

高等学校试用教材

高分子材料成型加工原理

成都科技大学等合编 王贵恒 主编

7.9

化学工业出版社

(京)新登字039号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料成型加工原理/王贵恒主编. —北京: 化学工业出版社, 1991.2(2000.4重印)

高等学校试用教材

ISBN 7-5025-0862-7

I.高… II.王… III.高分子材料-成型-高等学校-教材
IV.TB324

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第03148号

高等学校试用教材

高分子材料成型加工原理

成都科技大学等合编

王贵恒 主编

责任编辑: 龚浏澄

封面设计: 官 历

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本787×1092毫米1/16 印张20³/₄, 字数512千字

1982年2月第1版 2000年4月北京第8次印刷

印 数: 25821—27820

ISBN 7-5025-0862-7/G·232

定 价: 25.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本教材是根据化工部于1978年2月在上海召开的“化工高校专业教材编写工作会议”所拟定的《高分子材料成型加工原理》教材编写大纲进行编写的。

由于聚合物加工技术和工艺的主要理论是以高分子物理学的概念为基础建立起来的，本书的意图是在高分子物理学和其它前修课程（如流体力学、传热学、材料力学和高分子化学等有关内容）的基础上，结合加工方法和工艺过程介绍高分子材料的加工性质（包括加工过程中的行为）和加工原理，为学生从事高分子材料的生产和科学研究工作打下必要的理论基础。因限于篇幅，仅就与成型加工基础理论有密切关系的内容适当地加以介绍，对工艺过程的描述和数学分析则尽量从简。本书可供高等学校高分子化工专业的学生选修和从事高分子材料成型加工的技术人员参考。限于编者水平，书中错误难免，请读者指正。

参加本书编写的有成都科技大学王贵恒（第一篇）、杨国文（第二篇）、邵光达（第三篇第十章）、李克友（第四篇）、河北工学院林锡禧（第三篇第八章和第九章）、吴培熙和张美廉（第五篇）等同志，并由王贵恒同志对全书进行汇总和修改。本书由南京化工学院副教授孙载坚主审和华东化工学院李克斌审阅，并经《高分子材料成型加工原理》审稿会审查。在本书编写和审稿过程中，华东化工学院、南京化工学院、天津大学、华南工学院、清华大学、合肥工业大学、北京工业学院和化工出版社等兄弟院校和单位提出了很多宝贵意见，对本书编写工作给予了大力支持和帮助，谨此致谢。

编者1979年10月

本书中常出现的主要符号及其意义

符 号	表 示 意 义	符 号	表 示 意 义
B	膨 胀 比	α	热膨胀系数; 热扩散系数; 拉伸时的收敛角或取向角
D和d	直 径	β	特性系数
E	活 化 能	γ	应变; 形变
F	作用力; 取向度	γ_e	普 弹 形 变
H和h	厚度; 高度	γ_H	高 弹 形 变
ΔH	热 焓	γ_v	粘 性 形 变
I	溶 胀 度	$\dot{\gamma}$	剪切速率; 剪切速度梯度
K	热传导系数; 常数	γ_s	表面张力
k	常 数	δ	厚 度
L	长 度	ϵ	拉伸应变; 伸长率; 拉伸率
M	转矩; 分子量	ϵ_s	实际拉伸率
M	聚合物端界分子量	ϵ_b	断裂伸长率
\bar{M}_n	聚合物数均分子量	$\dot{\epsilon}$	拉伸速率; 拉伸速度梯度
\bar{M}_w	聚合物重均分子量	η	非牛顿粘度
Ml	熔融(流动)指数	η_a	表观粘度
m	指数; 质量	η_0	零切(变速率)粘度
n	非牛顿指数; 转速	η_{∞}	极限粘度
P	压力, 作用力; 分子量分散性	η_i	对比(比浓)粘度
\bar{P}_n	平均聚合度	η_s	溶剂粘度; 参考温度时的粘度
ΔP	压 力 降	η_T	温度T时的粘度
Q	聚合物体积流率; 热量	Λ	自然拉伸比
Q_0	压力流动或逆流体积流率	λ	拉伸粘度; 导热系数
Q_D	拖曳流动或正流体积流率	λ_{Bm}	导湿系数
Q_T	横流体积流率	μ	牛顿粘度
R	气体常数; 半径	ρ	密 度
Re	雷诺准数	σ	拉应力; 作用力
Δ^S	焓	σ_b	抗张(拉伸)强度; 极限强度
T	温 度	σ_s	拉伸屈服(应力)强度
T_g	聚合物玻璃化温度	τ	剪 应 力
T_f	聚合物流动或软化温度	τ_R 和 τ_r	半径R和r处的剪应力
T_m	聚合物熔融温度	τ_s	剪切屈服(应力)强度
T_d	聚合物分解温度	Φ	流(动)度; 旋转角
t	时 间	Φ_g	玻璃化温度时聚合物的自由积分率
t^*	聚合物的弹性松弛时间	Φ_v	聚合物的体积分率
U	内 能	ω	旋转角; 夹角
V	体 积	φ_p	聚合物容积百分率
v	速 度	φ_s	溶剂容积百分率
ΔZ	自 由 能		

内 容 提 要

本书是高等学校高分子专业的试用教材。结合高分子材料的加工方法和成型工艺，介绍了聚合物加工性能、流变性能、物理和化学变化等加工原理，还介绍了高分子复合材料及共混物的加工成型。本书虽以塑料的成型加工为重点阐述，但对合成纤维的纺丝及加工、成型原理及方法，对橡胶的组成及配合、加工和硫化等进行了专门的论述。

本书可供从事三大合成材料（塑料、橡胶、纤维）专业的科技人员和教学设计人员学习参考。

目 录

结论	1
----	---

第一篇 聚合物加工的理论基础

第一章 材料的加工性质	3
第一节 聚合物材料的加工性	3
一、聚合物的可挤压性	4
二、聚合物的可模塑性	6
三、聚合物的可纺性	8
四、聚合物的可延性	8
第二节 聚合物在加工过程中的粘弹行为	10
一、聚合物的粘弹性形变与加工条件的关系	10
二、粘弹性形变的滞后效应	11
第二章 聚合物的流变性质	13
第一节 聚合物熔体的流变行为	13
一、牛顿流体及其流变方程	14
二、非牛顿流体及其流变行为	16
三、热塑性和热固性聚物流变行为的比较	25
第二节 影响聚物流变行为的主要因素	27
一、温度对粘度的影响	27
二、压力对粘度的影响	30
三、粘度对剪切速率或剪应力的依赖性	31
四、聚合物结构因素和组成对粘度的影响	32
第三章 聚合物液体在管和槽中的流动	38
第一节 在简单几何形状管道内聚合物液体的流动	39
一、聚合物液体在圆管中的流动	39
二、聚合物液体在狭缝通道中的等温流动	45
三、聚合物的拖曳流动和收敛流动	47
第二节 聚合物液体流动过程的弹性行为	53
一、端末效应	53
二、不稳定流动和熔体破裂现象	57
第三节 聚合物液体流动性测量方法简介	59
一、毛细管粘度计	61
二、旋转粘度计	63
三、落球粘度计	65
第四章 聚合物加工过程的物理和化学变化	67

I

第一节 成型加工过程中聚合物的结晶	67
一、聚合物球晶的形成和结晶速度	68
二、加工成型过程中影响结晶的因素	71
三、聚合物结晶对制件性能的影响	74
第二节 成型加工过程中聚合物的取向	74
一、聚合物及其固体添加物的流动取向	75
二、聚合物的拉伸取向	77
三、影响聚合物取向的因素	79
四、取向对聚合物性能的影响	82
第三节 加工过程中聚合物的降解	83
一、加工过程中聚合物降解的机理	84
二、加工过程中各种因素对降解的影响	85
三、加工过程对降解作用的利用与避免	89
第四节 加工过程中聚合物的交联	90
一、聚合物交联反应的机理	91
二、影响聚合物大分子交联的因素	94

第二篇 塑料的成型加工

第五章 成型物料的配制	98
第一节 物料的组成和添加剂的作用	98
一、聚合物	98
二、增塑剂	100
三、防老剂	102
四、填料	105
五、润滑剂	106
六、着色剂	107
七、固化剂	108
第二节 物料的混合和分散机理	108
一、混合的基本原理	109
二、混合效果的评定	111
三、主要的混合设备	113
第三节 配料工艺简介	114
一、粉料和粒料的配制	114
二、溶液的配制	116
三、糊的配制和性质	116
第六章 塑料的一次成型	118
第一节 挤出成型	118
一、单螺杆挤出机的基本结构	119
二、挤出成型原理	123
三、挤出成型工艺与过程	131

第二节 注射成型	135
一、注塑机的基本结构	136
二、注射成型的工艺过程	141
三、注射成型工艺的影响因素	145
第三节 压制成型	154
一、模压成型的工艺过程	155
二、模压成型的工艺特性和影响因素	157
第四节 压延成型	161
一、压延原理	162
二、压延设备	164
三、压延工艺过程	164
第五节 其它成型方法	166
一、铸塑成型	166
二、模压烧结成型	167
三、传递模塑	168
四、泡沫塑料的成型	169
第七章 塑料的二次成型	172
第一节 二次成型的粘弹性原理	172
第二节 中空吹塑成型	175
一、成型工艺	175
二、工艺过程的影响因素	175
第三节 热成型	178
一、热成型方法	180
二、热成型的影响因素	181
第四节 拉幅薄膜的成型	182
一、薄膜取向的原理和方法	183
二、拉幅薄膜的成型工艺	184
第五节 冷成型	188

第三篇 橡胶加工

第八章 胶料的组成及配合	191
第一节 橡胶	191
一、天然胶	191
二、合成胶	192
第二节 配合剂	193
一、硫化剂	194
二、硫化促进剂	194
三、防老剂	196
四、增塑剂	196
五、填充剂	197

第三节 配方设计基本概念	200
一、配方种类	200
二、配方设计的原则	200
三、配方设计的程序	201
第九章 胶料的加工	203
第一节 胶料的加工性能	203
一、粘度	203
二、弹性记忆	205
三、胶料的断裂特性	206
第二节 塑炼	207
一、塑炼的目的	207
二、塑炼机理	207
三、塑炼工艺	212
四、各种橡胶的塑炼特性	213
第三节 混炼	214
一、混炼的目的	214
二、混炼理论	214
三、混炼时胶料的包辊特性	216
四、混炼工艺	217
五、几种橡胶的混炼特性	217
第四节 压延	218
一、胶片压延	218
二、压型	219
三、纺织物的贴胶和擦胶	220
四、几种橡胶的压延特性	221
第五节 压出	221
一、压出的特点	221
二、影响压出的因素	221
第十章 硫化	224
第一节 硫化对橡胶性能的影响	224
一、定伸强度	224
二、硬度	225
三、抗张强度	225
四、伸长率和永久变形	225
五、弹性	225
第二节 硫化过程的四个阶段	226
一、硫化起步阶段（又称焦烧期或硫化诱导期）	226
二、欠硫阶段（又称预硫阶段）	226
三、正硫阶段	226
四、过硫阶段	227

第三节 用硫化仪测定硫化程度	227
一、硫化仪的测定原理	228
二、硫化曲线的分析	228
三、硫化参数的确定	229
第四节 硫化反应机理	229
一、硫黄硫化	229
二、非硫黄硫化	235
第五节 硫化工艺	240
一、硫化条件	240
二、硫化方法	244
第四篇 合成纤维的纺丝及加工	
第十一章 纺丝液体的性质及制备	249
第一节 成纤聚合物的性质	249
一、成纤聚合物的温度特性及热稳定性	249
二、成纤聚合物的结晶性能	250
三、分子链的结构对成纤聚合物性能的影响	251
四、成纤聚合物的其它性能	252
第二节 成纤聚合物的熔融及溶解	252
一、纺丝液体的制备原理	253
二、聚合物溶解及溶胀动力学	255
三、纺丝液体的净化与脱泡	257
第三节 纺丝液体的性能	259
一、纺丝液体的粘度与温度、压力的关系	259
二、粘度与聚合物结构的关系	260
三、粘度与溶剂性质和聚合物浓度的关系	261
四、聚合物液体在陈化过程中粘度的变化	262
第十二章 纤维成形原理及方法	264
第一节 纤维纺丝成形方法的一般特性	264
一、熔法纺丝	264
二、干法纺丝	265
三、湿法纺丝	265
第二节 纺丝溶液细流的形成	267
一、纺丝液体在喷丝头孔道中的流动	267
二、纺丝细流的形成过程	269
三、纺丝细流的稳定性	270
四、纺丝熔体的破裂	272
第三节 纺丝细流的冷却及固化过程	272
一、纺丝细流与周围介质的热交换	272
二、纺丝成形的传质过程	275

三、熔法纺丝的冷却固化过程	277
四、干法纺丝的传质过程	277
五、湿法纺丝的传质过程	279
第四节 纺丝过程中纤维的力学行为	280
一、纺丝过程中的拉伸作用	280
二、纺丝过程中纤维的受力分析	282
第十三章 纤维的后拉伸及热处理	285
第一节 初生纤维的拉伸取向过程	285
第二节 初生纤维在加工过程中的结晶现象	287
一、纤维在拉伸取向中的结晶作用	287
二、初生纤维取向结晶过程的热力学	288
第三节 纤维的热处理	289
第五篇 高分子复合材料及高分子共混物的加工成型	
第十四章 高分子复合材料	293
第一节 概述	293
第二节 高分子复合材料的组成	293
一、高聚物	293
二、填料	294
第三节 高分子复合材料的力学性能	297
一、长纤维增强复合材料	297
二、短纤维增强复合材料	299
第四节 复合材料成型工艺概述	299
一、手糊成型法	300
二、层压成型法	301
三、模压成型法	303
四、卷绕及缠绕成型法	305
五、注射成型法	306
第五节 特种复合材料	306
一、高模量、高强度复合材料	306
二、烧蚀材料	308
三、功能性复合材料	308
第六节 高分子复合材料的发展趋势	309
一、原材料发展动向	309
二、成型工艺的发展	311
第十五章 高分子物的共混	312
第一节 概述	312
第二节 高分子物相容性理论	312
第三节 高分子共混物的流变特性	315
第四节 高分子共混物的制备方法	317

绪 论

聚合物加工是将聚合物（有时还加入各种添加剂、助剂或改性材料等）转变成实用材料或制品的一种工程技术。要实现这种转变，就要采用适当的方法。研究这些方法及所获得的产品质量与各种因素（材料的流动和形变的行为以及其它性质、各种加工条件参数及设备结构等）的关系，就是聚合物加工这门技术的基本任务。它对推广和开发聚合物的应用有十分重要的意义。目前各种聚合物（塑料、橡胶和合成纤维等）的产量已超过六千万吨，应用已遍及国民经济各部门，特别是近廿年来军事及尖端技术对具有各种不同性能聚合物材料的迫切需要，促使聚合物合成和加工的技术有了更快的发展，聚合物成型与加工已经成为一种独立的专门工程技术了。从六十年代以来，由于加工技术理论的研究、加工设备设计和加工过程自动控制等方面都取得了很大的进展，产品质量和生产效率大大提高，产品适应范围扩大，原材料和产品成本降低，聚合物加工工业更进入了一个高速度发展的时期。

加工过程中聚合物表现出形状、结构和性质等方面的变化。形状转变往往是为满足使用的最起码要求而进行的，例如将粒状或粉状聚合物制成各种型材、各种形式的制品等，大多数情况下总是使聚合物流动或变形来实现形状的转变。材料结构的转变包括聚合物组成、组成方式、材料宏观与微观结构的变化等，例如由单纯聚合物组成的均质材料；由不同材料以不同方式加工成的非均质材料，如层压材料、增强材料、多孔材料及其它复合材料等；聚合物结晶和取向也引起材料聚集态变化。这种转变主要是为满足对成品内在质量的要求而进行的，一般通过配方设计、原材料的混合、采用不同加工方法和成型条件来实现。加工过程中材料结构的转变有些是材料本身所固有的，亦或是有意进行的，例如聚合物的交联或硫化、生橡胶的塑炼降解等，有些则是不正常的加工方法或加工条件引起的，例如高温引起的分解、交联或烧焦等。

大多数情况下，聚合物加工通常包括两个过程：首先使原材料产生变形或流动，并取得所需要的形状，然后设法保持取得的形状（即固化）。聚合物加工与成型通常有以下形式：

聚合物熔体的加工——如以挤出、注射、压延或模压等方法制取热塑性塑料型材和制品，热固性塑料则采用模压、注射或传递模塑；橡胶制品的加工也属于这一类；挤出法还可用于纤维纺丝。这些都是用得很广泛的重要加工技术。

类橡胶状聚合物的加工——如采用真空成型、压力成型或其它热成型技术等制造各种容器、大型制件和某些特殊制品。薄膜或纤维的拉伸也属于这一技术范围。

聚合物溶液的加工——如以流涎法制取薄膜的技术。油漆，涂料和粘合剂等也往往采用溶液方式制造。与挤出技术结合，聚合物溶液还用于湿法或干法纺丝。

低分子聚合物或预聚物的加工——如丙烯酸酯类、环氧树脂、不饱和聚酯树脂以及浇铸聚酰胺等都可用这种技术制造各种尺寸的整体浇铸制件或增强材料。

聚合物悬浮体的加工——如以橡胶胶乳、聚乙酸乙烯酯胶乳或其它胶乳以及聚氯乙烯糊等生产多种胶乳制品、涂料、粘合剂、搪塑塑料制品等。

聚合物的机械加工——考虑到经济上的原因或难以采用前述方法时，可采用机械切屑加工（车、铣、刨等）方法来制取某些产品。主要用于数量不多或尺寸过大的产品，通常是选

择适当的“毛坯”来进行的。

可以看出，除机械加工以外的大多数加工技术中，流动-硬化是这些加工过程的基本程序。根据加工方法的特点或聚合物在加工过程变化的特征，可用不同的方式对这些加工技术进行分类。常见的一种分类方法是根据聚合物在加工过程有否物理或化学变化，而将这些加工技术分为三类：第一类是加工过程主要发生物理变化的，热塑性聚合物的加工属于此类，例如注射成型、挤出成型（包括吹塑成型、纤维纺丝）、压延成型、热成型、搪塑成型和流涎薄膜等。加工过程中聚合物都必须加热到软化温度或流动温度以上，通过塑性形变或流动而成型，并通过冷却固化而得成品，这一过程中加热-流动（或形变）和冷却-固化仅是一种物理变化，纤维或薄膜拉伸过程的取向以及聚合物加工过程的结晶作用也是物理变化；第二类是加工过程只发生化学变化的，如铸塑成型中单体或低聚物在引发剂或热的作用下因发生聚合反应或交联反应而固化；第三类则是加工过程中同时兼有物理和化学变化的，在过程中有加热-流动和交联-固化作用，热固性塑料的模压成型、注射成型和传递模塑成型以及橡皮的成型等属于这一类。

这些加工技术大致包括以下四个过程：(i) 混合、熔融和均化作用；(ii) 输送和挤压；(iii) 拉伸或吹塑；(iv) 冷却和固化（包括热固性聚合物的交联和橡胶的硫化）。但并不是所有制品的加工成型过程都必须完全包括上述四个步骤，例如注射与模压成型通常就不需要经过拉伸或吹塑，热固性聚合物交联硬化（注：以下将交联硬化与热塑性聚合物的冷却固化均统称硬化）成型后也不需冷却。

由于涂料、粘合剂在加工过程的“转变”技术与塑料、橡胶、纤维加工过程的“转变”技术有一些明显差别，因此本书的内容只着重讨论与塑料、橡胶和纤维有关的加工理论与技术。

第一篇 聚合物加工的理论基础

第一章 材料的加工性质

聚合物具有一些特有的加工性质，如有良好的可模塑性 (Mouldability)，可挤压性 (Extrudability)，可纺性 (Spinnability) 和可延性 (Stretchability)。正是这些加工性质为聚合物材料提供了适于多种多样加工技术的可能性，也是聚合物能得到广泛应用的重要原因。本章主要讨论与上述加工性有密切关系的基本性质和聚合物材料加工中松弛过程的特点。

第一节 聚合物材料的加工性

聚合物通常可以分为线型聚合物和体型聚合物。但体型聚合物也是由线型聚合物或某些低分子物质与分子量较低的聚合物通过化学反应而得到的。如所周知，线型聚合物的分子具有长链结构，在其聚集态中它们总是彼此贯穿、重迭和缠结在一起。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。聚合物在加工过程所表现的许多性质和行为都与聚合物的长链结构和缠结以及聚集态所处的力学状态有关。

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)、高弹态和粘流态，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

加工与成型方法的适应性

- 熔融纺丝
- 注射成型
- 薄膜吹塑
- 挤出成型
- 压延成型
- 中空成型
- 真空和压力成型
- 薄膜和纤维热拉伸
- 薄膜和纤维冷拉伸

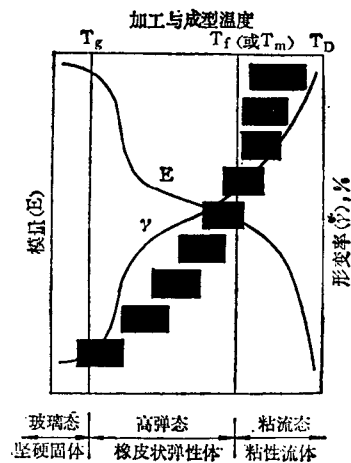


图 1-1 线型聚合物的聚集态与成型加工的关系示意

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表现出不同的行为。图1-1以线型聚合物的模量-温度曲线说明聚合物聚集态与加工方法的关系。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和确定合理的加工工艺, 在保持聚合物原有性能的条件下, 能以最少的能量消耗, 高效率地制得质量良好的产品。

处于玻璃化温度 T_g 以下的聚合物为坚硬固体。此时聚合物的主价键和次价键所形成的内聚力, 使材料具有相当大的力学强度。在外力作用下大分子主链上的键角或键长可发生一定变形, 因此玻璃态聚合物有一定变形能力, 在极限应力范围内该形变具有可逆性。由于弹性模量高, 该形变值小, 故玻璃态聚合物不宜进行引起大变形的加工, 但可通过车、铣、削、刨等进行机械加工。在 T_g 以下的某一温度, 材料受力容易发生断裂破坏, 这一温度称为脆化温度, 它是材料使用的下限温度。

在 T_g 以上的高弹态, 聚合物模量减少很多, 形变能力显著增大, 但形变仍是可逆的。对于非晶聚合物, 在 $T_g \sim T_f$ 温度区间靠近 T_f 一侧, 由于聚合物粘性很大, 可进行某些材料的真空成型、压力成型、压延和弯曲成型等。但达到高弹形变的平衡值与完全恢复形变不是瞬时的, 所以高弹形变有时间依赖性, 因此应充分考虑到加工中的可逆形变, 否则就得不到符合形状尺寸要求的制品, 把制品温度迅速冷却到 T_g 以下温度是这类加工过程的关键。对结晶或部分结晶的聚合物, 在外力大于材料的屈服强度时, 可在玻璃化温度至熔点(即 $T_g \sim T_m$ 温度)区间进行薄膜或纤维的拉伸。由于 T_g 对材料力学性能有很大影响, 因此 T_g 是选择和合理应用材料的重要参数, 同时也是大多数聚合物加工的最低温度, 例如纺丝过程初生纤维的后拉伸, 最低温度不应低于 T_g , 实际上在 T_g 以上若干度进行。

高弹态的上限温度是 T_f , 由 T_f (或 T_m)开始聚合物转变为粘流态, 通常又将这种液体状态的聚合物称为熔体。从 T_f 开始, 材料在 T_f 以上不高的温度范围表现出类橡胶流动行为。这一转变区域常用来进行压延成型、某些挤出成型和吹塑成型等。生橡胶的塑炼也在这一温度范围, 因为在这条件下橡胶有较适宜的流动性, 在塑炼机辊筒上受到强烈剪切作用, 生橡胶的分子量能得到适度降低, 转化为较易成型加工的塑炼胶。比 T_f 更高的温度使分子热运动大大激化, 材料的模量降低到最低值, 这时聚合物熔体形变的特点是不大的外力就能引起宏观流动, 此时形变中主要是不可逆的粘性形变, 冷却聚合物就能将形变永久保持下来, 因此这一温度范围常用来进行熔融纺丝、注射、挤出、吹塑和贴合等加工。过高的温度将使聚合物的粘度大大降低, 不适当的增大流动性容易引起诸如注射成型中溢料、挤出制品的形状扭曲、收缩和纺丝过程纤维的毛细断裂等现象。温度高到分解温度 T_d 附近还会引起聚合物分解, 以致降低产品物理机械性能或引起外观不良等。因此 T_f 与 T_g 一样都是聚合物材料进行成型加工的重要参考温度。对结晶聚合物, T_g 与 T_m 间有一大致关系。例如对链结构不对称的结晶聚合物, $T_m(^{\circ}\text{K})$ 与 $T_g(^{\circ}\text{K})$ 的比约为3:2, 因此从结晶聚合物的 T_g 可以估计其成型加工的温度。

一、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。研究聚合物的挤

出性质能对制品的材料和加工工艺作出正确的选择和控制。

通常条件下聚合物在固体状态不能通过挤压而成型，只有当聚合物处于粘流态时才能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粘度和拉伸粘度。大多数聚合物熔体的粘度随剪切力或剪切速率增大而降低。

如果挤压过程材料的粘度很低，虽然材料有良好的流动性，但保持形状的能力较差；相反，熔体的剪切粘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增大而增加(图1-2)，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粘度的关系），熔融指数和流动速率密切相关。有关流变性和流动速率的测定和计算将在第二章中讨论。

熔融指数是评价热塑性聚合物特别是聚烯烃的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1-3所示。这种仪器只测定给定剪应力下聚合物

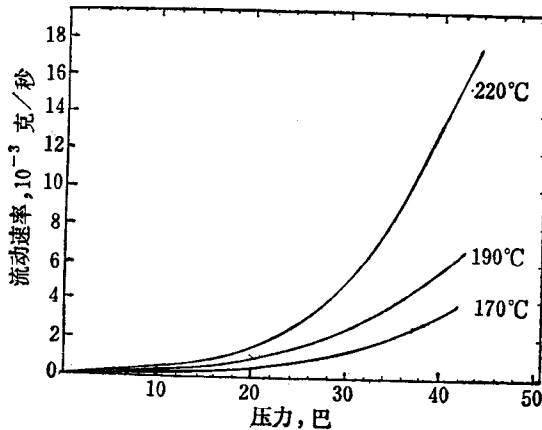


图 1-2 聚丙烯在不同温度下的流动速率
(毛细管直径 $d=1.05$ 毫米, 长径比 $L/d=4.75$)

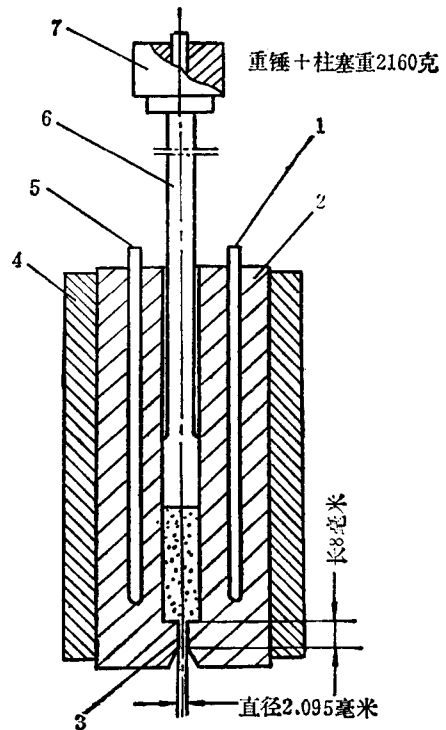


图 1-3 熔融指数测定仪结构示意图
1—热电偶测温管；2—料筒；3—出料孔；4—保温层；
5—加热器；6—柱塞；7—重锤

的流动度（简称流度 ϕ ，即粘度的倒数 $\phi = \frac{1}{\eta}$ ），用定温下10分钟内聚合物从出料孔挤出的重量（克）来表示，其数值就称为熔体流动指数（Melt Flow Index），通常称为熔融指数，简写为[MFI]或[MI]。

根据Flory的经验式，聚合物粘度 η 与重均分子量 \bar{M}_w 有如下关系

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

式中 A 和 B 均为常数，决定于聚合物的特性和温度。既然 η 与 \bar{M}_w 有上式关系，所以测定的流度实质反映了聚合物分子量的大小。分子量较高的聚合物比分子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，表现出较高的粘度和低的流动度，亦即熔融指数

[MI]低；反之，分子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 ϕ 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公斤（重锤与柱塞的重量）和出料孔直径为2.095毫米的条件下，熔体中的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 值仅约 $10^{-2} \sim 10$ 秒 $^{-1}$ 范围，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($10^2 \sim 10^4$ 秒 $^{-1}$)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]能方便的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（图1-4）。

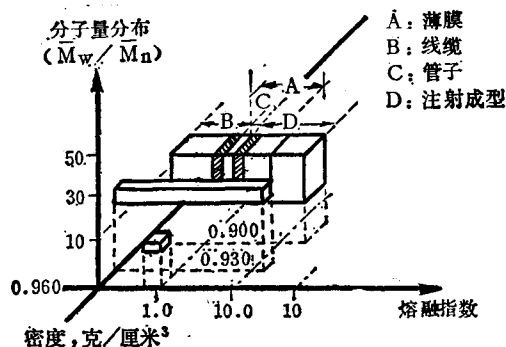


图 1-4 聚乙烯密度、分子量分布和熔融指数与使用范围的关系

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℃），聚丙烯（230℃或250℃），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1-1列出了某些加工方法与熔融指数关系的数据。熔融指数为1.0时，相当于熔体粘度约为 $1.5 \times 10^4 \text{ N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$ （即 1.5×10^5 泊）。

表 1-1 某些加工方法适宜的熔融指数值

加工方法	产 品	所需材料的[MI]	加工方法	产 品	所需材料的[MI]
挤出成型	管 材	<0.1	注射成型	瓶（玻璃状物）	1~2
	片材、瓶	0.1~0.5		胶片（流涎薄膜）	9~15
	薄壁管	0.1~1		模压制件	1~2
	电线电缆			薄壁制件	3~6
	薄片	0.5~1		涂 布	涂敷纸
单丝（绳）	≈1	真空成型	制 件	0.2~0.5	
	多股丝或纤维				

二、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变形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，热性质和其它物理力学性质等，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1-5可以看出，过高的温度，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；温度过低时熔体粘度大，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（熔体充满膜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）。所以图中四条线所构成的面积（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，