

• 高等学校教材 •

聚合物成型加工基础

杨鸣波 主编



化学工业出版社

高等学校教材

聚合物成型加工基础

杨鸣波 主 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从高分子物理和高分子化学原理入手,对高分子材料成型加工工艺和原理进行阐述,论述了高分子材料的各种形态结构和相态在成型过程中的演变及对聚合物制品性能的影响,并对现在生产实践中存在的成型加工工艺过程作了介绍,使读者能够更多地从原理和基本科学问题上认识理解加工过程。本书是高分子材料与工程、高分子材料加工工程、塑料机械与模具、橡胶工程专业的教材,也可作为材料工程、轻化工工程、化学工程以及应用化学等专业的教材或参考书,同时也可作为相关工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物成型加工基础/杨鸣波主编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-05632-0

I. 聚… II. 杨… III. 高聚物-成型-加工 IV. TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 077935 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 林 丹

责任校对: 郑 捷

装帧设计: 周 遥

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 391 千字 2009 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

聚合物材料是材料领域发展最为迅猛的品种，已经成为各国高技术规划中不可或缺的内容。目前全世界高分子材料年产量已达到3亿吨，而且几乎所有高分子材料都必须经过加工才能成为有用的产品，因此加工的重要性日益凸现，有关技术人员的需求越来越多，而且要求也越来越高。

随着高分子科学和高分子工程的发展，聚合物材料加工不再是简单制品的成型，而是材料结构和性能确定的关键环节。对材料加工人才培养的理念也由此发生转变，工程技术人员不仅仅需要知道各种加工方法和技术，而且更重要的是要理解加工过程的本质，认识每一个环节在材料结构演变和性能确定中的作用，以及控制方法，从而达到不仅能够生产制造，而且能够调控，直至创新的境界。这也是本教材希望达到的目的。

本书在编撰上力图结合基本科学原理和具体加工方法来构筑体系，使读者能够更多地从原理和基本科学问题上认识理解加工过程。在内容上既非强调具体的加工方法和技术，也非完全讨论基本阶段而使用过多的数理推导，而是针对国内读者的情况和基础把两者有机地结合起来，使读者既能学习各种加工方法，也能理解其间的本质科学问题，在掌握技术方法的同时，也能在高分子材料加工工程领域的提升和革新中有所作为。

本书第1章由杨鸣波编写，第2、第3章由刘军、刘正英编写，第4章由付晓蓉、尹波编写，第5章由杨其、付晓蓉编写，第6章由蔡绪福编写，第7章由尹波、杨鸣波、杨伟、刘军编写，第8章由杨伟编写，第9章由任显诚、蔡绪福编写。全书由杨鸣波修改定稿。

由于时间仓促，加之著者知识水平所限，书中的错误和不足在所难免，敬请读者批评指正。

作者
2009年5月

目 录

第 1 章 聚合物成型加工概论	1	第 4 章 传热	42
1.1 聚合物材料发展过程与现状	1	4.1 传热基本问题和原理	42
1.2 聚合物材料成型加工方法概述	4	4.1.1 传热原理	42
1.3 聚合物材料成型加工方法分析	8	4.1.2 聚合物的热稳定性	42
习题与思考题	9	4.1.3 聚合物的热物理性能参数	43
第 2 章 聚合物的结构与性能	10	4.1.4 选择适宜的速度	43
2.1 概述	10	4.1.5 压实体的性质	43
2.2 聚合物的结构	10	4.2 传热机理	44
2.2.1 聚合物的结构特点	10	4.2.1 对流传热	44
2.2.2 聚合物的聚集态结构	11	4.2.2 热传导	45
2.3 聚合物的结晶态结构与性能	11	4.2.3 压缩能量	45
2.3.1 成型加工条件对结晶形态的 影响	12	4.2.4 黏性耗散	45
2.3.2 聚合物的结晶能力	14	4.2.5 塑性形变耗散	45
2.3.3 聚合物的结晶过程	14	4.2.6 耗散混合熔融	46
2.3.4 成型加工条件对结晶过程的 影响	15	4.3 熔融方法分类	46
2.3.5 结晶对制品性能的影响	17	4.3.1 无熔体移走的传导熔融	46
2.4 聚合物的取向态结构与性能	18	4.3.2 移动热源的加热和熔融	47
2.4.1 成型加工过程中的取向作用	18	4.3.3 强制熔体移走的传导熔融	49
2.4.2 成型加工过程中的流动取向	19	4.3.4 耗散混合熔融	50
2.4.3 拉伸取向	22	4.4 几何形状、边界条件和物理性质对熔 融过程的影响	51
2.5 成型加工中的化学反应	24	4.5 聚合物在注射成型中的冷却	52
2.5.1 降解	24	4.5.1 结晶性聚合物冷却阶段的温度 分布	52
2.5.2 交联	26	4.5.2 无定形聚合物冷却阶段的温度 分布	56
习题与思考题	27	4.5.3 冷却时间的计算	56
第 3 章 流动与形变	28	习题与思考题	58
3.1 聚合物的流变性质	28	第 5 章 混合与配制	59
3.1.1 聚合物熔体的流变行为——非牛顿 流动	28	5.1 混合的原理与方法	59
3.1.2 影响聚物流变行为的主要 因素	33	5.1.1 界面及界面张力	59
3.2 聚合物流体流动过程的弹性行为	36	5.1.2 浸润及润湿	60
3.2.1 末端效应	36	5.1.3 固体的表面吸附作用	60
3.2.2 不稳定流动和熔体破碎现象	38	5.1.4 扩散及扩散系数	61
3.2.3 影响聚合物熔体弹性的因素	40	5.1.5 混合的原理与方法	62
习题与思考题	40	5.2 混合的分类与评价	62
		5.2.1 混合的分类	62
		5.2.2 混合的评价	65
		5.3 混合技术与设备	68

5.3.1	转鼓式混合机	68	6.4	挤出成型的工艺过程及影响因素	110
5.3.2	螺带式混合机	69	6.4.1	挤出成型的工艺过程	110
5.3.3	捏合机	69	6.4.2	口模成型制品的不均匀性及影响因素	112
5.3.4	高速混合机	70	6.5	几种塑料制品的挤出成型	114
5.3.5	密炼机	70	6.5.1	片材和平膜的挤出成型	114
5.3.6	双辊混炼机	71	6.5.2	管材的成型	117
5.3.7	挤出机	71	6.5.3	型材挤出	120
5.4	常用塑料材料品种及性能	71	6.5.4	单丝的挤出成型	121
5.4.1	聚乙烯	72	6.5.5	线缆包覆	124
5.4.2	聚丙烯	72		习题与思考题	126
5.4.3	聚氯乙烯	73			
5.4.4	聚苯乙烯	73			
5.4.5	ABS树脂	74	第7章 模塑与铸塑		127
5.4.6	聚碳酸酯(双酚A型)	74	7.1	注射成型	127
5.4.7	聚酰胺	74	7.1.1	概述	127
5.4.8	聚四氟乙烯	75	7.1.2	注射成型设备	128
5.5	常用加工助剂品种及性能	75	7.1.3	注射成型过程分析	133
5.5.1	稳定剂	75	7.1.4	其它注射成型方法	143
5.5.2	增塑剂	77	7.2	压制成型	159
5.5.3	填充剂	78	7.2.1	概述	159
5.5.4	着色剂	79	7.2.2	压制成型原理与过程	159
5.5.5	润滑剂	80	7.2.3	原料准备	162
5.5.6	抗静电剂	80	7.2.4	成型设备	165
5.5.7	阻燃剂	81	7.2.5	工艺控制	167
5.5.8	驱避剂	81	7.2.6	层压成型	169
5.5.9	防雾剂	82	7.3	铸塑成型方法	172
5.6	原料的配制	82	7.3.1	静态浇铸	172
5.6.1	原料配制的重要性	82	7.3.2	嵌铸	176
5.6.2	原料配制的方法	82	7.3.3	离心浇铸	178
	习题与思考题	84		习题与思考题	180
第6章 口模成型		85	第8章 模面成型		181
6.1	概述	85	8.1	压延成型	181
6.1.1	挤出成型工程和理论的发展历史	85	8.1.1	概述	181
6.1.2	挤出成型的分类和特点	86	8.1.2	压延成型原理及流动分析	181
6.1.3	挤出成型在聚合物工程中的重要地位	87	8.1.3	成型设备	186
6.2	螺杆挤出机的基本结构	87	8.1.4	典型的压延成型工艺过程	189
6.2.1	单螺杆挤出机的基本结构	88	8.1.5	影响压延质量的因素	190
6.2.2	双螺杆挤出机	98	8.1.6	压延法人造革的生产工艺	194
6.3	挤出成型原理	99	8.2	涂覆成型	195
6.3.1	挤出成型过程概述	99	8.2.1	涂覆成型概述	195
6.3.2	固体输送理论	101	8.2.2	涂覆成型原理与方法	195
6.3.3	熔化理论	104	8.3	其它模面成型方法	205
6.3.4	熔体输送理论	107	8.3.1	流延铸塑	205
			8.3.2	搪塑	206
			8.3.3	蘸浸成型	208

8.3.4 滚塑	208	9.4 挤出吹塑薄膜成型	227
习题与思考题	209	9.4.1 管坯挤出	228
第9章 二次成型	210	9.4.2 机头和口模	228
9.1 二次成型的黏弹性原理	210	9.4.3 吹胀与牵引	229
9.2 中空吹塑成型	212	9.4.4 薄膜的冷却	229
9.2.1 中空吹塑成型的分类及工艺 过程	212	9.4.5 薄膜的卷绕	230
9.2.2 中空吹塑成型工艺过程的影响 因素	215	9.5 拉幅薄膜的成型	230
9.3 热成型	218	9.5.1 平挤逐次双向拉伸薄膜的 成型	230
9.3.1 热成型概述	218	9.5.2 管膜双向拉伸薄膜的成型	231
9.3.2 热成型方法	218	习题与思考题	231
		参考文献	233

第 1 章 聚合物成型加工概论

1.1 聚合物材料发展过程与现状

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，以及科学与工业技术发展的基础，是人类社会进步的里程碑。新材料的出现，能为社会文明带来巨大的变化，给新技术的发展带来划时代的突破。材料已成为当代科学技术的三大支柱之一。作为四大材料之一的聚合物材料具有许多优良性能，适合现代化生产，经济效益显著，且不受地域、气候的限制，因而聚合物材料工业取得了突飞猛进的发展。如今聚合物材料已经不再是传统材料的代用品，而是与金属、水泥、木材并驾齐驱，在国民经济和国防建设中的扮演着重要的作用。

人类直接利用天然聚合物材料，可以追溯到远古时期。当时，人们利用纤维素造纸，利用蛋白质练丝和鞣革，利用生漆作涂料和利用动物胶制作墨的黏合剂等都是最早利用聚合物材料最好的例证。1838 年 A. Parker 制备出了第一种人造塑料——硝酸纤维素，并在 1862 年伦敦的国际展览会上展出，这是人类开始使用天然聚合物材料的标志。但是，人类开发使用人工合成聚合物材料则是 20 世纪才开始的，酚醛树脂是人类真正从小分子出发合成出的高分子化材料（1907 年），也是人类最早使用的合成聚合物。1920 年德国人 Staudinger 在论聚合中提出了“长链大分子”概念，指出一些含有某些官能团的有机物可以通过官能团间的反应而形成聚合物。对 19 世纪的大多数研究学者而言，分子量超过 10000g/mol 的物质似乎是难以置信的，他们认为这类物质应该是由小分子稳定悬浮液构成的胶体系统。Staudinger 否定了这些物质是有机胶体的观点，假定那些高分子量的物质就是聚合物，是由单体（或结构单元）通过共价键彼此连接形成的真实大分子。最终这种解释得到了合理的实验证实，为聚合物材料的工业化生产提供了有力的指导，从而使得聚合物的种类迅猛地增长（见表 1-1）。

表 1-1 聚合物材料与工程发展历史

年 份	事 件
约 1800	人类发现并通过简单改性使用天然聚合物材料(如羊毛、皮革、亚麻、生漆、橡胶等)
1839	Charles Goodyear 发现橡胶硫化方法
1868	John Wesley Hyatt 发现赛璐珞,因为是一种通过天然聚合物改性,并可模塑成为新的形状的材料,所以这是公认的人类开发的第一种塑料
1877	Fredrich Kekule 提出聚合物链模型
1893	Emil Fischer 和 Hermann Lauchs 提出纤维素的链结构,然后合成出纤维素分子,确认了所提出的分子结构
1909	Leo Baekeland 宣布发现了人类真正完全通过合成得到的第一个聚合物——酚醛树脂
1924	Herman Staudinger 提出了合成聚合物的链结构
1925~1940	通过加成聚合方法获得的几种聚合物问世(如 PVC、PMMA、PS、PE、PVAc、PAN、SAN)
1934	Wallace Carothers 发明缩聚方法并合成出尼龙

年 份	事 件
1940~1950	通过缩聚方法获得的几种聚合物问世(如 PET、不饱和聚酯等)
1950~1955	K Ziegler 和 G Natta 发明低压催化剂
1955~1970	通过各种聚合方法获得的聚合物面世(如 PC、有机硅、PPO、环氧树脂、聚氨酯、聚甲醛等)
1955~1970	采用合成树脂和刚强纤维如玻璃纤维、碳纤维、尼龙纤维开发出复合材料
1970~1990	塑料制品新的加工方法得到迅猛发展,许多原本使用木材和金属材料的场合被低成本、高性能的塑料所替代
1990~2005	具有开发精巧复杂分子结构的技术,人们能够得到具有高耐热性、低燃烧性、光敏感性、导电性、生物降解性和生物相容性的聚合物材料
1990~2005	开发出几种能够明显提高很多树脂性能的催化剂,从而可以扩展塑料的适应性

20 世纪 50 年代,德国的 Ziegler 和意大利的 Natta 发明低压催化剂,从而使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1953 年)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1955 年)成为现实。此后,新的高效催化剂的问世,使聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格更便宜。顺丁橡胶(1959 年)、异戊橡胶(1959 年)和乙丙橡胶(1960 年)等弹性体获大规模发展,同时聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1957 年)、聚酰亚胺(1962 年)、聚砜(1965 年)、聚苯硫醚(1968 年)等工程塑料相继问世,各种新的高强度、耐高温聚合物材料层出不穷。从这一时期开始,聚合物材料全面走向了繁荣。

聚合物材料工业的发展极大地促进了高分子科学的发展。美国化学家 Flory 从 20 世纪 40 年代至 70 年代在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子链的构象统计等方面作出了一系列杰出的贡献,进一步完善了高分子学说。此后,法国的 de Gennes 创造性地把凝聚态物理学的新概念,如软物质、标度律、复杂流体、分形、魔梯、图样动力学、临界动力学等应用到高分子科学的研究中,更加丰富了高分子学说,加深了人们对高分子本质问题的理解,同时也促进了高分子科学与工程的研究。2000 年日本的 Hideki Shirakawa、美国的 Alan J. Heeger 和 Alan G. MacDiarmid 发现了导电高分子材料,他们的工作改变了聚合物材料都是绝缘体的观点,扩展了高分子研究的思路,引领出聚合物材料新的研究领域。

现在,聚合物材料已经渗透到人们日常生活、国民经济与国防建设的每一个地方,聚合物材料在交通运输工具、家用电器、电子电器、办公用品等领域的用量越来越多,在信息产业中如果没有感光聚合物材料用于集成电路的制造,就不可能有今天的计算机技术。今天,每一个人时时刻刻都在与聚合物材料亲密接触,即使是一个家庭妇女在厨房里也完全被聚合物材料所包围。

在聚合物材料中用量最大的是塑料、橡胶和纤维。塑料具有品种多、生产易、成本低、加工快、比强度高、性能好等特点,目前已经合成出能够适应不同领域需要的多个品种(见图 1-1),并可以部分替代金属、木材、陶瓷等材料而被广泛使用,或与这些材料复合使用来满足更苛刻更复杂的应用要求。2007 年世界高分子材料的年总产量已超过 3 亿吨,其体积已远超过金属材料。聚合物材料产量中的 2/3 以上由塑料构成,2008 年约为 2.4 亿吨。中国合成树脂产量约 2600 万吨,在世界排名第二;塑料制品产量已近 3000 万吨,名列世界第一。中国已名副其实地成为世界聚合物材料合成、加工和消费大国,并正向着聚合物材料与工程的强国而进发。

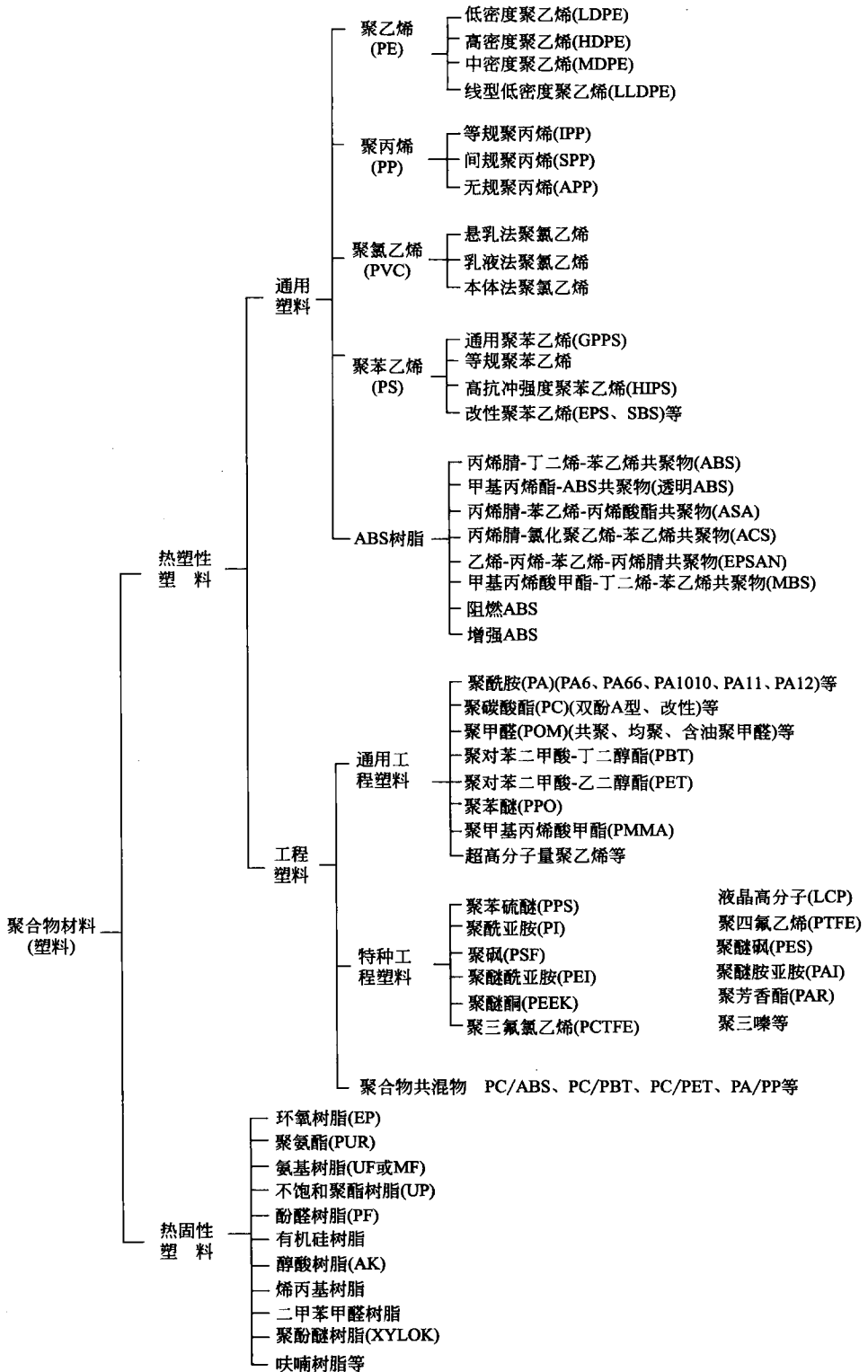


图 1-1 目前广泛使用的聚合物材料 (塑料) 及其分类

1.2 聚合物材料成型加工方法概述

广义而言,几乎所有的聚合物材料都必须经过成型加工才能成为有用的制品,或具有特定的性能、满足特殊需要而被使用,所以聚合物材料成型加工在分子科学领域与高分子化学、高分子物理在基础科学研究方面具有同样重要的意义,在聚合物材料工业与聚合工程具有同样重要的地位和作用。最初的聚合物材料成型加工,由于对高分子本质认识十分有限,基本上都是借用或移植橡胶加工方法和金属加工方法。至今,很多聚合物材料成型加工技术和方法都有这些成型方法的痕迹,不同的是随着高分子科学研究的深入,以及人们对聚合物材料基本行为认识的提高,所有这些方法都根据聚合物材料的特点进行了革新和改造,使之更适合其成型加工的需要。

热塑性塑料和热固性塑料的许多成型加工方法在基本原理和方法上都是一样的,但设备结构和工艺控制上两者有所不同;复合材料成型加工方法涉及两种或两种以上材料的复合,其成型加工方法上与前者完全不同;生物医用塑料、生物可降解塑料、功能聚合物材料由于各自特点和要求不同,成型加工方法可能在名称和原理上与热塑性塑料相同,但是具体的设备和工艺可能完全不一样,要求可能更高;微尺度、纳尺度加工方法和仿生加工方法是最新发展成型加工方法,已经成为关注和研究的热点(图1-2)。

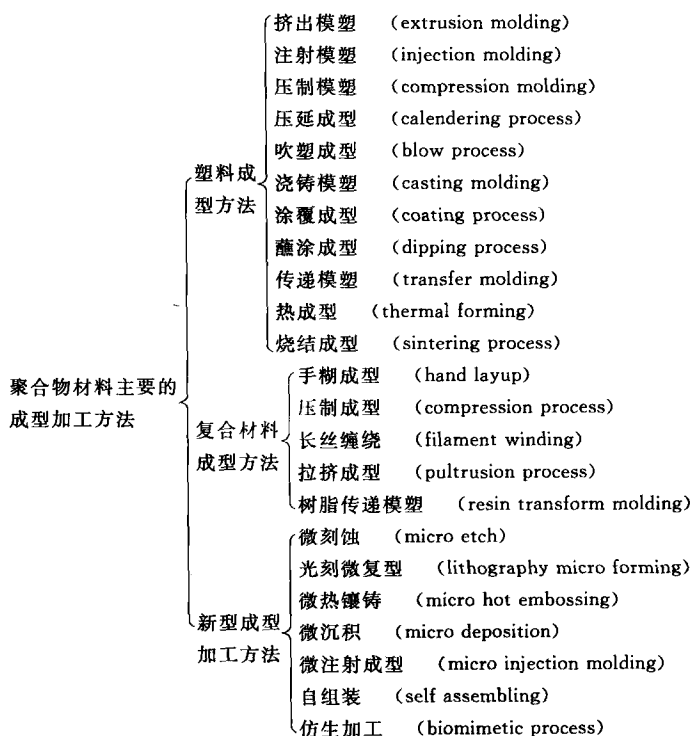


图 1-2 聚合物材料常用的成型加工方法

挤出成型是所用成型方法中使用最多的方法,几乎所有合成树脂都必须经过一次挤出后才能成为商品树脂进入流通。在所有成型方法中,挤出成型是最为灵活多变的方法,目前许多广泛使用的制品都是在配以辅助机械后用挤出方法成型的(图1-3)。挤出成型最初是从橡胶加工借鉴到塑料成型加工中的,所以早期的挤出机螺杆长径比都很小(L/D

大约为8)，很难满足塑料高的塑化混合要求。随着对聚合物材料本质认识提高，对挤出机进行了适应塑料成型加工的改进，最典型的变化就是长径比不断提高。现在单螺杆挤出机螺杆的长径比已经超过30，但是由于机械制造和可靠性等原因，进一步提高螺杆长径比来提高挤出机的塑化效果和生产效率已经不现实。此后，发明了二级式挤出机，即在第一级实现塑料材料的输送和熔融，然后送到第二级中进行均化，挤出机两级的长径比都达到30或更大，从而较大幅度提高了挤出机的混合均化效果和生产能力，满足了塑料片材、双轴拉伸薄膜高生产效率的要求，以及发泡片材需要发泡剂在熔体中充分均匀分散混合的要求。

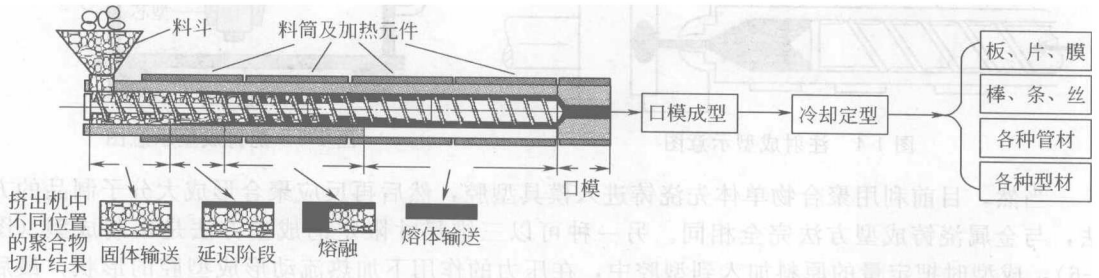


图 1-3 挤出机和挤出成型制品

与之同时，关于挤出机发展形成一个新的思路，即在单螺杆挤出机进一步提升能力很困难的时候，要提高挤出效果理想的方法是增加螺杆数量，因此双螺杆挤出机应运而生，并得到不断改进和发展。双螺杆挤出机克服了单螺杆挤出机的一些不足，较大程度上提高了生产能力，而且对塑化、分散、混合都有不同程度改善。在对聚合物材料基本物理化学行为认识不断深入的基础上，双螺杆挤出机的各种结构设计逐渐优化，各种螺纹元件更适合塑料材料的加工，并为使用者提供了更为灵活的螺纹元件组合空间，满足了不同材料成型加工的不同需求以及包括化学反应在内的复杂加工的要求。增加螺杆数量给塑料挤出成型带来了显而易见的实惠，工程技术人员自然而然会考虑再增加螺杆数量的挤出机设计，三螺杆、四螺杆、五螺杆、六螺杆、行星螺杆的挤出机设计蓝图纷纷问世，力图进一步提升螺杆挤出机的能力以及功能。但是，由于螺杆数量的增加大幅度增加了机械制造的难度，而且螺杆越多其安全稳定性能越差，也为工业生产带来很多不确定因素。所以，到目前为止除三螺杆和四螺杆挤出机有限使用，以及行星螺杆在压延生产线等场合使用外，其它设计还基本停留在图纸上或实验室研究上，短时间很难投入工业应用。

螺杆挤出机设计的变化和进展，活跃了开发新型塑料加工方法的思想，产生了许多颇有新意的设计，如齿轮挤出机、齿盘挤出机、无螺杆挤出机、磨盘挤出机、动态挤出机等，虽然这些设计和研究要实现工业化还有一定距离，但是其奇异的构想无疑对后来者是非常有益的启发，促进聚合物材料成型加工技术和方法的发展和创新。

注射成型是仅次于挤出成型而被广泛使用的成型加工方法（图 1-4）。在形式上，注射成型和挤出成型容易被认为相近似，但实际上二者有其本质的区别。挤出成型产品是二维尺寸限定的，而注射成型产品是三维尺寸限定的；挤出操作是连续稳定的过程，而注射是周期非稳定的过程。注射成型条件要比挤出成型更为苛刻，因此制品结构和性能受其成型过程的影响更大。注射成型锥形通常认为是源于金属材料加工中的浇铸成型（图 1-5），但由于塑料熔体的黏度很高不易流动，而且由于热导率很低加热成为可以流动的熔体也不容易，所以必须不断把熔融塑料移除，不断混合，并利用黏性发热使其完全

熔融均化，最后借助压力的作用把塑料熔体注入到模具型腔中成型，从而形成了目前的注射成型方法。

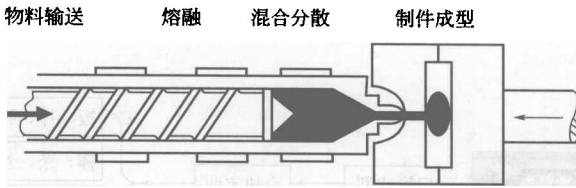


图 1-4 注射成型示意图

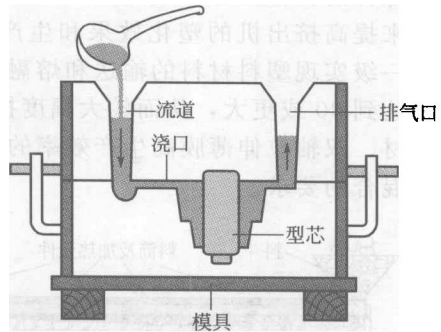


图 1-5 浇铸成型示意图

当然，目前利用聚合物单体先浇铸进入模具型腔，然后再反应聚合成大分子制品的方法，与金属浇铸成型方法完全相同。另一种可以三维尺寸限定的成型方法是压制成型（图 1-6），成型时把定量的原料加入到型腔中，在压力的作用下加热流动形成型腔的形状，最后冷却定形开模顶出制件。这种方法最初也应用于橡胶的压制成型，后来扩展到塑料以及复合材料的成型中，大体方法变化不大。此外，压制成型、传递模塑、旋转模塑等基本上也是可以三维尺寸限定的成型方法。除利用二维限定尺寸的口模和三维限定尺寸的模具成型制品外，也可以借用连续的基材表面或辊筒表面成型连续薄片或复合薄片制品。涂覆成型（图 1-7）是利用塑料熔体或塑料溶液自身的流动性或在应力作用下的流动性，在基材表面形成薄片制品的过程。压延成型（图 1-8）本质上也是在模具表面（辊筒表面）成型连续薄片制品的一种方法。所不同的是通过辊间速度差和间隙不同来成型不同厚度的片或膜，同时可以通过压延辊，以及相应的辅助成型装置制备各种复合片材（如人造革、墙纸、塑料/铝复合板等）。蘸涂成型、搪塑成型等也是模面成型方法。在成型中利用其它成型方法获得型坯或片材后，再通过不同辅助设备得到制品的成型方法，原则上属于二次成型。现在最为普遍应用的二次成型方法有中空吹塑成型、薄膜吹塑成型、热成型和双轴拉伸薄膜等。中空吹塑成型（图 1-9）方法是利用挤出成型或注射成型得到型坯（瓶坯），然后或直接进入到吹塑成型装置中成型得到不同的中空容器，或将瓶坯运送到满足不同灌装和使用要求的专业中空容器生产企业或部门成型，不同的是后者型坯必须再次加热到需要的成型温度。薄膜吹塑成型（图 1-10）利用挤出机获得圆形塑料熔体坯管后，利用吹塑口模导入的压缩空气或特定温

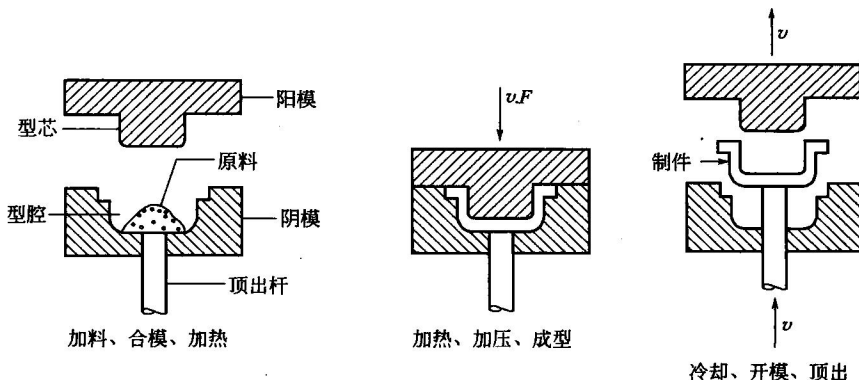


图 1-6 塑料的压制成型

度的气体，在口模与夹持辊间形成泡管，并通过泡管吹胀程度不同获得不同的径向吹胀比和夹持辊牵引速度的不同获得不同的牵伸比，从而得到不同纵横拉伸程度以及不同厚度的薄膜制品。热成型（图 1-11）则完全是利用挤出成型或压延成型片材，经过再次加热并成型为不同制品的加工方法。

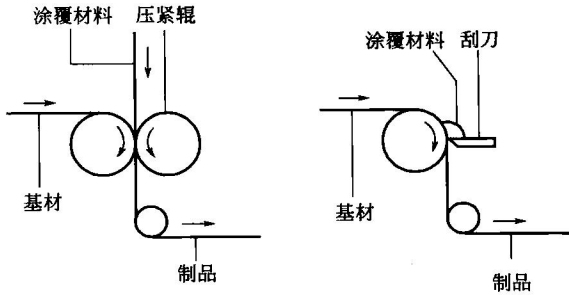


图 1-7 涂覆成型示意图

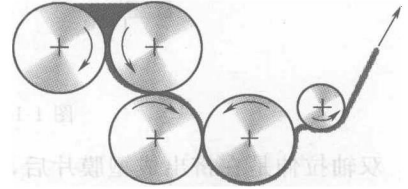


图 1-8 压延成型示意图

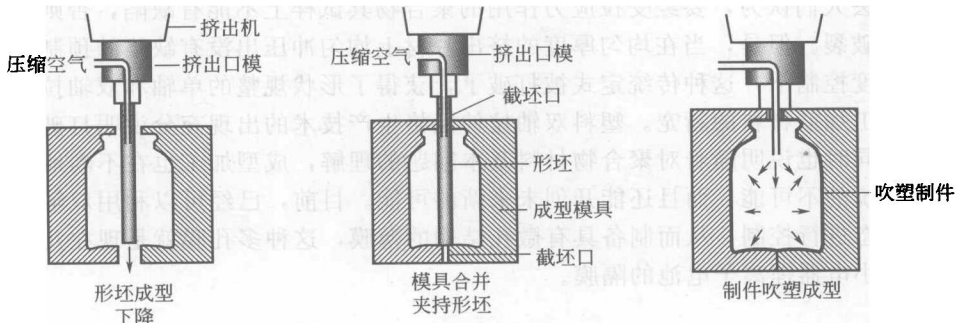


图 1-9 挤出吹塑成型示意图

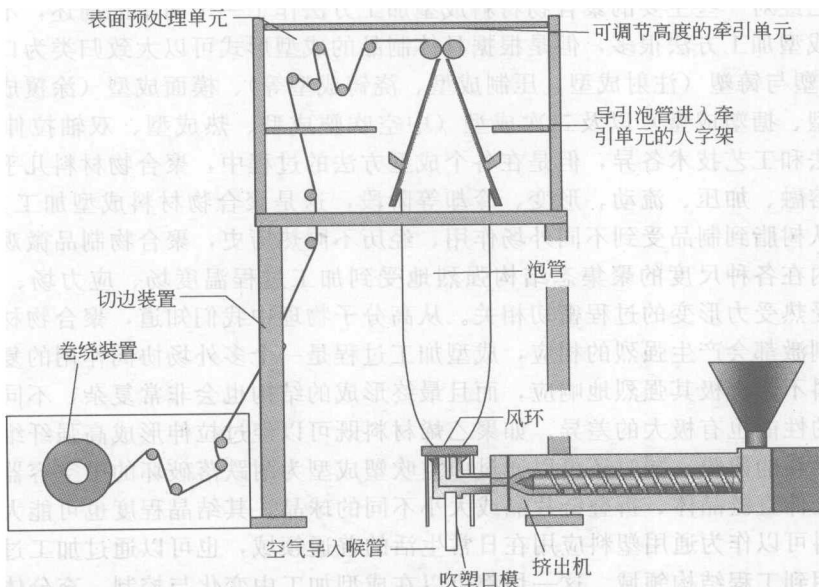


图 1-10 薄膜吹塑成型示意图

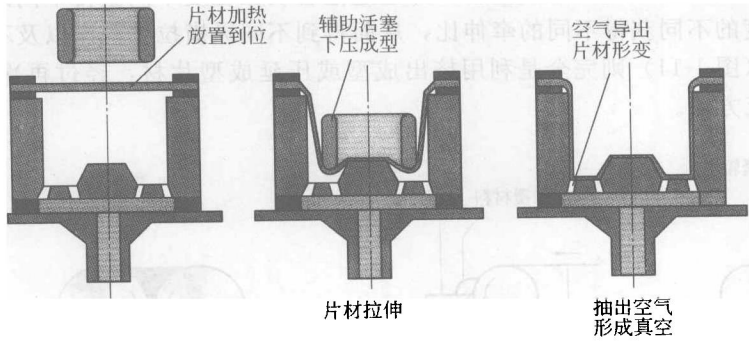


图 1-11 活塞辅助热成型方法示意图

双轴拉伸是在挤出成型膜片后，利用塑料在不同温度下的黏弹行为或分别进行纵向和横向拉伸，或同步进行纵横向拉伸高速获得高强薄膜制品的一种加工方法。双轴拉伸薄膜在包装、电工电子等领域有非常广泛的应用。双轴拉伸网格则是在双轴拉伸薄膜成型技术上的革命性突破。过去人们认为，要经受拉应力作用的聚合物其试样上不能有缺陷，否则在进行拉伸时必定出现破裂。但是，当在均匀厚度的挤出片材上均匀冲压出没有缺陷的预制孔后，在严格温度和速度控制下，这种传统定式被打破了，获得了形状规整的单轴和双轴拉伸网格制品，成为了土工加筋材料的新宠。塑料双轴拉伸网格生产技术的出现充分说明打破常规对创新的重要性，同时也说明随着对聚合物材料基本问题的理解，成型加工也在不断地进步，不但可以实现传统的不可能，而且还能开创未来新的可能。目前，已经可以利用双轴拉伸成型对塑料微观形态进行控制，从而制备具有微孔结构的薄膜，这种多孔膜就是现在几乎每一个人都在使用的小电器锂离子电池的隔膜。

1.3 聚合物材料成型加工方法分析

在上节已经对一些主要的聚合物材料成型加工方法作了一个简单的描述，不难看出尽管聚合物材料成型加工方法很多，但是根据具体制品的成型形式可以大致归类为口模成型（挤出成型）、模塑与铸塑（注射成型、压制成型、压铸成型等）、模面成型（涂覆成型、压延成型、蘸涂成型、搪塑成型）以及二次成型（中空吹塑成型、热成型、双轴拉伸成型）等大类。虽然方法和工艺技术各异，但是在各个成型方法的过程中，聚合物材料几乎都经历了输送、加热、熔融、加压、流动、形变、冷却等阶段，这是聚合物材料成型加工方法的共性。由于聚合物从树脂到制品受到不同外场作用、经历不同热历史，聚合物制品微观结构变化非常复杂，其内在各种尺度的聚集态结构强烈地受到加工过程温度场、应力场、流动场的影响，同时与受热受力形变的过程密切相关。从高分子物理中我们知道，聚合物材料对外界环境任何弱的刺激都会产生强烈的相应，成型加工过程是一个多外场协同作用的复杂过程，所以聚合物材料不但会极其强烈地响应，而且最终形成的结构也会非常复杂，不同过程得到的材料或制品的性能也有极大的差异。如聚乙烯材料既可以经过拉伸形成高强纤维，也可以通过吹塑成为柔软的薄膜，同时还可以通过中空吹塑成型为耐跌落破坏的中空容器。聚乙烯结晶结构可以是伸直链晶体、折叠链片晶或大小不同的球晶，其结晶程度也可能大不一样。又如聚丙烯材料可以作为通用塑料应用在日常生活的普通领域，也可以通过加工过程增强成为工程塑料应用到工程结构领域。这一切都可以在成型加工中变化与控制，充分体现了成型加工在聚合物材料科学与工程领域中的重要作用。

综上所述，聚合物材料成型加工过程并不是一个简单的制品加工的过程，而是材料制品内部结构确定的过程，从而也是其性能确定的过程。而且结构确定可以发生在过程的一个具体的步骤，也可以贯穿整个过程。学习聚合物成型加工理论基础与方法，不仅是认识各种加工方法和技术，或知道各种制品用何种方法制备，以及具体工艺设置、调控的依据和方法；更重要的是去理解聚合物成型加工的本质，即过程材料内部多尺度结构形成演变的特点，力图认识其变化规律，寻求到更优化的控制实现方法，从而能够更大程度挖掘聚合物材料性能的潜力，研发出更新颖、更适合聚合物材料本性的成型技术和方法，进而达到聚合物材料结构与性能设计的境界。

习题与思考题

1. 成型加工在聚合物材料工程中的重要作用？
2. 聚合物成型加工的本质是什么？
3. 分析讨论各种成型加工方法的特点与共性。

第 2 章 聚合物的结构与性能

2.1 概述

聚合物成型加工是指将聚合物材料转变为具有一定形状且能满足使用性能要求的材料或制品。

在所有的成型过程中，聚合物材料首先必须在加热和冷却及力的作用等一定条件下产生质点的相对位移及固定，形成所要求的外观形状，伴随质点位移过程，聚合物材料内部随之发生一系列的物理或化学变化，从而构成材料不同的微观形态或聚集态结构，表现出不同的宏观性能。最主要的物理及化学变化可概括为：结晶、取向、降解、交联。在这些物理及化学变化中，有些是成型者希望出现的，有些则是应极力避免的，但无论如何，它们都会对产品质量和性能产生决定性的影响。因此，深入探讨聚合物材料成型过程中发生的结晶、取向、降解和交联等物理及化学变化的特点，考察成型工艺或成型条件对各类可能的物理或化学反应的影响，并根据产品性能和使用要求对这些变化加以控制是非常必要的。

因此，有必要从成型过程中材料本体结构的物理学、化学、工艺学等出发，研究和探讨在所有的成型过程中，聚合物材料发生物理和（或）化学变化的机理和影响因素，据此才能对材料结构进行合理设计，并确定原料配方、合理的成型工艺和对设备提出合理的要求，从而成型加工出能满足不同场合需要的材料和制品。

2.2 聚合物的结构

2.2.1 聚合物的结构特点

材料的物理化学性能是分子运动的反映，结构是了解和分析分子运动的基础。而聚合物材料的结构是非常复杂的（见图 2-1），与低分子物质相比有如下几个特点。

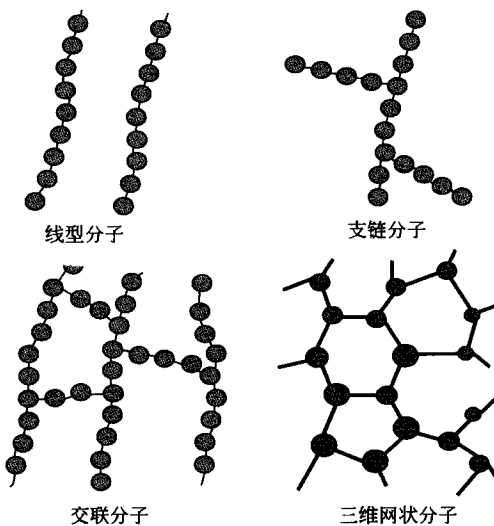


图 2-1 聚合物分子主链结构示意图

① 聚合物的一个分子是由许多的（ $10^3 \sim 10^5$ 数量级）结构单元组成的。整个聚合物是分子链长度不等的同系物的混合物。每一个结构单元相当于一个小分子，这些结构单元可以是一种，也可以是几种，它们以共价键相连接，形成线型分子、支化分子、网状分子等。每个分子中的结构单元众多，因此结构单元间的范德华相互作用力与分子内的化学键力一样，对分子的运动显得特别重要，也影响着材料的聚集态结构和物理性能。

② 一般聚合物的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。如果分子主链的化学键不能作内旋转，或分子的热运