韧聚氯乙烯	59~88

聚合物共混可以满足一些特殊的需要,制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料。例如,为制备耐燃高分子材料,可与含卤素等耐燃聚合物共混;为获得装饰用的具有珍珠光泽的塑料,可将光学性能差异较大的不同种聚合物共混;利用硅树脂的润滑性,与许多聚合物共混得以生产具有良好自润滑作用的聚合物材料;还可将拉伸强度较悬殊的两种相容性欠佳的树脂共混后发泡,制成多层多孔材料,具有美丽的自然木纹,可代替木材使用。

除纯聚合物间的共混改性外,在各种高分子材料中尚需加入具有不同功能的多种助剂进行共混,以增添、改善和提高聚合物的综合性能。如加入各种抗老化剂,可显著提高聚合物材料的使用寿命;在聚合物中大量添加填充补强剂(如炭黑、白炭黑、碳酸钙、陶土等)可大幅度提高其强度、硬度、耐磨性、耐热性等,对于一些通用合成橡胶(顺丁橡胶、丁苯橡胶等),未经炭黑等填充补强剂增强,实际上没有多大的工业使用价值;在橡胶及塑料中加入交联

剂,加工中经热交联反应,可使高分子由线型结构变为体型结构,从而拓宽了聚合物材料的使用温度范围,提高其耐应力开裂性能和弹性。还能赋予某些特殊功能,如交联聚烯烃具有形状记忆功能,可作热收缩管材料。

b. 改善聚合物的加工工艺性能

聚合物加工性能可以通过共混得以改善。现代科学技术部门,尤其是宇航科学领域常要求提供耐高温的高分子材料。然而许多耐高温的聚合物因熔点高、熔体流动性差,缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。聚合物共混技术在这方面显示出重要作用。例如难熔融的聚酰亚胺与熔融流动性良好的聚苯硫醚共混后可以方便地注射成型,由于两种聚合物均有卓越的耐热性能,它们的共混物仍是极好的耐高温材料。

丁基橡胶(IIR)由于具有独特的气密性,是制造内胎等气密制品的优良材料。但由于丁基胶主链侧甲基较多,堆积密集,造成分子内摩擦大,胶料生热高,致使其压出速度慢,影响到生产效率。丁基胶与少量的氧化聚乙烯共混,在同样的挤出工艺条件下,共混物熔体的表观粘度(η_a)降低达20%,挤出速度可提高约15%,而对物料的物理力学性能无不良影响。

聚合物与一些加工助剂共混,也能改善其加工性能。如适量加入软化增塑剂,可明显提高高分子材料流动性;填充补强剂的加入可减少高分子材料在加工中的膨胀,提高熔体状态时材料的挺性,确保制品尺寸的准确性和稳定性。

c. 降低成本

对某些性能卓越、但价格昂贵的工程塑料和特种橡胶,可通过共混,在不影响使用性能的条件下,降低原材料成本,例如,聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚苯醚(PPO)等与聚烯烃共混;氟橡胶与丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶等共混。表1-2列出了一些重要的工程塑料及其共混物的性能。

表 1-2 一些重要工程聚合物及其共混物的性能

聚合物或其共混物	商品名	伸长率/%	弯曲模量/GPa	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/(J/m)(23℃)	热变形温度(1.8MPa)/℃
PC	Lexan	90	2.20	56	640	132
PC/ABS	Pulse	100	2.59	53	530	96
PC/SMA	Arloy	80	2.20	45	640	121
PC/PEI	Macroblend	165	2.07	52	970	88
PC/PBT	Xenoy	130	2.07	56	854	121
PA-66	Zytel	60	2.83	83	53	90
PA/PO	Zytel-SI	60	1.72	52	907	71
PA/PPS		90	2.18	45	955	—
PA-6/ABS	Elemld	—	2.07	48	998	200
HIPS		8	7.66	159	105	235
PSF	Udel	60	2.69	70	69	174
PSF/PC		14	2.46	62	390	180
POM	Delrin	40	2.83	48	75	136
POM/弹性体	Duraloy	220	1.04	37	<220	60
POM/弹性体	Delrin	75	2.62	69	123	136

在一般制品生产中,为了降低原材料成本,常要混入一些比主体高聚物价廉的材料,但要以不影响使用要求为前提。例如,乙丙橡胶与聚丙烯共混;丁苯橡胶与聚乙烯共混;聚合物材料中混入大量的填充补强剂及适量的软化增塑剂等。

由上述可见,通过多种聚合物共混及聚合物与各种助剂共混,在满足制品性能基础上,