

热塑性塑料的 性能和设计

[英] R. M. 奥戈凯威斯 主编

科学出版社

热塑性塑料的性能和设计

〔英〕 R. M. 奥戈凯威斯 主编

何平笙 等译

科学出版社

内 容 简 介

本书从塑料产品设计的观点出发,广泛讨论了热塑性塑料的各种物理力学性能,着眼点放在塑料应用中起主导作用的力学性能所要求的数据类型,而不是数据本身,引导读者加深对以塑料性能为基础的设计原理的理解以及对与塑料有联系的设计问题的理解。本书作者在塑料加工方面有丰富经验,使得本书叙述简练、理论联系实际、实用性强,是一部联系塑料性能与塑料制品设计的著作。

全书计十二章,前两章对热塑性塑料作了一般性介绍;以后八章分别讨论了热塑性塑料的形变行为,长期持久性,短期强度和耐冲击行为,影响力学性能的各种因素,电学、热学和其它物理化学性能;最后两章以较大篇幅讨论了热塑性塑料的熔体性能和加工方法,以及使用设计数据的原则。

本书可供从事高分子材料加工的科学研究人员和塑料工业生产的技术人员阅读,也可用作高等院校有关专业的教学参考书。

R. M. Ogorkiewicz

THERMOPLASTICS PROPERTIES AND DESIGN

John Wiley & Sons, 1974

热塑性塑料的性能和设计

[英] R. M. 奥戈凯威斯 主编

何平笙 等 译

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年6月第一版 开本:787×1092 1/32

1986年6月第一次印刷 印张:8 1/2

印数:0001—4,400 字数:194,000

统一书号:13031·3180

本社书号:4592·13—1

定价:2.00 元

原 序

本书的目的是提供对热塑性塑料性能的概貌性了解，介绍表征它们的方法以及怎样才能把现有的数据应用于热塑性塑料制品的设计中。在本书考虑的诸多性能中，给予最大重视的是力学性能，因为它比其它性能更经常地支配着热塑性塑料的正确应用。全书进一步着眼于已有的或需要有的有关热塑性塑料力学和其它性能数据的类型，而不是数据本身。

事实上，许多有代表性的热塑性塑料的完整数据已收集在一本名叫《热塑性塑料的工程性能》（“Engineering Properties of Thermoplastics”）的书中，该书的收集工作是由与本书作者几乎相同的一些人完成的，我有幸编辑了该书，并撰写了部分内容，现在又编辑了本书，第一本书所受到的欢迎鼓励我对该课题作进一步的工作，但沿用第一本书同样的方式来著述第二本书已是不合适的了，原因是近年来对热塑性塑料性能的全面认识和它的应用已取得了显著的进步。此外，虽然已经有了相当多的新资料，仍然不足以编著另一本以数据为中心的书。因此便决定由本书来更概括地介绍与设计有关的热塑性塑料性能整个领域所取得的进展。

（以下从略）

R. M. 奥戈凯威斯

目 录

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 塑料工艺学：早期的历史和进展	4
1.3 材料的现代范畴和可能的发展	6
1.4 塑料加工和制造技术的现状和可能的发展	12
1.5 合理的设计	16
第二章 塑料的结构与性能简介	17
2.1 引言	17
2.2 聚合物的性能	23
2.3 从聚合物到塑料	27
2.4 某些重要聚合物的结构	30
第三章 形变行为	34
3.1 引言	34
3.2 粘弹性	35
3.3 工程设计数据	41
3.4 结论性的评述	56
第四章 长期持久性	57
4.1 引言	57
4.2 持久性的极限	58
4.3 连续应力作用下的持久性	59
4.4 周期应力作用下的持久性	66
4.5 长期持久性的设计	73
第五章 短期强度和冲击行为	75
5.1 拉伸试验	75
5.2 挠曲试验	80
5.3 形变速率	82

5.4	缺口试样的冲击试验	82
5.5	裂纹的引发和扩展	85
5.6	加工条件	86
5.7	冲击试验的其它方法	88
5.8	比较	89
第六章	影响力学性能的其它因素	91
6.1	引言	91
6.2	添加剂的颗粒和纤维	91
6.3	相溶的添加剂	98
6.4	共混物和共聚物	102
6.5	缺陷	104
6.6	结晶度和热历史	110
6.7	分子量	114
6.8	取向和各向异性	115
第七章	电学性能	117
7.1	引言	117
7.2	低电压强度时的电性能	117
7.3	高电压强度时的电性能	128
7.4	静电现象和抗静电塑料	129
7.5	导电塑料	131
第八章	热性能	132
8.1	引言	132
8.2	晶体熔点	132
8.3	热焓	133
8.4	热导率	142
8.5	热力学性能	150
8.6	热膨胀	151
第九章	其它物理性能	154
9.1	光学性能	154
9.2	摩擦	163

9.3 磨耗	169
第十章 其它化学性能	171
10.1 引言	171
10.2 塑料-液体体系: 物理相互作用	171
10.3 塑料-液体体系: 化学相互作用	173
10.4 降解	174
10.5 可燃性	176
10.6 渗透性	178
第十一章 加工方法和热塑性塑料熔体的性能	181
11.1 加工方法	181
11.2 热塑性塑料熔体的性能	186
11.3 某些加工工艺中流动的分析	211
11.4 结论	221
第十二章 使用设计数据的原则	223
12.1 引言	223
12.2 机械设计要点	224
12.3 设计困难的两个潜在原因	226
12.4 材料性能的比较	227
12.5 长期性能的预测	232
参考文献	257

第一章 绪 论

P. C. Powell

1.1 概 述

与人们对黑色金属、玻璃和木材等工程材料的了解相比，甚至对现有塑料的了解也是很不够的。本书就是试图通过提供塑料结构与性能的某些知识，通过对设计数据的讨论以及如何利用这些数据预言塑料制品的使用性能来增进这种了解。这一章的目的则是讨论塑料的一般特性，它们是如何加工成制品和这些制品在工程上和在其他方面的应用，从而对塑料总的情况作一个介绍。希望这将为本书以下的详细讨论提供一个引子。

1.1.1 特征和类型

许多不同种类的塑料被用来制造成本较低、却能满足实用需要的各种各样制品。对于材料科学的设计工作者、工程师和学生来说，直接感兴趣的塑料基本特征有下面四个：

(1) 塑料的基本物理性能可以在各种各样合理设计的制品上充分利用。这些制品具有刚性、韧性和回弹性，能承受正常使用中受到的载荷和变形。

(2) 改变材料的分子结构类型，可制得具有各种特殊性能的塑料。这些性能包括透明性、低的介电损耗、低的透气性和极好的化学惰性。

(3) 塑料制品的形状可以千变万化，从织物纤维(这已超

出了本书的范围)、薄膜、涂层到具有复杂外形的三维制品,后者正是本书讨论的主要对象。

(4) 最后,利用有效的成批生产技术,能很容易地把塑料加工成外形复杂、尺寸可以重复的制品。这种生产技术的劳动生产率高。

正是因为塑料有这些特性,所以人们十分强调用塑料来代替现有的材料。

大批量生产的塑料已有 20 多种,它们可以分为性质截然不同的热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料包括丙烯酸类塑料、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、尼龙、聚乙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯 (PVC),它们约占英国塑料年产量的四分之三*。热塑性塑料通常比热固性塑料更柔软和更易蠕变。加热时它熔融变成粘性的液体,冷却时又变硬。理论上,这个软化和变硬的循环可以无限地重复下去。热塑性塑料在熔融状态下的稳定性使得成形操作能在很广的范围内变化,而且塑料再生的经济意义也是相当重要的。与此相反,热固性塑料只能一次加热和成形,在加工过程中它变硬,变为刚性,不溶不熔,因此不能再生。在固化前软化了的材料稳定性不高,给有关的加工工艺带来了不少限制。典型的热固性材料包括酚醛、环氧和不饱和聚酯等。

1.1.2 塑料和工程

在工程技术方面应用的塑料大概占英国热塑性塑料现在年产量的四分之一,并且应用的范围非常广泛。

长管道是由 PVC 和聚烯烃 (特别是聚乙烯和聚丙烯) 挤塑而得的; 最大的高密度聚乙烯管直径为 1.5 米,壁厚达 52

* 是 1974 年的统计资料,下同。——译者注

毫米；液体储罐由丙烯酸类塑料、PVC 和聚烯烃板材加工而得；最大的无支撑储罐由聚丙烯板材焊接而成，容积达 45 立方米，空罐的重量约 2 吨。储罐也可以用其它的加工方法如单张板材制成。用塑料制成的齿轮大小各异，从手表用的精密注塑聚缩醛部件；用尼龙注塑成形的齿节圆周直径为 225 毫米、齿面宽为 350 毫米并能传输 50 马力的传动齿轮；大到直径 4.25 米、面宽 95 毫米的铸型尼龙齿轮。许多高速公路桥的支撑，每个承载着高达 1000 吨载荷，是由不锈钢滑块和聚四氟乙烯衬垫组成的。滑块在衬垫上的滑动调节着因热膨胀而引起的位移。

也有一些承载的制品并不是由“工程塑料”制得的，象装瓶箱、托盘、组合式盛料器等是由聚烯烃注塑而成的；带把手的货架是聚苯乙烯和 ABS 树脂真空成形，或是由聚烯烃模塑而得的；椅子则可用各种工艺由聚丙烯、聚氯乙烯、ABS 树脂、聚苯乙烯、丙烯酸类塑料和聚乙烯制得。

塑料的应用，包括一些性能要求很苛刻的用途，当然不一定局限于机械工程的范围内。低密度聚乙烯作为介电材料用于横贯大西洋的海底电缆，由聚酯薄膜制得的线槽衬里以保证马达定子在高温运转下的电绝缘性和机械保护，正是塑料在电气工程中应用的两个例子。但是本书主要讨论机械工程中的热塑性塑料。

1.1.3 设计基础

“设计”这个术语可能有许多解释。无疑，设计者的任务之一是保证制品能适合使用的需要，同时成本不太高。为达到这一点，设计者必须从原来的设计提要中了解设计的目的，对如经济性、从原料到产品的制造方法、材料在制成最终产品时的性能和合理的选材等方面有丰富的知识，以及对诸因素

之间相互制约的关系有相当的了解。

在热塑性塑料工业发展的初期，强调的是制造制品的方式，而象选材、产品尺寸的细节等因素，几乎总是套用类似的塑料产品与设计问题先前的经验。对于许多项目来说，这种设计方法在今天还是合宜的，设计者利用了积累起来的丰富经验，这里终究不需要对什么都懂得。但是由于工厂投资和产品成本方面的经济压力日益增加，要求有能进行核算的设计方法。要求设计“一次成功”的压力日益增加，以便缩短开发时间，特别是在那些必须承受相当载荷，以及要求用材量最小，同时又具有满意性能的应用中。

在这里，详细讨论设计制品的方法是不合宜的。但可以对塑料工业中的技术现状作一大体的评述，以便能对将在本书正文中讨论的塑料的详细性能和有关的设计程序有一个概貌性的了解。

1.2 塑料工艺学：早期的历史和进展

1.2.1 改性

塑料工业发展初期的特征是，最初开发的几种塑料都与天然产物密切相关，商业上的开发大大落后于化学上的发现，以及加工机械套用为其它材料设计的现成设备。

最初的热塑性塑料硝酸纤维素是一种坚硬如角质的材料，它是由木质纤维、纸或破布与硝酸一起蒸煮而制得的。它的第一个制品于1862年问世，这种材料加入增塑剂即是“赛璐珞”，其主要缺点是非常易燃。约莫过了半个多世纪，不燃的醋酸纤维素才进入批量生产。

早在十九世纪以前意大利就知道了制造绝缘套管的挤塑工艺。作为一种断续的操作，它在1872年已用来生产赛璐珞

长棒、棍或板材。注塑（基于金属的压力浇铸）的雏形也在1878年就采用了。但是在长达半个世纪的时间里，这两种工艺一直没有明显的改进。

1.2.2 热固性塑料

对工程师说来，真正有兴趣的最早的热固性塑料是酚醛树脂 (PF)。它在1907年以“Bakelite”的商品名出现于市场。PF由压模法成形，它的用途开始只限于电气工业中制造象开关板、接线板、保险丝盒、插头和插座等物品。与黑色不透明的PF不同，二十年代后期出现的基于尿素-甲醛的氨基塑料(UF)和三十年代早期出现的三聚氰胺-甲醛树脂(MF)是半透明的，有多种颜色。但是这些材料已超出了本书范围。

1.2.3 热塑性塑料的合成和发展

现代热塑性塑料工业是从1920年开始的。那时候第一个专门为成批生产热塑性塑料制品的加工机械设计出来了，预示着从化学原料而不是从天然产物合成的材料进入了批量生产。

第一个为热塑性塑料设计的商用注射机是使用压缩空气驱动柱塞的。三十年代早期开始使用预塑化装置（即塑料在进入注射机料筒前被预先熔融）。到了三十年代末，使用了液压驱动的柱塞，注射量已超过一千克。那时候，小容量的机械也已经能够完全自动化操作了。在三十年代中期，专为热塑性塑料设计的原始挤塑机进入了市场。

PVC到二十年代末期就批量生产了。增塑的PVC早在1932年就代替了橡胶用作电缆绝缘材料。1937年已制得未增塑的PVC，具有刚硬、坚韧和良好的耐化学试剂性，在化工厂中得到了应用。

三十年代,另外三种重要的热塑性塑料开始商业生产,它们是聚甲基丙烯酸甲酯(丙烯酸类塑料)、聚苯乙烯和低密度聚乙烯,前两个具有良好的透光性。丙烯酸类塑料首先以透明、刚硬的浇铸板材的形式出现于世。它容易成形,比玻璃韧性好,又安全,因此它迅速地取代了飞机座舱盖中间夹有硝酸纤维素的玻璃。丙烯酸类模塑粉也是在三十年代中期制得的,不过产量并不大。虽然聚苯乙烯便宜、刚硬、透明且极易加工,但由于它非常脆,开始时甚至认为是没有希望的。后来经过改性才使它成为一种重要的材料。第一个聚乙烯工厂是在1939年投入生产的,这种又韧又有弹性的材料立即用作雷达中高频低压电缆的绝缘体,后来它的低损耗特性在高性能的横渡大西洋海底电缆中得到了应用。

四十年代引入的重要材料是尼龙、ABS和PTFE(聚四氟乙烯),由于尼龙的高强度、刚性和耐磨性,用于制造注射成形齿轮和其它零部件代替轻型机械中高质量的金属部件。韧性的ABS塑料是在四十年代末期开始应用的。一种增韧的、因而“耐冲击”性大大改善的聚苯乙烯是在五十年代初期开始应用的。这些材料的发展在很大程度上应归功于通用橡胶丁苯胶的早期合成,而发展合成橡胶的目的是寻求比增塑的PVC(它原来用作天然橡胶代用品)弹性更好的材料。PTFE是四十年代末开始商品化生产的。它很柔软,化学上极不活泼,是优良的电绝缘体,具有极好的不粘性,且能长期经受 -250°C 到 $+250^{\circ}\text{C}$ 范围的温度。

1.3 材料的现代范畴和可能的发展

1.3.1 生产规模

在热塑性塑料工业最初的二十年里,原料主要来源于煤

和农副产品。但是，1950 年现代石油化学工业诞生了。它很快以具有吸引力的价格大批量地生产出了现代塑料工业的基本原料。这是造成工业增长率惊人增加的两个因素之一。另一个因素是几乎在相同的时间里，对塑料分子结构和性能之间的关系的了解越来越清楚了。对新近提出的分子结构潜在重要性的确认导致了迅速的商业化。

目前，把热塑性塑料区分为低价格高吨位和高价格低吨位的两大类是有用的，前者有 PVC、聚乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯，有时也称为商品塑料；后者有丙烯酸类塑料、ABS、PTFE、尼龙、聚碳酸酯、聚缩醛、PPO（聚苯醚）、聚砜和热塑性聚酯，也称为特种材料。除了丙烯酸类塑料、ABS 外，发展特种材料是为了提供更高的模量或更高的工作温度范围，或者是同时提高两者。同时这些材料兼有许多商品塑料的综合性性能。这些特性通常是以高成本为代价来得到的，成本高的原因不仅仅是由于生产规模太小。这样一些材料叫做“工程塑料”，但是这个术语有它的局限性，因为它暗示只有这些特殊的材料才是在工程中有用的，但正如 1.1.2 节已讲述的，这种说法是不确切的。

1.3.2 高吨位的材料

现在，英国使用的 PVC 超过任何其它的塑料。1971 年 PVC 产量超过 350,000 吨。由 PVC 和各种添加剂，其中包括增塑剂，可以混合成多种牌号的原料。它们具有相当宽广的性能范围和适合于注塑、挤塑、压模和压延的需要。由于它成本低和具有各个品级，PVC 是所有塑料中最通用的。未增塑的 PVC（它具有自熄性）的应用从屋面材料和防破玻璃到管道设备，而电缆绝缘层和鞋底则是更为柔软的增塑 PVC 应用的例子。

1971 年英国使用了 290,000 吨低密度聚乙烯，其中大多数在不同程度上利用了这种材料的韧性、柔软性和耐化学性。50% 以上的聚乙烯挤出成薄膜，15% 是注塑，和约 10% 是吹塑成瓶子和容器。此外，低密度聚乙烯也用在如电气应用，挤出管道或回转熔塑成大型容器和家具等方面。

1971 年英国使用的聚苯乙烯塑料超过 150,000 吨，它有三种基本的类型：通用聚苯乙烯 (GP) (相当脆性的材料)、增韧聚苯乙烯和发泡聚苯乙烯。通用聚苯乙烯用于冰箱的衬里、乳制品容器和家庭电器用具的壳盖；发泡聚苯乙烯则用于防护性包装，或用作隔热介质。

聚丙烯是 1959 年才问世的，它集强度、耐疲劳性、刚性、优良的电绝缘性和耐温、耐化学性于一体，且价格低廉，使得英国的聚丙烯连续 12 年，以每年几乎 100,000 吨的非凡速度增长着。聚丙烯挤出管材和板材广泛用于化工厂，约占市场 50% 左右的注塑制品，包括堆砌式容器和椅子框架，和大量的模压制品用于汽车上。把聚丙烯用作细绳、纤维、裂膜纤维、地毯衬垫和面软绒最近已发展到占聚丙烯总用途的 30%，且还将有所增加。

1954 年出现的高密度聚乙烯比低密度聚乙烯强度更高，它的某些性能已可以与聚丙烯相比。在这以后的 18 年里英国年度销售已增加到 60,000 吨。约有一半是用于吹塑容器上，从小的瓶子到大型的储罐，约 30% 用作注塑器皿，象垃圾箱和瓶装板条箱、板料和大口径的管子也由高密度聚乙烯挤塑制成，最近另一个迅速增长的应用领域是用高密度聚乙烯来代替薄纸和包装纸。

1.3.3 特种材料

在这里我们不能作全面深入的论述而只能作一个粗略的

描述,着重于一些重要的商品材料。

在历史上,丙烯酸类塑料是最早的特种热塑性塑料之一,接下来有尼龙,ABS 和 PTFE,它们都是在四十年代末开始商品化生产的,从那时候起,丙烯酸类塑料板材在发光信号和照明装置中几乎完全替代了玻璃,现在丙烯酸类模塑粉是车辆尾灯灯罩的合适材料。

尼龙有良好的刚性、强度、韧性和耐磨性,但尼龙吸湿性大,从而影响了它们的尺寸稳定性和刚性。用玻璃纤维对尼龙进行增强已广泛采用,它增加了刚性和强度,扩大了工作温度范围和改善了尺寸稳定性。尼龙通常是用注塑成形的,典型的应用包括齿轮、刷子、凸轮、轴承以及电动工具和家用设备的外壳等。

ABS 的刚性介于聚丙烯和丙烯酸类塑料之间,具有良好的冲击强度和耐磨性,但户外耐候性只是中等的。用它作消费耐用物品的外壳、冰箱衬里、小船船身、管道和零配件以及电话听筒等。

PTFE 的基本性能在 1.2.3 节中已有所描述。这是一种价格昂贵的材料,常用在化工厂中需要优良耐化学性的地方,用作高温电器的绝缘材料,用在干润滑和白润滑的轴承中和用作炊具的不粘覆盖层。

五十年代后期和六十年代,一批不同的塑料进入了商品生产,它们是专门设计以使其具有高模量、高强度和往往要(虽然不是经常)高的使用温度的。其中最值得一提的材料是聚碳酸酯(1958)、聚缩醛(1959 和 1961)、PPO(1964 和 1966)、聚砒(1966 和 1972)和热塑性聚酯(1966)。括号内如有两个年号,则第二个年号是指它们重要的改良型塑料出现的年份。

聚碳酸酯具有优良的冲击强度,且是透明的,它的这些特

性在防破玻璃和照明设备中得到了应用。聚碳酸酯广泛地用于制造机器外壳，它的薄膜有时用作高性能电容器的介电材料。

聚缩醛优良的回弹性用于轻载荷弹簧，它的低摩擦系数在齿轮和轴承中得到了应用。聚缩醛在汽车和管道装置方面也得到了应用，它们通常都是注塑成形的。

PPO 是韧性的，具有良好的电绝缘性。PPO 注塑制品的应用包括热水装置、洗衣机部件和办公用机械外壳。它的薄膜用作电缆绝缘和电容器的介电材料。PPO 与聚苯乙烯的共混物用途就更广泛了。聚苯乙烯以较低的代价改善了 PPO 的加工性能并扩大了它的性能范围。

聚砒用在高温下需要有尺寸稳定性和化学稳定性的地方，或必须避免烟尘的危险的地方，或者两者都需要。它们也用在电气和电子设备和飞机导管等方面。

热塑性聚酯是坚硬的，具有良好的耐磨性，可以注射成轴衬、轴承、齿轮和电气设备外壳。五十年代初期出现的热塑性聚酯薄膜广泛用于电气、包装、装饰和照相以及绘图室里。

1.3.4 材料可能的发展

完全新型材料的问世已不多见了。但是对已有材料的改性工作却一直在进行着，这常常十分有效地在性能、加工技术和应用诸方面开辟新的可能性。改性可以包括化学结构的改变、材料的共混来产生“合金”、粒子大小及其分布的改变等。这些改性使得材料能更有效地从它们的原料来制得。同样，改性也导致了已有材料新品级的产生，它们更易加工或能更迅速地加工成最终制品，或者两者兼有之。

在设计承载轴承结构方面重要的改性，包括在塑料基体中加入诸如玻璃纤维、石棉和滑石粉等添加剂。与没有填充