

塑料成型加工实用技术讲座(第十讲)

注塑中的 CAE 技术(I):原理^{*}

李海梅 高峰 申长雨

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心,郑州 450002)

摘要 注塑 CAE 技术对提高塑料制品质量有重要意义。从 CAE 工程化、普及化的角度,介绍了注塑模 CAE 技术的意义、特点、原理,比较了 CAE 与 CAD、CAM 等技术的差异,阐明了 CAE 技术应用的难点,以及如何正确理解 CAE 技术中的数值模拟理论。

关键词 注塑 CAE 数值模拟 有限元法

随着塑料工业的发展,塑料制品的成型加工技术不断融入高新技术。注塑模计算机辅助设计/计算机辅助工程/计算机辅助制造(CAD/CAE/CAM)技术为模拟注塑过程、优化注塑工艺条件、提高模具设计与制造质量、降低生产成本、缩短模具设计制造周期提供了有效手段。笔者现从工程应用的角度介绍注塑 CAE 技术,说明 CAE 技术与注塑制品生产、模具制造的关系,比较 CAE 技术与 CAD、CAM 技术的异同;介绍注塑 CAE 技术中的数学物理模型和数值求解方法,从而阐述了 CAE 技术的原理及难点;并结合有限元法(FEM)说明如何正确理解数值模拟理论。关于注塑模 CAE 技术的正确使用方法和应用实例将在第十一讲、第十二讲中介绍。

1 注塑 CAE 简介

1.1 注塑 CAE 的概念

CAE 技术是一个综合软件系统,其核心技术是工程问题的模型化和数值计算方法。

CAE 技术的载体是软件产品,分为专用与通用两类^[1]:针对特定类型的工程或产品所开发的用于产品性能分析、预测和优化的软件称之为专用 CAE 软件;可对多种类型的工程和产品的物理、力学性能进行分析、模拟、预测、评价和优化的软件称为通用 CAE 软件。注塑 CAE 软件属专用软件。

注塑 CAE 技术主要是利用高分子材料学、流变学、传热学、计算力学和计算机图形学等基本理论,建立注塑过程的数学和物理模型,构造有效的数值计算方法,实现成型过程的仿真分析,使对注射成型过程的认识从宏观进入微观、从定性进入定量、从静态进入动态,为优化模具设计、控制制品成型过程、获得高质量的产品提供数据和设计手段。

塑料制品从概念设计、产品设计、模具设计、开模、试模到批量生产有太多的未知数,而 CAE 技术以仿真模拟的方式检验各种概念和设计的可行性,在设计阶段就把所有可能造成缺憾的因素一一排除,到了试模(实际生产)时会有较大的成功保证。塑料模具 CAE 技术的运用是塑料成型加工及模具设计发展过程中的一个重要里程碑。它可使设计人员避免设计中的盲目性,使工程技术人员在模具加工前完成试模工作,也可使生产操作人员预测工艺参数对制品外观和

性能的影响。

1.2 注塑 CAD、CAE、CAM 的特点及关系

计算机技术在注塑加工领域的应用,提升了注塑加工的技术含量,CAD、CAM 等技术在注塑模具、制品设计等方面的应用已基本在企业普及,而 CAE 的普及推广则刚刚开始。原因在于 CAD、CAE、CAM 的技术特点不同。

注塑 CAD 技术侧重于几何造型方面,在形状、图形处理等方面简化人工劳动。CAD 曾是企业信息化的第一步,是“甩图板”的代名词,随着技术的发展,CAD 的内容也不断丰富。CAD 功能的发展层次是:完成手册、图表、计算公式的计算机化,减少设计强度;人工智能技术辅助选料、选择工艺参数;完成塑料件造型、模具结构图的设计,并为 CAE、CAM 技术提供输入,服务于系统的集成化、网络化。

注塑 CAM 是以数字控制(NC)加工为目的,功能是在模具加工制造时尽可能减少对操作工人技能的依赖性,用正确的程序实施长时间的自动化加工。CAM 的功能包括生产监测、物料管理和加工工艺的制定。注塑模 CAM 系统在模具加工前,能对加工过程进行检查,观察加工工艺是否合理,以保证数控设备编程的正确性;在模具加工制造时,须与数控设备、加工中心等配合使用。

注塑 CAE 技术是对给定塑料原料、制品结构、工艺条件等设计方案是否合理进行验证,利用数值模拟方法对塑料熔体的成型性进行检查,对设计参数/工艺参数进行修正、改良。CAE 是注塑 CAD、CAM 技术的补充,是联系设计与制造的桥梁。

应用 CAE 技术的难点在于它是一个复合系统软件,使用者不仅要有一定的材料、几何造型、数值算法等理论方面的知识,还要有一定的工程背景。另外,对 CAE 模拟结果必须经过相关专业培训才能给出合理的判断,尤其需要数值模拟理论的背景知识。

^{*} 国家“十五”重点科技攻关项目(2001BA203B16-02)、河南省自然科学基金项目(004060400)、河南省中青年骨干教师项目、河南省创新人才基金项目(0121001000)

收稿日期:2003-10-15

2 注塑 CAE 原理

2.1 注塑 CAE 的构成

目前, 常见的注塑 CAE 软件的结构如图 1 所示, 按成型工艺过程的特点, 分为流动、保压、冷却、残余应力及翘曲分析等软件模块。为进行模拟计算, 需要有前后处理软件。前处理主要完成分析模块的数据准备, 用来进行分析对象的形状定义、边界条件的确定及网格离散; 后处理主要完成计算结果的图形显示, 以便让用户直观了解分析结果。

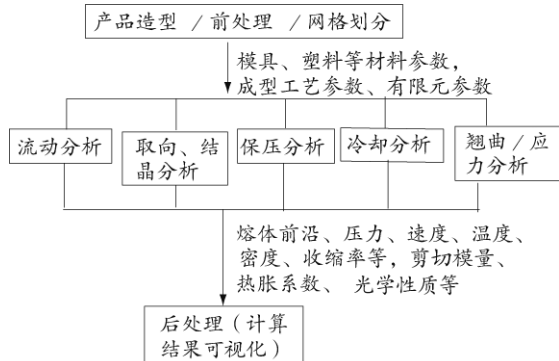


图 1 目前常见注塑 CAE 软件的结构图

2.2 注塑 CAE 的数学模型及数值模拟

注塑的数学模型主要采用能量守恒、动量守恒、质量守恒方程描述, 而由于解析求解的复杂性, 多用数值模拟完成近似解, 详细的内容见文献[2], 下面给出流动、保压、冷却、翘曲分析的数学原理, 以便了解 CAE 技术的核心数学物理模型及其由此带来的求解难度、局限性。

2.2.1 流动充填过程

在充填过程中, 被塑化的高温塑料熔体流出注射装置的喷嘴, 经主流道、浇道系统和浇口注入模具型腔中。注塑模具的最大特点是型腔几何形状复杂, 因此模具中熔体的流动是很复杂的。流动模拟可预测总的流动图象, 以提供不同部分充模的信息, 包括缺料、熔接线位置和取向分布的信息。

(1) 充模过程塑料熔体的流变学粘度模型

目前, 尚无确切反映非牛顿塑料熔体本质的流变学公式, 但可以用一些简化模型来表征。常用的粘度公式有幂律模型、二次幂律模型、Ellis 模型、Bird-Carreau 模型、Cross 粘度模型五种形式。幂律模型可以描述高剪切速率下熔体的流变行为, 但无法描述低剪切速率时的熔体粘度, 特别是零剪切速率时的流变行为, 尽管如此, 在充模流动分析中仍被广泛采用, 原因在于充模阶段熔体通常有较高的剪切速率。二次幂律模型在一般情况下能较好地反映成型过程的流变行为, 但过多的材料常数单凭流变学实验数据往往无法得到。Ellis 模型在较低的低剪切速率下, 可以预测零剪切粘度; 在较高的剪切速率时接近于幂律模型。Bird-Carreau 模型可以描述高剪切速率时的幂律行为。最为流行和被广泛用于流动分析的是 Cross 粘度模型, Cross 粘度模型不仅能描述高剪切速率时的幂律型流变行为, 而且可以描述接近零剪切速率时的流变行为。

(2) 粘性非牛顿流体力学的基本方程

塑料熔体的充模过程可以认为是粘性不可压缩的非等温流动与传热过程, 采用粘性不可压缩流体的基本方程描述。

连续性方程为:

$$-\frac{\rho}{t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

式中: $\rho, \vec{v}$ 分别为密度、速度矢量。

运动方程为:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \vec{F} + \nabla \cdot \tau - P \quad (2)$$

式中: $\vec{F}, \tau, P$ 分别为体力、偏应力张量和压力。

能量方程为:

$$\rho_p \frac{dT}{dt} = k \nabla^2 T - \tau : \nabla \vec{v} + \dot{s} \quad (3)$$

式中: $\rho_p, k, \dot{s}, T$ 分别为比热容、导热系数、内部生成热和温度。

本构方程为:

$$\dot{\epsilon} = 2 \eta \dot{\epsilon} \quad (4)$$

式中: $\dot{\epsilon}, \tau$ 分别为应变速率张量和偏应力张量。

(3) 假设与简化

为便于对数学模型求解, 流动分析简化为: ①忽略 z 方向的速度分量 ($v_z = 0$), 并且认为压力 P 沿厚度方向 (z 向) 不变, 即 $\frac{P}{z} = 0$ 。②在充模流动过程中, 认为熔体是不可压缩的, 即 $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ 。③忽略惯性力和质量力, 即忽略式 (2) 中 $\rho \frac{d\vec{v}}{dt}$ 和 $\rho \vec{F}$ 两项。④在熔体流动方向上, 忽略热传导项, 不计熔体中的热源项。⑤在充模过程中, 认为熔体的比热容及导热系数为常数。

建立起上述数学模型后, 就可用数值方法进行流动模拟。通常采用有限元/有限差分 (FEM/FDM) 混合法。

流动模拟采用非牛顿流体非等温下广义的 Hele-Shaw 模型描述注射充填过程; 用有限元/有限差分算法耦合求解动量守恒方程和能量守恒方程以获得压力场、温度场、速度场; 用控制体积法跟踪熔体的流动前沿; 用人工智能技术自动识别熔接线和气穴的位置。通过流动模拟可获得型腔内的温度、压力、速度及锁模力等信息, 帮助工程技术人员合理地设计浇注系统、优选注塑工艺参数, 发现可能出现的成型缺陷并提出相应的对策。

2.2.2 保压过程

充填结束后, 塑料熔体已充满型腔, 但是在冷却作用下, 塑料熔体的密度增大, 造成体积收缩, 体积变化高达 25%, 因此在型腔充满后仍需在较高的保压压力作用下向型腔内继续注料, 以弥补由于温度、压力变化所造成的体积收缩, 这个过程就是保压。保压过程从型腔充满开始, 到因浇口凝固或保压压力撤除以致无法再继续注料为止。保压过程的实

质就是补料。保压分析可有效预防缩孔、过分收缩、脱模困难等问题。

保压分析研究熔体的 *PVT* 行为,考虑由于密度差异引起的熔体内部运动。保压分析主要用于预测熔体在型腔补料与压实过程的压力场、温度分布,计算体积收缩率和壁剪切应力,以及密度变化的节点标量图,判断潜在的问题,以便改进结构和工艺参数。保压阶段的冷却及其伴随的结晶、取向等对收缩和翘曲的影响,目前尚无精确的数学物理模型描述,相关的材料参数通过实验获取有一定难度,一段时间内仍是具有挑战性的研究。

(1) 基本假设

通过对保压过程进行深入细致的分析,围绕该过程温度、压力变化及相态变化的特点,提出如下简化和假设。①由于注塑件一般为三维薄壁件,型腔厚度远小于其它两个方向,塑料熔体在保压过程中的流动为广义 Hele-Shaw 流动,即满足速度矢量方向与 $-P$ 方向一致。②压力在厚度方向上的变化不予考虑,因为塑料熔体的粘度很大,粘性剪切应力远大于法向应力。③塑料熔体在型腔中流动的雷诺数很小 ($Re < 1 \times 10^{-2}$),因此熔体在型腔中的流动为蠕流,惯性力和质量可以忽略不计。④由于假设薄壁,故与厚度方向的导热系数相比,熔体流动方向上的导热系数可以忽略不计。⑤熔体在型腔中流动为扩展层流,在厚度方向上不考虑对流传热。⑥忽略熔体的弹性效应,仅考虑熔体的粘性。⑦型腔的所有边界处满足无渗透性边界条件;在模具上、下表面处满足粘附边界条件。⑧结晶动力学效应不予考虑。⑨在压力降低到大气压以前,塑料件不脱离模壁。前五项与流动分析的假设内容基本一致,后四项是保压分析特有的。

(2) 型腔内的控制方程

型腔可以简化为相距很近的两块平行平板,利用上述假设和简化,粘性流体力学的基本方程可化为保压过程的控制方程:

$$-\frac{\rho}{t} + \frac{(\rho)}{x} + \frac{(\rho)}{y} + \frac{(\rho)}{z} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{P}{x} - \frac{(\eta)}{z} \frac{u}{z} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{P}{y} - \frac{(\eta)}{z} \frac{v}{z} = 0 \quad (7)$$

$$\rho_p(T) \frac{T}{t} + u \frac{T}{x} + v \frac{T}{y} = -\frac{k(T)}{z} \frac{T}{z} + \dot{\eta} \gamma \quad (8)$$

式中: u, v, w 分别是 x, y, z 方向的流动速度; ρ 为密度; c_p, k 为比热容和导热系数; P, T 为压力和温度; η 为剪切粘度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。

与流动控制方程相比,保压控制方程中的运动方程没变,能量方程考虑了材料物性值的变化,连续性方程考虑了密度的变化。

因为密度是温度、压力的函数,为了增加数值计算过程的稳定性,将密度随时间的变化化为温度、压力的变化及温度、压力随时间的变化。

(3) 初始条件和边界条件的确定

初始条件:保压模拟的初始温度场、压力场分别为充填结束时的温度场、压力场。

边界条件:在所有型腔边界上满足无渗漏条件;在入口处,保压压力设定为 $P = P_e(t)$, P_e 已知。

(4) 材料性质的描述

保压阶段塑料性能的变化较大,材料模型选用恰当与否,对计算结果影响很大,通常采用修正的 Cross 粘度模型, $P-V-T$ 状态方程(Tait 方程)表征密度的变化,比热容、导热系数采用经验公式来表征。

完成保压数学模型的建立后,保压分析的数值解法通常用 FEM/FDM 混合法。

2.2.3 冷却过程

注塑模冷却过程是指从浇口凝固(即保压结束)到制品从模具中顶出这一阶段。在给定冷却系统的设计参数后,冷却模拟可计算出模具型腔表面的温度、热流密度、各冷却管道的冷却效率及冷却时间等,帮助设计者判断温控系统的设计方案是否合理,并通过交互修改优化设计。

冷却模拟主要是利用热力学原理,采用有限元/有限差分、边界元等数值方法对注塑模的冷却系统进行分析,计算冷却管道的热效率,优化冷却管道的布置及结构尺寸,缩短循环时间,避免过热点,减小塑料件的残余应力和变形。

(1) 冷却过程基本的数学模型

导热控制方程为:

$$-\frac{1}{x} k_x \frac{T}{x} + \frac{1}{y} k_y \frac{T}{y} + \frac{1}{z} k_z \frac{T}{z} = \rho_p \frac{T}{t} \quad (9)$$

$$\text{初始条件为: } T(x, y, z, t_0) = T_0(x, y, z), \quad (x, y, z) \in V \quad (10)$$

$$\text{边界条件为: } T(x, y, z, t) = T_0(x, y, z), \quad (x, y, z) \in S_t$$

$$q(x, y, z, t) = \bar{q}(x, y, z, t), \quad (x, y, z) \in S_q$$

$$-k \frac{T}{x}(x, y, z, t) = \alpha [T(x, y, z, t) - T_\infty(x, y, z, t)], \quad (x, y, z) \in S_h \quad (11)$$

式中: T 和 q 分别为温度和热流; α 为传热系数; k_x, k_y, k_z 分别是 x, y, z 方向的导热率; x, y, z 为空间坐标; t 为时间; V 为模具传热体的空间域; S_t, S_q, S_h 为给定边界条件的边界面。

(2) 假设和简化

根据注塑热量交换的特点,假设与简化为:①假定模具材料为各向同性材料,即 $k_x = k_y = k_z = k_m$ 。②塑料件与模壁在成型过程中始终完全接触,不计接触热阻。③型腔内的热流仅沿型腔表面法线方向传播,塑料件的冷却近似用一维代替。④用稳态过程代替瞬态过程。

目前商品化软件冷却分析的数值计算多采用边界元法。

2.2.4 残余应力与翘曲变形分析

应用力学的基本原理及有限元/有限差分等数值算法进行残余应力与翘曲变形分析,可预测塑料件的成型尺寸,考察注塑机、材料、模具结构及工艺参数对制品尺寸精度的影响。结构分析可预测制品的使用性能,如强度、光学性能等,能给出直观、清晰的成型尺寸、成型品质预测。

残余应力与翘曲变形的结果与保压、冷却分析的结果有较强的关联性。由于影响因素众多,并且部分机理有待进一步研究,目前残余应力与翘曲变形的分析模块仅能给出定性的、有相对价值的结果,属于仍需积极发展的注塑 CAE 技术。

残余应力的有限元计算公式为:

$$\sum_e [K]_e^{t_{n+1}} \delta u_e^{t_{n+1}} = \sum_e R_1 + \sum_e R_2 \quad (12)$$

式中: $\delta u_e^{t_{n+1}}$ ——位移增量;

$[K]_e^{t_{n+1}}$ ——由热弹性或粘弹性递推公式得到的单元刚度阵;

R_1 ——单元的遗传积分项;

R_2 ——热应变引起的等效荷载。

翘曲变形的有限元计算公式为:

$$\sum_e [K]_e \delta u = \sum_e R_T + \sum_e R_0 \quad (13)$$

式中: R_T ——等效温度载荷;

R_0 ——初始应力的等效载荷。

残余应力和翘曲变形分析的难点在于式(12)、式(13)右端项的确定。此外,由于材料性能数据的获得比较困难,多用热弹性本构方程。

3 注塑 CAE 技术的正确理解

从前面的各个控制方程可知,由于各个复杂的微分、偏微分方程的解析解难于获得,因而数值计算获得的近似解就有积极的工程意义。对数值计算方法的正确理解主要有以下要点。

3.1 数值解是近似的

“近似”有两个含义:一是数学模型本身的假设对真正的工程问题作了提炼,目的是抓住主要矛盾;二是数值算法用有限的节点替代无限的连续的数学模型,如同用很多直线逼近圆弧一样。这里的近似侧重于后一种情况。

注塑 CAE 技术是用数值方法近似求得前面方程的解,而数值求解用的方程式是参考网格与节点坐标所产生的。所以,在塑料成型加工这一工程问题一定的情况下,网格的品质决定了 CAE 分析结果的精度。网格划分的大小,即网格数目的多少要适度。

数值模拟“近似”的另一个表现是:模型合理简化,减少不必要的计算成本。上面的各个偏微分方程式按照一定的规则,可以化成 $[f] = [K] \{u\}$ 的离散形式。如果用三角形单元模拟塑料件平面内的变形,则每个节点有两个变量,即 x 和 y 方向的变形(位移);每个单元的 $\{u\}$ 有 6 个变量,而 $[K]$ 是 6×6 的矩阵;如果用四节点块单元(四面体)模拟塑料件

的变形,则每个节点有 6 个变量,即 x, y, z 方向的变形(位移)和绕这三个坐标轴的转角 $\theta_x, \theta_y, \theta_z$,每个单元的 $\{u\}$ 有 6 个变量,而 $[K]$ 是 24×24 的矩阵。这样计算机的运算成本就会提高,当然反映的信息也更准确。但是,在工程应用时,必须对研究的问题作合理简化,主要包括三个内容:线性代替非线性、稳态代替瞬态、二维代替三维,但简化必须对所研究的对象有准确的认识,即要抓大放小,抓重点。

3.2 数据输入的合理性对数值解计算结果有重要影响

在业界,通常有数值模拟是“吃进垃圾,吐出垃圾”的警句。这是告戒使用 CAE 的人员不能盲目地相信分析结果,数值分析必须配合专业人员的背景知识才有意义,也就是说,必须正确使用 CAE 这个现代设计工具,才能充分发挥其作用。

需要说明的是,随着计算机技术的普及,CAE 技术的普及越来越好,也就是说 CAE 的使用环境改变了很多,适合多数的 CAD、CAM 专家使用。

3.3 CAE 的误差

注塑 CAE 的误差有理论与工程两个方面。

理论误差形成的原因是:(1)研究方法的需要。在机理清楚、模型精确的情况下,对于复杂的注塑过程,只有抓住主要矛盾,对模型作适当简化,才能清晰地表达事物的本质。如在流动分析中,为快速预测塑料熔体的流动形态,尽管已经有相对完善精确的粘弹本构方程的研究成果,但用牛顿流体近似(替代)塑料熔体进行模拟分析,可使计算效率明显提高,以良好的性能/价格比满足工程实际的需要。(2)受目前研究水平的限制,不得以而为之。注塑过程中,有些机理尚未明确,只能用相对合适的数学模型描述,使之符合现有的研究能力,使工程技术人员有能力完成对相关工程问题的预测,提供相对可靠、合理的建议。如在保压分析中,塑料熔体温度变化范围大,理论上要求材料性质(粘度、密度、比热容和热导率)模型有更宽的温度范围,但限于条件和研究水平,只能用现有的拟合、统计模型,如双域 Tait 方程。

工程方面带来的误差,首先是求解方法带来的。有限元/有限差分等数值方法,尽管在特定的条件下,能得到解析解(理论上的精确解),但从原理上讲,数值解法是解析解的一种近似,用有限的节点(单元)计算代替真实的连续体变化。而且,现有的翘曲分析中,多是基于中面模型的,用二维、二维半的模型代替真实的三维实体。其次,是工程实用性的要求带来的。具有工程实用价值(商品化)的软件必须考虑用户对 CAE 分析所用时间的承受能力。因此,有些高精度的单元类型、复杂的数学模型,由于运算时间的限制,有时为了保持与前面的流动、保压等模块所用的网格一致,多用较简单的模型替代,简单的含义包括:模型中参数数目少;参数容易试验测量获得;数学模型形式简单等多项内容。如综合考虑计算效率、难易程度、计算误差等多方面的因素,用弹性模型代替能反映塑料本质特征的粘弹本构方程进行翘曲预测。

此外,模拟分析时需要大量的材料性能数据,如热物性数据(比热容、导热系数、对流换热系数、密度等)、力学性能数据(松弛模量、弹性模量、线胀系数等),而这些数据的准确获得,需要大量的测试,对测试设备、测试手段等均有依赖性。

需指出的是,由于技术的进步、研究手段的提高,以及对注塑过程机理的深入理解,研究领域更精确的模型、计算方法正逐步融入现有的商品化软件。

4 结语

为了让工程人员了解数值模拟技术产生的原因,本文给出

了流动充填、保压、冷却、残余应力和翘曲分析的数学模型,并比较了 CAE 技术与 CAD、CAM 技术的区别。对数值模拟技术的正确使用和应用实例,将在第十一讲、第十二讲中介绍,从而使读者对 CAE 技术有一个相对完整的了解。

参考文献

- 1 申长雨,李海梅.塑料模具 CAE 技术概况及发展趋势.工程塑料应用,2001,29(2):40
- 2 申长雨,李倩.塑料模具计算机辅助工程.郑州:河南科学技术出版社,1998.

COMPUTER-AIDED ENGINEERING TECHNOLOGY IN THE INJECTION MOLDING (I): THEORY

Li Haimei, Gao Feng, Shen Changyu

(APPT NERC, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT It has an important significance to use CAE technology improving the plastics products quality. From the view of engineering and popular using, the CAE technology of the injection molding function, features and theory has been introduced, including mathematics model and numerical simulation methods. The differences between CAE and CAD/CAM have also been discussed. Then, the application difficulties are pointed out and then understand how to correctly handle the concept of the numerical simulation.

KEYWORDS injection molding, CAE, numerical simulation, finite element method

广告索引

上海新星双螺杆机械有限公司(封面) 上海金纬挤出发泡技术有限公司(封二) 张家港市神舟机械有限公司(插1) 多米诺喷码技术有限公司(插2) 深圳市新三思计量技术有限公司(插3) 深圳市瑞格尔仪器有限公司(插4、插5) 万通塑胶原料有限公司(插6、插7) 南京航空航天大学信立塑料机械厂(插8) 北京福田建材有限责任公司(插9) 青岛新大成塑料机械有限公司(插10) 海天机械有限公司(插11) 张家港市欣荣机械有限公司(插12) 江苏联冠科技发展有限公司(插13) 南京瑞亚高聚物装备有限公司(插14) 承德精密试验机有限公司(插15) 张家港市二轻机械有限公司(插16) 承德市金建检测仪器有限公司(插17) 山东道恩化学有限公司(插18) 上海神源电气有限公司(插19) 南京科亚公司(插20、插21) 四川省得阳科技股份有限公司(插22) 南京杰恩特机电有限公司(插23) 广东泓利机器有限公司(插24) 三博高分子合金(宁波)有限公司(插25) 南京智诚橡塑机械有限公司(插26) 重庆国际复合材料有限公司(插27) 无锡华辰机电工业有限公司(插28) 无锡康达塑胶机械有限公司(插29) 成都科强高分子工程公司(插30) 孝感市五岳传感器有限公司(插31) 南京宁利实业有限公司(插32) 北京东方克拉管道设备有限公司(插33) 德国恩欣格国际有限公司(插34) 张家港华明机械有限公司(插35) 张家港市德华机械制造有限公司(插36) 杭州康发塑料机械有限公司(插37) 江苏白熊机械有限公司(插38) 舟山市金海机械有限公司(插39) 玉环真空泵厂(插40) 广州番禺光耀星瀚塑料有限公司(42) 广州智达公司(64) 北京普利宏斌化工材料有限责任公司(64) 泉州三威化工有限公司(插41) 上海思尔达科学仪器有限公司(插42) 舟山市金岛机械有限公司(插43) 江苏才塑高分子有限公司(插43) 上海正美亚纳米超细材料制造有限公司(插44) 上海日之升新技术发展有限公司(插45) 江阴新达塑料机械有限公司(插46) 岳阳经济技术开发区巨力工程塑料有限公司(插47) 杭州传化华洋化工有限公司(插48) 北京天罡助剂有限责任公司(插49) 江苏靖江市化纤塑料助剂厂(插50) 青岛琴科工程塑料有限公司(插50) 鹿泉市安利达粉体材料厂(插51) 岳阳市维远实业有限公司(插51) 绍兴四维塑胶工程有限公司(插52) 常熟市千禧橡塑机械厂(插53) 大连塑料机械厂(插54) 上海格利雅化工有限公司(插55) 北京加成助剂研究所(插55) 湖北省洪湖双马树脂厂(插56) 辽宁调兵山市兴源超细增强材料有限公司(插56) 鞍山市隆兴塑料有限公司(插57) 能达化学(鹤山)有限公司(插57) 南京沪江复合材料有限公司(插58) 苏州工业园区成丰电气设备厂(插58) 洪湖市恒基化工有限公司(插59) 北京实达丰商贸有限公司(插59) 中国兵器工业集团第五三研究所(插60) 平顶山市麦可斯工程塑料有限公司(插61) 上海方田弹性体有限公司(插62) 2003 中国化工新材料(广州)展览会(插63) 山西省化工研究院(插64) 南京中观机械电子有限公司(插65) 汕头富力机器制造有限公司(插66) 青岛高科技工业园润兴塑胶厂(插67) 苏州兴泰阳光化学助剂有限公司(插68) 江苏省建湖县兴隆尼龙有限公司(插69) 上海艺孟橡塑有限公司(插70) 南京聚星高分子材料有限公司(插71) 慈溪市华通塑化有限公司(插72) 徐州金亚粉体有限责任公司(插73) 张家港市杨舍天马计算机制模厂(插74) 余姚市中发工程塑料有限公司(插75) 济南泰星精细化工有限公司(插75) 上海逊达橡塑机械制造有限公司(插76) 中芬合资南京金陵奥普特高分子材料有限公司(插77) 温州俊尔高聚物有限公司(插78) 上海格润亚纳米材料有限公司(插79) 江苏南大紫金智能科技有限公司(封三) 南京聚隆工程塑料有限公司(封底)