



普通高等教育“十二五”规划教材



[高分子材料与工程专业系列教材]

高分子材料加工 工程专业实验

Experiment on Polymer

Processing Engineering

邬素华 主编 张桂霞 副主编



中国轻工业出版社 | 全国百佳图书出版单位

普通高等教育“十二五”规划教材
高分子材料与工程专业系列教材

高分子材料加工工程 专 业 实 验

邬素华 主 编
张桂霞 副主编



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料加工工程专业实验/邬素华主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2013. 7

普通高等教育“十二五”规划教材. 高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-5019-9288-1

I. ①高… II. ①邬… III. ①高分子材料—成型—工艺学—实验—高等学校—教材 IV. ①TQ316-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 110184 号

责任编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王超男 责任校对: 燕 杰 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京君升印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2013 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 11

字 数: 263 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-9288-1 定价: 25.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

110890J1X101ZBW

高分子材料与工程专业系列教材 编审委员会名单

主 任：励杭泉

副主任（按汉语拼音为序）：

方少明 冯 钠 顾 凯 李齐方 李青山 卢秀萍 彭响方
钱 欣 唐颂超 肖小亭 徐伟箭 杨 彪 姚金水 余 强

委 员（按汉语拼音为序）：

崔永岩 方少明 冯 钠 励杭泉 刘 斌 卢秀萍 彭响方
钱 欣 唐颂超 邬素华 项爱民 姚金水 余 强 曾 威
张桂霞

出版说明

本系列教材是根据国家教育改革的精神,结合“十一五”期间院校教育教育改革的实践和“十二五”期间院校高分子材料与工程专业建设规划,根据院校课程设置的需求,编写的高分子材料与工程专业系列教材,旨在培养具备材料科学与工程基础知识和高分子材料与工程专业知识,能在高分子材料的合成、改性、加工成型和应用等领域从事科学研究、技术和产品开发、工艺和设备设计、材料选用、生产及经营管理等方面工作的工程技术型人才。本系列教材架构清晰、特色鲜明、开拓创新,能够体现广大工程技术型高校高分子材料工程教育的特点和特色。

为了适应高分子材料与工程专业“十二五”期间本科教育发展的需求,中国轻工业出版社组织了相关高分子材料与工程专业院校召开了“‘高分子材料与工程’专业‘十二五’规划教材建设研讨会”,确定了“高分子材料与工程”专业的专业课教材,首批推出的是:《高分子物理》《高分子科学基础实验》《高分子材料加工工程专业实验》《高分子材料科学与工程导论》(双语)、《高分子材料成型加工》(第四版)、《高分子材料成型工程》《聚合物制备工程》《聚合流变学基础》《聚合物成型机械》《塑料模具设计》《高分子化学与物理》《塑料成型 CAE 技术》《塑料助剂及配方》《涂料与黏合剂》《材料导论》。

本系列教材具有以下几个特点:

1. 以培养高分子材料与工程专业高级工程技术型人才为目标,在经典教学内容的基础上,突出实用性,理论联系实际,适应本科教学的需求。
2. 充分反映产业发展的情况,包括新材料、新技术、新设备和新工艺,把基本知识的教学和实践相结合,能够满足工程技术型人才培养教学目标。
3. 教材的编写更注重实例的讲解,而不只是理论的推导,选用的案例也尽量体现当前企业技术要求,以便于培养学生解决实际问题的能力。
4. 为了适应现代多媒体教学的需要,主要教材都配有相关课件或多媒体教学资料,助学助教,实现了教学资源的立体化。

本系列教材是由多年从事教学的一线教师和具有丰富实践经验的工程技术人员共同编写的结晶,首批推出的十五本教材是在充分研究分析“十二五”期间我国经济社会发展和材料领域发展战略的基础上,结合院校教学特色和实践经验编写而成的,基本能够适应我国目前社会经济的迅速发展和需要,也能够适应高分子材料与工程专业人才的培养。同时,由于教材编写是一项复杂的系统工程,难度较大,也希望行业内专家学者不吝赐教,以便再版修订。

前 言

“高分子材料加工工程专业实验”是以培养应用型人才为目标的工科类专业实验，注重学生实际动手能力和工程素质的培养。

本书在介绍高分子材料性能测试及成型加工方法等专项实验的基础上，增加了综合性、设计性和创新性实验，内容由简单到复杂、由低级到高级，循序渐进。将高分子材料与工程验证性实验、综合性实验和研究创新性实验有机结合。在突出原材料的选择、制品配方设计的基础上，注重实验结果的数据处理与分析，强调工艺参数变化对产品性能的影响等。使学生掌握高分子材料的组成、结构和性能之间的关系，强化学生综合分析问题的能力和材料设计思想的训练，突出学生创新思维能力培养，强化工程设计能力培养。

本书由天津科技大学邬素华老师主编并统稿，大连工业大学的张桂霞老师任副主编。具体编写人员为：邬素华老师编写第一章、第二章第三至第四节、第三章第二节、第四章第四至第五节及附录；张桂霞老师编写第二章第五至第七节、第三章第三节和第六节、第四章第二节和第六节；郑州轻工业学院的闫春绵和张忠厚老师编写第二章第一至第二节、第三章第四节、第四章第一节和第三节；常州大学的朱梦冰和赵彩霞老师编写第三章第一节；常州大学的蒋姗老师编写第三章第五节；常州大学的蒋姗和丁永红老师编写第四章第七节和第八节。

本书在编写过程中，参考了兄弟院校的实验教材及相关的著作和文献资料。在此一并表示感谢！

由于编者水平和精力有限，书中一定存在错误和疏漏之处，恳请同行专家和读者批评指正！

编 者
2013 年 3 月

目 录

第一章 高分子加工工程实验的一般知识	1
第一节 高分子材料的特性与测试特点	1
一、高分子材料的基本性能	1
二、高分子材料的成型性能	5
三、高分子材料的可加工性	7
四、高分子材料测试特点	9
第二节 数据处理	11
一、测量误差（偏差）	11
二、近似数与有效数字	11
三、数据分析及试验曲线	12
第三节 影响测试结果的因素	12
一、原材料因素	12
二、制样因素	13
三、测试环境及条件	15
第四节 实验条件及标准实验方法	18
第五节 实验报告	19
 第二章 高分子成型基础实验	20
第一节 挤出中空吹塑	20
第二节 热固性塑料注射成型	23
第三节 热塑性塑料的注射成型	28
第四节 聚氯乙烯的混合、塑炼与模压成型	33
第五节 酚醛塑料的模压成型	37
第六节 玻璃纤维增强塑料的层压成型	43
第七节 聚乙烯泡沫塑料成型	47
 第三章 高分子性能测试实验	52
第一节 流变性能	52
一、热塑性塑料熔体流动速率及流动活化能的测定	52
二、毛细管流变仪测熔体黏度	56
三、旋转流变仪测试聚合物的流动曲线	63
第二节 力学性能	67
一、拉伸强度及断裂伸长率的测定	67

二、弯曲强度测定	71
三、压缩强度测定	73
四、冲击强度测定	75
五、硬度测定	80
第三节 热性能	83
聚合物维卡软化点和热变形温度测定	83
第四节 电性能	88
一、介电常数、介电损耗角正切测定	88
二、体积电阻率和表面电阻率测定	90
第五节 燃烧性能	95
一、氧指数测定	95
二、水平燃烧和垂直燃烧实验	97
三、烟密度测定	100
第六节 老化性能	101
一、自然老化实验	103
二、热老化实验	106
三、光老化实验	110
第四章 高分子综合及设计性实验	114
第一节 高密度聚乙烯挤出片材成型及黏结、焊接综合实验	114
第二节 挤出吹塑聚乙烯薄膜及热合综合实验	120
第三节 复合管材的配方设计与挤出成型综合实验	126
第四节 无卤阻燃聚丙烯配方设计实验	135
第五节 高抗冲聚氯乙烯(PVC)的配方设计及对加工流变性能影响的设计性实验	140
第六节 功能性高分子复合材料成型与结构分析设计性实验	148
第七节 软、硬质聚氨酯泡沫塑料的配方设计及对密度和回弹性的影响设计性实验	153
第八节 尼龙/聚乙烯共混合金的制备及性能表征设计性实验	155
附录	158
附录一 常见聚合物的密度	158
附录二 常见聚合物的玻璃化转变温度(T_g)	158
附录三 常见聚合物的熔点(t_m)	160
附录四 常见聚合物的极限氧指数(LOI)	160
附录五 常见塑料的成型收缩率	161
附录六 聚合物材料性能测试常用国家标准	162
参考文献	165

第一章 高分子加工工程实验的一般知识

第一节 高分子材料的特性与测试特点

一、高分子材料的基本性能

人们合成的或天然的高分子化合物总称为高聚物(或聚合物)。它是由一种(均聚物)或几种(共聚物)结构单元用共价键连接在一起的,多数是由规则的连续序列所构成。聚合物结构的主要特点是:分子质量大(一般相对分子质量在 $10^4 \sim 10^7$ 之间),并且分子质量具有多分散性;其次,高分子链的几何形状极其复杂,比较典型的有线形、支化、星形、梳形、梯形、网状等多种形态。

随着温度的升高,聚合物的聚集状态发生着明显的变化。对于无定型聚合物,有玻璃态、高弹态和黏流态 3 种聚集态;对结晶及部分结晶聚合物则除了上述 3 种聚集态外,还有介于熔融温度(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)之间的皮革态。

在常温上下的一定温度范围内,人们从聚集态来区分聚合物,把它分成三大基本类型:处于玻璃态的就是塑料;处于高弹态的就是橡胶;处于玻璃态但有相当量的结晶就能制成纤维。这就构成了塑料、橡胶和纤维三大合成材料的性能是由其组成和结构所决定的,不同的材料具有不同的性能。只有对材料的物性有了准确的认识和理解,才可能对其进行合理的应用。下面主要介绍高分子材料的基本性能及其主要的表征方法。

1. 力学性能

力学性能是材料最重要也是最基本的性能指标,因结构的特殊性,高分子材料在力学性能上与金属材料和无机非金属材料有着显著的不同。

(1) 高分子材料力学性能的特点

- ①低强度和较高的比强度。
- ②高弹性和低弹性模量。
- ③黏弹性。高分子材料的力学性能不仅对温度有依赖性,而且还对应力作用的时间有依赖性,表现为黏弹性行为,这种黏弹性又因所施载荷的不同分为静态黏弹性和动态黏弹性。

所谓静态黏弹性是指高分子材料在静态载荷作用下所表现出的黏弹性行为,蠕变和应力松弛即是其中的典型。蠕变是指在一定的温度和较小的恒定载荷作用下,材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象。应力松弛是在一定的温度和应变保持恒定的条件下,高分子材料内部的应力随时间延长而逐渐衰减的现象。蠕变和应力松弛都与温度有关,它们均反映了高分子材料内部分子的运动情况,因此可利用其对温度的依赖性来研究高分子材料的分子运动和转变。

高分子材料作为结构材料在实际应用时,往往受到交变应力的作用。处于高弹态的高

分子,由于分子内摩擦的存在,使其形变的速度跟不上应力变化的速度,从而产生滞后现象,滞后是典型的动态黏弹性行为。由于滞后,每一循环变化中均要消耗功,称为力学损耗,也称为内耗。

④ 高耐磨性。由于高分子材料的黏弹特性,在摩擦引起的剪切过程中需要消耗更多的能量,故高分子材料具有较高的耐磨性。内耗大的高分子材料摩擦因数也较大。

⑤ 相对分子质量依赖性。

(2) 高分子材料力学性能的特征

衡量材料力学性能的指标一般包括强度和硬度两个方面。强度是材料抵抗外力破坏的能力;硬度是衡量材料表面抵抗机械压力能力的一种指标。对于各种破坏力,则有不同的强度指标;同样,硬度也因测量方法的不同而有不同的表达方法。常见的力学性能指标包括:

① 拉伸强度。拉伸强度又称抗张强度或抗拉强度,是指在规定的实验温度、湿度和拉伸速度下,沿试样的纵轴方向施加拉伸载荷,测定试样破坏时单位面积上所承受的最大载荷。

② 弯曲强度。弯曲强度又称抗弯强度,是指在规定的实验温度、湿度和施压速度下对试样在两个支点的中点施加集中载荷,使试样变形或直至断裂过程中所承受的最大弯曲应力。

③ 压缩强度。压缩强度是指在规定的实验温度、湿度和压缩速度下,在试样上施加压缩载荷,直至试样破裂(对脆性材料而言)或产生屈服的强度(对非脆性材料而言)。

④ 冲击强度。冲击强度又称为抗冲强度,是指标准试样受高速冲击作用断裂时,单位断面面积所消耗的能量。其反映了材料在高速冲击作用下抵抗冲击破坏的能力和材料的抗冲击韧性,其测量值与实验方法和实验条件有关。按试样的加持方式分为悬臂梁和简支梁;按试样的形状分为缺口和无缺口。

⑤ 疲劳强度。疲劳强度是指在一个静态应力交变循环的环境下,使材料破坏的强度。疲劳载荷分为拉压、弯曲、扭转和冲击等。

⑥ 邵氏硬度。在规定的压力、时间下计算硬度计的压针所压入的深度。邵氏硬度计分为 A 型(圆台型压头,施加负荷质量为 1.0 kg, HA)和 D 型(圆锥型压针,施加负荷质量为 5.0 kg, HD),压下时间为 15 s, A 型适用于软质塑料, D 型适用于半硬质塑料。

⑦ 球压痕硬度。球压痕硬度是以规定直径的钢球,在实验负荷作用下垂直压入试样表面,保持一定时间后单位压痕面积上所承受的平均压力。

2. 热性能

高分子材料是热的不良导体,这是因为高分子材料一般是靠分子间力结合的,所以其导热性比靠自由电子热运动导热的金属材料要低得多。与高分子材料热性能相关的指标包括:

① 热导率。热导率又称导热系数,是材料沿其长度或通过其厚度传导热能的速率。

② 热扩散系数。材料沿平面传播热量的速率。高分子材料的热扩散系数非常低,常被用作保温材料。

③ 线膨胀系数。材料受热时,温度每升高 1℃ 在某方向上长度的变化率。

④ 比定压热容。单位质量的物质每升高 1℃ 所需要的热量。高分子材料的比热容较金属高,对温度敏感。

⑤ 熔融(化)热。单位质量的结晶高分子材料在形成或熔化晶体时所需要的热。高分子材料的熔融热是一个重要的参数,是用来计算高分子材料结晶度的主要依据。

⑥ 热变形温度。试样浸在一种等速升温的液体传热介质中,在简支梁式的静弯曲负载作用下,试样弯曲变形达到规定值时的温度。

⑦ 维卡软化温度。在规定的测试条件下,标准压针刺入热塑性塑料试样表面 1 mm 深时的温度。

3. 电性能

高分子材料的电性能是指高分子材料在外加电压或电场作用下的行为及其表现出的各种物理现象,包括在交变电场中的介电性能,在弱电场中的导电性能,在强电场中的击穿现象以及发生在高分子材料表面的静电现象等。

(1) 电传导性能

描述高分子材料电传导性能的指标是电阻率,包括体积电阻率和表面电阻率。

① 体积电阻率。在绝缘材料里面的直流电场强度与稳态电流密度之比,即单位体积内的体积电阻。

② 表面电阻率。在绝缘材料表面层的直流电场强度与线电流密度之比,即单位表面内的表面电阻。

体积电阻率是材料的本征参数,表面电阻率因受环境湿度以及表面污染等的影响较大,仅具有参考意义。在提到电阻率而又没有特别指明的时候通常就是指体积电阻率。大多数高分子材料的体积电阻率在 $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ 以上,是良好的电绝缘材料,被广泛用于电子电器材料。为了使高分子材料获得导电性,一般是用导电性填料(如金属粉、金属纤维、金属丝、炭黑、石墨及碳纤维等)与之掺混复合以制备导电复合材料。

(2) 介电性能

电介质在外电场作用下发生极化是其内部分子和原子的电荷在电场中运动的宏观表现。高分子材料内原子间主要由共价键连接,成键电子对的电子云偏离两成键原子中间位置的程度,决定了键的极性和极性的强弱。按照极化机理的不同,分子的极化可以分为电子极化、原子极化和取向极化三类。此外,如果介质是非均相结构,在外电场的作用下,电介质中的电子或离子在界面处产生堆积,从而产生界面极化。介电常数是衡量介质在外电场中极化程度的一个宏观物理量,材料的介电常数是上述几种因素产生介电分量的总和。

① 介电强度。介电强度也称为击穿强度,是在规定实验条件下,在连续升高的电压下电极间试样被击穿时的电压与击穿处介质的厚度之比。纯粹均匀的固体绝缘高分子材料的本征介电强度是很高的,可达 $1\,000 \text{ MV/m}$ 。

② 介电常数。电极间及周围的空间全部充以绝缘材料时,其电容与同样构型的真空电容器的电容之比。

③ 介电损耗因数。电介质在交变电场作用下,由于发热而消耗的能量称为介电损耗。介电损耗角是绝缘材料作为介质的电容器上所施加的电压与流过该电容器的电流之间相位差的余角,介电损耗角的正切值称为介电损耗因数。

引起材料介电损耗的有偶极损耗、界面极化损耗和传导电流引起的损耗。它与频率、温度和湿度,以及添加剂的使用有关。高分子材料的介电损耗角的正切值通常都小于 1,大多数在 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 范围内,极性高分子材料的介电损耗大于非极性高分子材料。当高分子材

料作为电工绝缘材料或电容器材料使用时,不允许有大量的损耗,否则,不仅浪费电能,而且可能导致高分子材料的发热、老化甚至破坏。所以,介电损耗因数越小越好。但高分子材料在高频干燥、高频焊接等需要高频热处理的时候,介电损耗因数大一些比较有利。

(3) 静电现象

当两种物体相互接触和摩擦时,因其内部结构中电荷载体的能量分布不同,其界面会发生电荷转移,从而使失去电子的物体带正电而得到电子的物体带负电,这种现象称为静电现象。

4. 渗透性能

一种材料在不损坏介质构造的情况下能使流体通过的能力,称为渗透性能。包括透气性能和透湿性能两种。高分子薄膜材料的渗透性分别用气体透过系数和水蒸气透过系数来表征。前者定义为在恒定温度和单位压力差下,在稳定透过时,单位时间内透过试样单位厚度、单位面积的气体体积,以标准压力和温度下的体积值表示,单位: $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;后者定义为在恒定的温度、相对湿度环境中,单位时间内,单位水蒸气压差下,透过单位厚度、单位面积试样的水蒸气量,单位: $\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

高分子材料的渗透性受其结构和物理状态的影响较大。一般而言,链的柔性增大使渗透性提高,结晶度提高时,渗透性减小。由于多数气体是非极性的,因此,当大分子链上引入极性基团时,其对气体的渗透性能下降。根据高分子材料的渗透性,高分子薄膜在包装、提纯、医学、海水淡化等方面获得了广泛的应用。

5. 吸水性

高分子材料的吸水率定义为规定尺寸的试样浸入一定温度(25 ± 2)℃的蒸馏水中,经过24 h后所吸收的水分质量,常以%表示。不同高分子材料的吸水率相差很大,其对材料成型加工性能和制品尺寸及形状稳定性的影响不同。例如,聚酯类、聚酰胺类树脂的吸水率较高,成型前必须进行干燥处理等。

6. 光学性能

(1) 折射

由于光线在两种不同物质里的传播速度不同,故在两种介质的交界处传播方向发生变化,这就是光的折射。根据光的折射定律,光从一种介质入射到另一种介质发生折射时,入射角的正弦与折射角的正弦比等于第二种介质相对于第一种介质的折射率,也称为折光指数。

高分子材料的折射率是由分子的电子结构因辐射的光电场作用发生形变的程度决定的,一般在1.5左右,无应力的非晶态高分子材料在光学上是各向同性的,只有一个折射率;结晶、取向及各向异性材料沿不同的主轴方向有不同的数值,具有双折射效应。因此,可以用高分子材料的双折射现象来研究其取向度。

(2) 透射

透射是入射光经过折射穿过物体后的射出现象。物质的透光性能通常用透过后的光通量与入射光通量之比来表征,称为光透射率或透光度。多数高分子材料不吸收可见光谱,当其不含结晶、杂质和瑕疵时都呈现透明的特征,透明度的损失,除了光的反射和吸收外,主要是由于材料内部不均匀,如结晶、裂纹、填料、缺陷等引起的散射造成的。

由于多数结晶性高分子材料为半晶态结构,其内部的结构不均匀,光线在多晶体的晶界

发生散射,所以,真正透明的高分子材料不是很多。

7. 化学性能

(1) 光老化性能

高分子材料及其制品在使用或存储过程中受光、热、氧、潮湿、化学浸蚀、霉菌等环境因素的影响,使材料的物理化学性能和力学性能逐渐变差,以致最后失去使用价值的现象叫做“老化”,其实质是由高分子材料降解成各种无规小分子或发生了交联反应等结构的变化。这是一种不可逆的化学反应。

所有的有机化合物对氧都很敏感,高分子化合物的离解能为 $167 \sim 586 \text{ kJ/mol}$,紫外线的能量为 $250 \sim 580 \text{ kJ/mol}$,因此,在可见光的范围内高分子材料呈激发状态,但不会离解,不过,在氧的存在下,处于激发态的化学键易于发生光氧化,产生自动氧化降解过程,这种现象称为高分子材料的光氧化。如日常在户外使用的物品或材料,在环境中尤其是长时间受到太阳光的辐射,其老化速度比在室内快得多。工业上常加入光稳定剂以防止或延缓高分子材料的光氧化过程。

热氧化是高分子材料老化的另一种形式。热加速了高分子材料的氧化,氧化物的分解又导致了主链断裂的自动氧化过程。为获得对热氧老化稳定的高分子制品,常需加入抗氧化剂和热稳定剂。

(2) 燃烧性能

燃烧是物质在较高的温度下与空气中的氧发生剧烈反应并发出光和热的现象。物质发生燃烧的的必要条件是可燃、周围存在空气和热源,使材料着火的最低温度称为燃点或着火点。大多数高分子材料都是可燃的。高分子材料的燃烧过程包括受热、热解、氧化和着火等步骤。在加热阶段,高分子材料受热软化、熔融进而发生分解,产生可燃性气体和不燃性气体。当产生的可燃性气体与空气混合达到可燃浓度范围时即着火燃烧。不同高分子材料的燃烧发热值差别较大,一般来说,烃类高分子材料燃烧热较大,含氧高分子材料的燃烧热较小。

由于燃烧过程与环境中的含氧量密切相关,因此,可用氧指数来衡量高分子材料燃烧的难易程度。所谓氧指数是指在规定的实验条件下,试样在氧气和氮气混合气流中,维持高分子材料燃烧所需要的最低氧气浓度,即混合气流中氧所占的体积分数。显然,高分子材料的氧指数越小越易燃。由于空气中的含氧量约为 21%,所以氧指数在 22% 以下的属于易燃材料,在 22% ~ 27% 的为难燃材料,大于 27% 的为阻燃材料。

二、高分子材料的成型性能

高分子材料成型加工是将高分子材料转变为使用材料或塑料制品的一门工程技术。在成型过程中,高分子材料呈现出各种物理和化学变化,而这些变化与高分子材料的结构有关。充分认识高分子材料在各种外在条件下所表现出的物理化学变化,对合理设计配方、制定工艺都是非常重要的。

1. 高分子材料的熔融性能

高分子材料的熔融性能对成型加工影响很大,因为大多数高分子材料的成型加工都是在熔融状态下进行的。高分子材料在熔融状态下经过流动和变形成型为所希望的形状后,即面临着凝固(冷却)的问题。高分子材料的熔融速度取决于其热扩散系数。由于高分子材

料的热导率都比较小,因此,对高分子材料进行加热或冷却都不像对金属那么容易。加大温差固然可以提高传热速率,但又受到局部高温引起高分子材料降解的限制;同样,在冷却过程中,如果熔体与冷却介质之间的温差太大,也会因冷却不均而导致内应力的产生,从而使制品的力学性能受到影响。加上高分子材料组成和结构的复杂和多样性,使其熔融过程更加复杂。在成型过程中应力求被加热高分子材料的各部分在相差不长的时间内均达到同一温度。由于高分子材料的熔融黏度很大,因此,在成型过程中会因摩擦而产生显著的热量。塑料在注塑和挤出成型过程中,通过螺杆的转动可产生较大的摩擦热。利用这种热量不仅可使塑化均匀,而且可减小塑料熔体被烧焦的危险。

2. 高分子材料的流变性能

高分子材料常规的加工过程实质上是一个传热和流变的过程,流变性能对高分子材料加工而言非常重要,也可以说,高分子材料流变学是塑料加工和技术创新的理论基础。在高分子材料成型过程中,除少数几种工艺外,均要求高分子材料处于液态(包括熔体和分散体),以便改善其流动性和易于形变。高分子材料流动时,以黏性形变为主,兼有弹性形变,故称之为黏弹体,其流变行为强烈地依赖于高分子材料本身的结构、相对分子质量及其分布、温度、压力、时间、作用力的大小和性能等外界条件。

(1) 描述流体流变行为的主要参量及流体流动的类型

高分子材料是典型的黏弹性材料,描述流体流变行为的主要参量有应力、应变、应变速率、黏度和模量等。

区分流动类型将有助于掌握各种成型条件(流速、外部作用力形式、流道几何形状、热量传递情况)下的流动规律。高分子熔体在不同的成型条件下,可表现出不同的流动类型。主要包括:层流和湍流;稳定流动与不稳定流动;等温流动与非等温流动;拉伸流动与剪切流动;拖曳流动与压力流动等。

(2) 高分子流体的黏性流变行为

根据流动过程高分子材料黏度与应力或应变速率的关系,可以将高分子材料的流动行为分为牛顿流体和非牛顿流体两大类。

① 牛顿流体。凡是流动行为符合牛顿流动定律($\tau = \eta \dot{\gamma}^n$)的流体统称为牛顿流体,牛顿黏度(η)是流体本身所固有的属性,仅依赖于流体的分子结构和流体所处的温度,而与剪切应力和剪切速率无关。牛顿流体的应变具有不可逆性,应力解除后,应变以永久形式保存下来,这是理想液体流动的特点。真正属于牛顿流体的只有低分子化合物的液体或溶液,如水和甲苯等。

② 非牛顿流体。凡是流动行为不符合牛顿流动定律的流体称为非牛顿流体。对于高分子熔体、分散体和溶液,除少数几种高分子材料与牛顿液体相近外,绝大多数只能在剪切应力很小或很大时表现为牛顿流体。

根据非牛顿流体应变时对时间的依赖性不同,非牛顿流体又分为黏性流体和时间依赖性流体。黏性流体在受到外力作用而发生流动时,剪切速率只依赖于所施加应力的大小,而与剪切应力所施加时间的长短无关,包括宾汉流体、假塑性流体和膨胀性流体3种;时间依赖性流体除与剪切速率与剪切应力的大小有关外,还与施加应力的时间长短有关,有触变体和震凝体两种。

高分子材料在成型过程中处于宽广的剪切速率范围($\dot{\gamma} = 10 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$)内,其剪切应力

与剪切速率不再成正比关系,流体的黏度不是一个常数。可用幂律方程来表示。

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1-1)$$

式中 $\dot{\gamma}$ ——剪切速率

其中幂指数的大小与流体的流动类型密切相关。当 $n < 1$ 时,为假塑性流体;当 $n = 1$ 时,为牛顿流体;当 $n > 1$ 时,为膨胀性流体。 n 值离 1 越远时,流体的非牛顿性越强。

(3) 高分子流体的弹性

大多数高分子材料在流动中除表现出黏性行为外,还不同程度地表现出弹性行为。高分子材料的弹性形变是由大分子构象的变化产生的高弹形变,在外力作用下,分子链伸展消耗能量,外力消失后,分子链又蜷曲起来,恢复能量。由于聚合物链间的黏滞阻力较大,故在分子运动过程中,只有部分高弹形变是可以恢复的,另外部分发生了黏性流动而形成永久形变,这部分形变不可恢复。聚合物熔体的这种弹性形变及随后的松弛会影响制品的外观尺寸稳定性,主要表现为爬杆效应(Weissenberg 效应)、出模效应(Barus 效应)、不稳定流动和熔体破裂现象。

三、高分子材料的可加工性

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质量较低的聚合物通过化学反应而得到的。众所周知,线型聚合物的分子具有长链结构,链段总是彼此贯穿、重叠和缠结在一起。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能。聚合物在加工过程所表现的许多性能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能和分子热运动特征,可以将聚合物划分为玻璃态(结晶聚合物为结晶态)、高弹态和黏流态,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。

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,由于聚合物黏性很大,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 ,一般是在 T_g 以上进行。

高弹态的上限温度是 T_f ,由 T_f (或 T_m)开始聚合物转变为黏流态,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,因为在这一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,生橡胶的分子质量能得到适度降低,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黏性形变,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、挤出和吹塑等加工。过高的温度将使聚合物的黏度大幅度降低,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 与 T_g 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。

(1) 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能可对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,只有当聚合物处于黏流态时才能通过挤压获得宏观的形变。挤压过程中,聚合物熔体主要是受到剪切作用,故可挤压性主要取决于熔体的剪切黏度和拉伸黏度。大多数聚合物熔体的黏度随剪切应力或剪切速率增大而降低。

如果挤压过程材料的黏度很低,虽然材料有良好的流动性,但保持形状的能力较差;相反,熔体的剪切黏度很高时则会造成流动和成型的困难。材料的挤压性能还与设备的结构有关。挤压过程聚合物熔体的流动速率随压力增大而增加,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。

材料的挤压性与聚合物的流变性和熔体流动速率密切相关。

(2) 可模塑性

可模塑性是指材料在温度和压力作用下形变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式制品。

可模塑性主要取决于材料的流变性,热性能和其他物理力学性能等,在热固性聚合物的情况下还与聚合物的化学反应性有关。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;温度过低时熔体黏度大,流动困难,成型性差。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)。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能(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,不良的模具结构甚至会使成型失败。

(3) 可纺性

可纺性是指聚合物材料通过加工形成连续的固态纤维的能力。它主要取决于材料的流变性能、熔体黏度、熔体强度以及熔体的热稳定性和化学稳定性等。由于聚合物的熔体黏度较大,表面张力较小,故 η/γ (γ 为剪切速率)的比值很大,这种关系是聚合物具有可纺性的重要条件。纺丝过程由于拉伸和冷却的作用都使纺丝熔体黏度增大,也有利于增大纺丝细流的稳定性。但随纺丝速度增大,熔体细流受到的拉应力增加,拉伸形变增大,如果熔体的强度低将出现细流断裂。所以具有可纺性的聚合物还必须具有较高的熔体强度。纺丝细流的熔体强度与纺丝时拉伸速度的稳定性和材料的凝聚能密度有关。不稳定的拉伸速度容易造成纺丝细流断裂。当材料的凝聚能较小时也容易出现凝聚性断裂。对一定聚合物,熔体强度随熔体黏度增大而增加。

作为纺丝材料还要求在纺丝条件下,聚合物有良好的热和化学稳定性,因为聚合物在高温下要停留较长的时间并要经受在设备和毛细孔中流动时的剪切作用。

(4) 可延性

可延性表示无定形或半结晶固体聚合物在一个或两个方向上受到压延或拉伸时变形的能力。材料的这种性能为生产长径比(长度与直径之比,有时为长度与厚度之比)很大的产品提供了可能,利用聚合物的可延性,可通过压延或拉伸工艺生产薄膜、片材和纤维。

线型聚合物的可延性来自于大分子的长链结构和柔性。当固体材料在 $T_g \sim T_m$ (或 T_f)温度区间受到大于屈服强度的拉力作用时,就产生宏观的塑性延伸形变。在形变过程中在拉伸的同时变细或变薄、变窄。

聚合物的可延性取决于材料产生塑性形变的能力和应变硬化作用。形变能力与固体聚合物所处的温度有关,在 $T_g \sim T_m$ (或 T_f)温度区间聚合物分子在一定拉应力作用下能产生塑性流动,以满足拉伸过程材料截面尺寸减小的要求。对半结晶聚合物拉伸在稍低于 T_m 以下的温度进行,非晶聚合物则在接近 T_g 的温度进行。适当地升高温度,材料的可延伸性能进一步提高,拉伸比可以更大,甚至一些延伸性较差的聚合物也能进行拉伸。通常把在室温至 T_g 附近的拉伸称为“冷拉伸”,在 T_g 以上的温度下的拉伸称为“热拉伸”。当拉伸过程聚合物发生“应变硬化”后,它将限制聚合物分子的流动,从而阻止拉伸比的进一步提高。

四、高分子材料测试特点

本书是以塑料为主要对象进行测试及加工工艺方面的论述。人们对塑料的定义很多。一种比较公认的说法是:以合成的或天然的高分子化合物为基本成分,加以填料、增塑剂、稳定剂及其他添加剂等配合料,在制造或加工过程中的某一阶段能流动成型或借原地聚合或固化而定型,其成品状态为柔韧性或刚性固体,称之为塑料。

塑料测试是材料科学的一部分,它同众多的金属材料和非金属材料检验方法有许多相