



普通高等教育材料成型及控制工程
系列规划教材

注塑成型工艺与模具设计

池成忠 主 编
沈洪雷 副主编



化学工业出版社



普通高等教育材料成型及控制工程
系列规划教材

注塑成型工艺与模具设计

池成忠
沈洪雷

主 编
副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据教育部高等学校材料成型及控制工程专业人才培养目标与规划的要求组织编写的。全书共6章。第1~3章是塑料成型与模具设计的基础,全面介绍了高分子聚合物结构特点与性能、塑料的组成与注塑成型工艺、塑件的结构工艺性。第4章详尽介绍了应用最为广泛的注塑成型模具的结构及其设计,其内容包括注塑模基本结构与注塑机、分型面的选择与浇注系统设计、成型零部件设计、模架选择与结构零部件设计、推出机构设计、侧向分型抽芯机构、温度调节系统。第5章简要介绍了压缩成型工艺与压缩模设计、压注成型工艺与压注模设计、挤出成型工艺与挤出模设计、中空吹塑成型工艺与模具设计以及气体辅助注塑成型等新技术及其应用。第6章介绍了注塑模具用材料。附录中还整理汇总了必要的注塑工艺与模具设计用数据。

本书适合于高等工科院校材料成型及控制工程专业(模具方向)使用,也可供机械类专业(模具方向)选用,亦可供模具企业有关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

注塑成型工艺与模具设计/池成忠主编. —北京:化学工业出版社, 2010.7

(普通高等教育材料成型及控制工程系列规划教材)

ISBN 978-7-122-08728-7

I. 注… II. 池… III. ①塑料成型-高等学校-教材
②注塑-塑料模具-设计-高等学校-教材 IV. TQ320.66

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第102212号

责任编辑:彭喜英 杨 菁

文字编辑:李 玥

责任校对:顾淑云

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 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张13¼ 字数325千字 2010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:26.00元

版权所有 违者必究

普通高等教育材料成型及控制工程系列规划教材 编审委员会

主 任 李春峰

委 员 (按姓氏笔画排序)

王文先	王东坡	王成文	王志华	王惜宝	韦红余
龙文元	卢百平	田文彤	毕大森	刘 峰	刘雪梅
刘翠荣	齐芳娟	池成忠	许春香	杨立军	李 日
李云涛	李志勇	李金富	李春峰	李海鹏	吴志生
沈洪雷	张金山	张学宾	张柯柯	张彦敏	陈茂爱
陈翠欣	林晓婷	孟庆森	胡绳荪	秦国梁	高 军
郭俊卿	黄卫东	焦永树			

序

材料成型及控制工程专业是1998年国家教育部进行专业调整时,在原铸造专业、焊接专业、锻压专业及热处理专业基础上新设立的一个专业,其目的是为了改变原来老专业口径过窄、适应性不强的状况。新专业强调“厚基础、宽专业”,以拓宽专业面,加强学科基础,培养出适合经济快速发展需要的人才。

但是由于各院校原有的专业基础、专业定位、培养目标不同,也导致在人才培养模式上存在较大差异。例如,一些研究型大学担负着精英教育的责任,以培养科学研究型和科学研究与工程技术复合型人才为主,学生毕业以后大部分攻读研究生,继续深造,因此大多是以通识教育为主。而大多数教学研究型和教学型大学担负着大众化教育的责任,以培养工程技术型、应用复合型人才为主,学生毕业以后大部分走向工作岗位,因此大多数是进行通识与专业并重的教育。而且目前我国社会和工厂企业的专业人才培养体系没有完全建立起来;从人才市场来看,许多工厂企业仍按照行业特征来招聘人才。如果学生在校期间的专业课学得少,而毕业后又不能接受继续教育,就很难承担用人单位的工作。因此许多学校在拓宽了专业面的同时也设置了专业方向。

针对上述情况,教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会于2008年制定了《材料成型及控制工程专业分类指导性培养计划》,共分四个大类。其中第三类为按照材料成型及控制工程专业分专业方向的培养计划,按这种人才培养模式培养学生的学校占被调查学校的大多数。其目标是培养掌握材料成形及控制工程领域的基础理论和专业基础知识,具备解决材料成形及控制工程问题的实践能力和一定的科学研究能力,具有创新精神,能在铸造、焊接、模具或塑性成形领域从事设计、制造、技术开发、科学研究和管理等工作,综合素质高的应用型高级工程技术人才。其突出特色是设置专业方向,强化专业基础,具有较鲜明的行业特色。

由化学工业出版社组织编写和出版的这套“材料成型及控制工程系列规划教材”,针对第三类培养方案,按照焊接、铸造、塑性成形、模具四个方向来组织教材内容和编写方向。教材内容与时俱进,在传统知识的基础上,注重新知识、新理论、新技术、新工艺、新成果的补充。根据教学内容、学时、教学大纲的要求,突出重点、难点,力争在教材中体现工程实践思想。体现建设“立体化”精品教材的宗旨,提倡为主干课程配套电子教案、学习指导、习题解答的指导。

希望本套教材的出版能够为培养理论基础和专业知识扎实、工程实践能力和创新能力强、综合素质高的材料成形及加工的专业性人才提供重要的教学支持。

教育部高等学校材料成型及控制工程专业教学指导分委员会主任

李春峰

2010年4月

前 言

近年来,随着世界制造业的逐步转移和我国机械、汽车、家电、电子信息和建材等国民经济支柱产业的快速发展,塑料制品的应用日渐广泛,塑料工业发展迅速。塑料模具在塑料制品生产中是必要的工艺装备,目前,塑料模具在整个模具行业中所占比重约为30%,在模具进出口中的比重高达50%~70%,模具技术水平反映了一个国家的制造工艺水平。塑料制品的应用为塑料模具提供了一个广阔的市场,模具的规范化设计、材料的合理选用、高寿命与低成本等对模具设计者提出了较高要求。大型化、高精度、多功能的新型模具将受到青睐。为了能及时体现和反映本行业的新方法、新技术,更好地满足本科材料成型及控制工程专业人才培养目标与规划的要求,特组织编写了本书。

本书由池成忠担任主编、沈洪雷担任副主编。其中,第1、2、3、5和6章由常州工学院沈洪雷编写,第4章和附录由太原理工大学池成忠编写,常州工学院张建梅参与了第1和2章中部分内容的编写,常州工学院栗慧参与了第5章中部分内容的编写,太原理工大学林飞参与了第6章和附录中部分内容的编写,高颜萌、邬彩虹、屈繁敏和焦瑞萍参与了书中部分图形的绘制工作。

本书作为一本教材,广泛汲取了国内众多专家学者的研究成果,主要参考文献附后,未及一一注明,在此谨表谢意。由于编者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,敬请读者批评指正。

编 者

2010年5月

目 录

第 1 章 塑料成型基础	1
1.1 塑料成型在工业生产中的地位	1
1.1.1 塑料及塑料工业的发展现状	1
1.1.2 塑料成型在工业生产中的地位	2
1.2 聚合物的分子结构和物理状态	2
1.2.1 聚合物的分子结构	2
1.2.2 聚合物的物理状态	5
1.2.3 聚合物的流变学性质	6
1.3 聚合物在成型过程中的物理和化学变化	9
1.3.1 聚合物的结晶	10
1.3.2 聚合物的取向作用	10
1.3.3 聚合物的交联	11
1.3.4 聚合物的降解	11
1.4 塑料的组成及其特性	12
1.4.1 塑料的组成	12
1.4.2 塑料的分类	14
1.4.3 塑料的特性	15
1.5 塑料的成型性能	15
1.5.1 流动性	15
1.5.2 收缩性	16
1.5.3 吸湿性	16
1.5.4 热敏性	17
1.6 常用塑料	17
1.6.1 热塑性塑料	17
1.6.2 热固性塑料	22
第 2 章 注塑成型工艺	24
2.1 注塑成型工艺	24
2.1.1 成型前的准备	24
2.1.2 注塑成型过程	26
2.1.3 塑件的后处理	28
2.2 注塑成型工艺参数	28
2.2.1 温度	28
2.2.2 压力	30
2.2.3 成型周期	33
2.3 注塑件成型缺陷分析	33
第 3 章 塑件的成型工艺性	35
3.1 尺寸和精度	35
3.2 表面粗糙度	36
3.3 结构设计	36
3.3.1 形状	36
3.3.2 脱模斜度	37
3.3.3 壁厚	37
3.3.4 加强筋及防变形结构	39
3.3.5 支承面及凸台	40
3.3.6 圆角	40
3.3.7 孔的设计	41
3.4 螺纹设计	43
3.5 齿轮设计	44
3.6 嵌件设计和自攻螺钉	45
3.7 铰链	48
3.8 标记、符号、文字	48
第 4 章 注塑成型模具结构与设计	50
4.1 注塑模具的结构	50
4.1.1 模具的结构组成	50
4.1.2 模具的分类	51
4.2 注塑模与注塑机的关系	57
4.2.1 注塑机	57
4.2.2 注塑机的基本技术参数	59
4.2.3 注塑机的型号规格	61
4.2.4 注塑模具与注塑机的关系	61
4.3 塑件在模具中的位置	63
4.3.1 型腔数量确定	63
4.3.2 型腔布置	64
4.3.3 分型面的设计	64
4.4 普通浇注系统设计	67
4.4.1 主流道设计	68
4.4.2 分流道设计	69
4.4.3 浇口的设计	70
4.4.4 浇注系统的平衡	75
4.4.5 冷料穴和拉料杆的设计	76
4.4.6 排气槽的设计	77
4.5 成型零件设计	77
4.5.1 结构设计	78
4.5.2 工作尺寸的计算	82
4.5.3 型腔壁厚和支承板厚度的设计 计算	86
4.6 合模导向机构设计	89

4.6.1 导柱导向机构	90	5.2.2 压注成型的工艺过程	152
4.6.2 锥面定位机构	91	5.2.3 压注成型的工艺参数	152
4.7 推出机构设计	92	5.2.4 压注成型制品的缺陷及解决方法	153
4.7.1 推出机构的组成与分类	92	5.2.5 压注模结构	153
4.7.2 推出力的计算	93	5.2.6 压注模与液压机的关系	156
4.7.3 简单推出机构	94	5.3 挤出成型工艺与模具结构	157
4.7.4 推出机构的导向与复位	97	5.3.1 挤出成型原理及特点	157
4.7.5 其他推出机构	98	5.3.2 挤出成型工艺过程	158
4.8 侧向分型抽芯机构设计	106	5.3.3 挤出成型工艺参数	159
4.8.1 分类与组成	106	5.3.4 挤出模结构组成及分类	160
4.8.2 抽拔距离和抽拔力的计算	107	5.4 中空吹塑成型	162
4.8.3 斜导柱侧向分型抽芯机构	108	5.4.1 中空吹塑成型原理及分类	162
4.8.4 斜滑块分型抽芯机构	118	5.4.2 中空吹塑成型工艺参数	163
4.8.5 弯销侧向分型抽芯机构	121	5.4.3 中空吹塑制件结构工艺性	164
4.8.6 斜导槽侧向分型抽芯机构	122	5.4.4 中空吹塑设备	166
4.9 温度调节系统设计	123	5.4.5 挤出吹塑模具设计	168
4.9.1 模具温度对塑件成型的影响	124	5.5 塑料成型新技术	170
4.9.2 加热系统设计	124	5.5.1 气体辅助注塑成型技术	170
4.9.3 冷却系统设计	126	5.5.2 叠层注塑成型技术	173
4.10 热流道注塑模具	129	5.5.3 双色注塑成型技术	175
4.10.1 模具特点	129	第6章 注塑模材料的选用	180
4.10.2 模具对塑料的要求	130	6.1 注塑模的工作条件和失效形式	180
4.10.3 浇注系统的类型及结构	130	6.1.1 注塑模的工作条件	180
4.11 注塑模标准模架	133	6.1.2 注塑模的失效形式	180
4.11.1 标准模架的结构组成	134	6.2 注塑模具材料	181
4.11.2 标准模架的类型	134	6.2.1 注塑模对材料的要求	181
4.11.3 标准模架的选用	136	6.2.2 常用注塑模具材料	183
4.11.4 注塑模具标准零件	136	6.2.3 注塑模具新材料	185
4.12 注塑模具设计步骤	136	6.3 模具材料的选用	188
4.12.1 接受任务书	137	6.3.1 成型零件	188
4.12.2 收集、分析、消化原始资料	137	6.3.2 非成型零件材料的选用	189
4.12.3 塑件注塑成型工艺规程的制定	137	附录 注塑工艺与模具设计常用数据	192
4.12.4 模具结构设计	138	附表1 常用塑料的收缩率	192
4.12.5 模具结构草图的绘制	139	附表2 常见塑料的注塑工艺参数	193
4.12.6 注塑机主要技术参数的校核	139	附表3 注塑件成型缺陷分析	196
4.12.7 绘制模具总装图和零件图	139	附表4 塑件尺寸公差表	197
第5章 其他塑料成型工艺与模具	142	附表5 常用塑件公差等级的选用	199
5.1 压缩成型工艺与模具结构	142	附表6 部分国产SZ系列注塑机主要技术参数	200
5.1.1 压缩成型工艺过程	142	附表7 凸模与凹模制造精度	201
5.1.2 压缩成型的工艺参数	144	附表8 常见塑料的物理性能参数	201
5.1.3 压缩模结构	145	附表9 注塑模中小型标准模架的尺寸组合	202
5.1.4 压缩模与压机的关系	148	参考文献	203
5.2 压注成型工艺与模具结构	150		
5.2.1 压注成型原理及其特点	150		

第 1 章 塑料成型基础

1.1 塑料成型在工业生产中的地位

1.1.1 塑料及塑料工业的发展现状

塑料工业是一门新型材料工业，它包含塑料生产（树脂和半成品生产）和塑料制品生产（也称塑料成型或塑料加工业）两大领域。

塑料工业早在 19 世纪已开始了半合成的硝酸纤维（赛璐珞）、醋酸纤维（醋酸丝、胶片）的生产。1907 年贝克莱发明酚醛树脂并以木粉为填料获得了真正意义上的合成塑料——酚醛塑料。我国的塑料工业起步稍晚于欧美，1926 年上海胜德赛珍厂开始生产酚醛树脂及模塑粉（电木粉），随后，广州、天津、重庆等地相继建立了一批手工业作坊式的塑料加工厂，主要原料依赖进口，产品品种少。到 1949 年，全中国的塑料产量才 400 吨左右。中华人民共和国成立后，酚醛塑料等热固性塑料有所发展。到 2004 年，我国的塑料制品产量已接近 1850 万吨，2006 年超过了 2500 万吨，稳占轻工业生产总值的第三位及出口总值的第五位。作为轻工行业支柱产业之一的塑料行业，近几年增长速度一直保持在 10% 以上，在保持较快发展速度的同时，经济效益也有新的提高。塑料制品行业企业产值总额在轻工行业 19 个主要行业中位居第三，实现产品销售率 97.8%，高于轻工行业平均水平。从合成树脂、塑料机械和塑料制品生产来看，都显示出中国塑料工业强劲的发展势头。

中国塑料工业从无到有、从小到大、从弱到强，经过长期的发展和面向全球的开放，已形成具有相当规模的完整体系，包括塑料的生产、成型工艺、塑料机械设备、模具工业以及科研、人才培养等各方面都取得了可喜的成就，成为与钢材、水泥、木材并驾齐驱的基础材料产业，其使用领域已远远超越上述三种材料。近年来，我国塑料加工工业有了突飞猛进的发展，产量、质量和效益都有了大幅度的提高，新产品层出不穷，应用领域不断扩大，我国已跨入了世界十大塑料制品生产大国的行列。我国的塑料工业正得到蓬勃发展。

塑料工业之所以发展如此迅猛，主要原因在于塑料具有以下优良性能：

① 塑料一般比较轻，普通塑料的密度一般仅为 $0.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ ，这对于要求减轻自重的汽车、船舶、航空设备以及建筑等行业具有特殊的意义；

② 绝缘性能好，介电损耗低，是电子工业中不可缺少的原材料；

③ 化学稳定性高，塑料对酸、碱等许多化学物品具有良好的耐腐蚀性能；

④ 具有较好的耐磨、自润滑及减震、隔声性能；

⑤ 成型性能好，塑料具有很好的流动性和塑性，可以利用不同的方法制作不同形状的制品。

因此，塑料已经渗透到人们生活和生产的各个领域，并成为解决技术关键的不可缺少的材料。在家用电器、日用五金、仪器仪表、机械制造、化工、医疗健身器材、建筑材料、汽车工业、交通运输、农用器械以及兵器、航空航天等工业中，塑料已成为木材、皮革和金属

材料的良好代用品。

1.1.2 塑料成型在工业生产中的地位

塑料是一大类庞杂的合成材料，由于其制造工艺和用途的不同，同一种塑料可用多种方法加工成型，导致塑料制品的形状复杂多变。常见的塑料制品通常为模压制品，注塑制品，单丝、棒、管、薄膜和板材等挤出和压延型材，人造革、涂层及泡沫塑料，层压品等。

塑料的应用范围非常广泛，几乎各行各业都少不了塑料的存在。我国的塑料制品规模企业主要集中在东南沿海等经济发达地区，其中广东占 22%，浙江占 19%，江苏占 11%，三省合计占 52%，2006 年三省的塑料制品产量合计占全国的 56.8%。同时，我国各地塑料制品业已形成了较为鲜明的地域特色：广东省以塑料管及附件、塑料包装箱及容器、日用塑料制品及其他塑料制品为主；浙江省以塑料薄膜、塑料人造革合成革为主；江苏省以泡沫塑料为主；山东省以农膜、塑料编织品为主；辽宁省以塑料型材为主，其产量均居全国首位。

塑料制品的生产主要包括塑料的成型、机械加工、修饰和装配四个连续过程（有些塑料在成型前还需要进行预处理），其中塑料的成型是最重要的，是一切塑料制品和生产型材的必经过程。其他工序，通常根据制品的要求来定，后三个工序有时也称为二次加工。

塑料成型加工是将塑料转变为制品或型材的一种工程技术。始于 18 世纪 40 年代，经过 100 多年的发展，到 20 世纪 50 年代形成了庞大的产业。20 世纪 60 年代后，技术日趋成熟。20 世纪 70 年代以来，由于基础理论研究的不断深入，塑料成型加工已从一项实用技术发展为一门应用科学。近年来，为了提高制品的尺寸精度、改进性能、节省原料、简化工艺以及提高劳动生产率，各种复合的塑料成型加工新技术发展很快。

塑料成型一般包括粉状或粒状塑料的输送、压缩、加热熔化、混合、熔体输送、成型、冷却固化、后加工等各个操作单元。在工业上，往往把这些操作单元结合在一台设备或几台设备中完成。成型出来的制品，具有质量轻、强度好、耐腐蚀、绝缘性能好、色泽鲜艳、外观漂亮等优点，成型过程中设备操作简便，生产效率高，生产过程易于实现自动化；且塑料可加工成任意形状的塑料制品，在大批量生产条件下，成本低、质量高、效率高。因此，塑料成型在塑料制品的生产乃至塑料工业中占有非常重要的地位。

塑料成型的种类很多，传统上按成型的方法进行分类。可以分为注塑成型、挤塑成型、压延成型、模压成型、层压成型、传递模塑成型、浇注成型、冷压成型、烧结成型、热成型、旋转成型、吹塑成型、塑料二次加工等。

1.2 聚合物的分子结构和物理状态

1.2.1 聚合物的分子结构

任何物质的性能都是由结构决定的，聚合物（或称高分子材料）也不例外。性能取决于结构，聚合物材料结构与性能间的关系是确定其加工成型工艺的依据。塑料是以树脂为主要成分的一种聚合物，研究塑料成型工艺，当然有必要先对聚合物的结构性能有一定的了解，以便于更好地了解塑料的结构与物理性能的关系，以此指导我们正确的选择和使用塑料成型材料，改进成型材料，创造新的成型材料，进行各种塑料改性，以改进其成型性能，从而成功的进行塑料成型工艺的研究。

1.2.1.1 高分子与低分子

高分子与低分子的区别在于前者相对分子质量很高,通常将相对分子质量高于1万的称为高分子,相对分子质量低于1000的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(又名齐聚物)。一般高聚物的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$;相对分子质量大于这个范围的又称为超高相对分子质量聚合物。

英文中“高分子”或“高分子化合物”主要有两个词,即 polymers 和 macromolecules。前者可译作聚合物或高聚物,后者可译作大分子。这两个词虽然常混用,但仍有一定区别,前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子,而后者指相对分子质量很大的一类化合物,它包括天然和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

与低分子相比,高分子化合物的主要结构特点是:

- ① 相对分子质量大,相对分子质量往往存在着一定的分布;
- ② 分子间相互作用力大,分子链有柔顺性;
- ③ 晶态有序性较差,但非晶态却具有一定的有序性。

1.2.1.2 高聚物的结构特点

高聚物的结构非常复杂,至今对高聚物结构的研究仍是热点。一般地,高聚物结构分为高分子链结构和高分子凝聚态结构两大类型。其中,高分子链结构又可分为高分子近程结构和远程结构:近程结构是指单个大分子与基本结构单元有关的结构,包含结构单元的化学组成、结构单元的链接方式、结构单元的空间立体结构、支化和交联以及结构单元链接序列等;远程结构是指由若干重复单元组成的链段的排列形状,包含高分子链尺寸(分子量、均方半径和均方末端距)、高分子链的形态(高分子链的构象、柔性与刚性)。高分子凝聚态结构是指许多大分子聚集在一起而成的聚合物材料的结构,包含高聚物的晶态结构和非晶态结构、液晶结构、高聚物取向结构以及高聚物多相结构等。

高分子聚合物的分子量大,所含原子数多,每个高分子里含有一种或多种原子或原子团,这些原子或原子团按照一定方式排列成许多由具有一定结构的重复小单元组成的大分子链,其中这些重复的结构小单元被称为结构单元。如果这种大分子链的主链全是由碳原子以共价键相连接而成,这样的高分子称为碳链高分子,如聚乙烯、聚丙烯等。我们所说的热塑性塑料常属于这一类。高分子主链中除含有碳原子外,还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接的这种高分子称为杂链高分子,如聚甲醛、聚酰胺和聚砜等,这类高聚物一般是我们所说的工程塑料,具有耐热、高强度的特性。高分子链的化学组成不同,高聚物的结构性能也不同。

(1) 高分子链结构特点 高分子链的近程结构与高聚物的凝聚态结构和性能是密切相关的。高分子链结构单元的化学组成是指聚合成高分子链的结构单元的化学结构,比如,聚乙烯,其分子式为 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 。由聚乙烯分子式可见,其结构主要是由碳原子、氢原子组成的,聚乙烯大分子就是由两千多个乙烯单体构成的。聚合物的分子链可呈现出不同形状,如线状,支链状或网状,线型分子链组成的高分子称作线型聚合物,网状分子链组成的高分子称作体型聚合物。

简单来说,高聚物的链结构主要特点为:①分子呈现链式结构。从 H. Staudinger 提出大分子学说以来,现已知道各种天然高分子、合成高分子和生物高分子都具有链式结构,即高分子是由多价原子彼此以共价键结合而成的长链状分子,长链中的结构单元很多($10^3 \sim 10^5$ 数量级),一个结构单元相当于一个小分子,具有周期性,高分子长链可以由一种(均

聚物)或几种(共聚物)结构单元组成。②高分子链具有柔性。所谓的柔性是指一种分子链卷曲的现象:由单键键合而成的高分子主链一般都具有一定的内旋转自由度,结构单元间的相对转动使得分子链成卷曲状,这种现象就称为高分子链的柔性,由内旋转而形成的原子空间排布称为构象,分子链内结构的变化可能使旋转变得困难或不可能,这样的分子链被认为变成了刚性链。③合成高分子材料的聚合物反应是一个随机过程,反应产物一般是由长短不一的高分子链所组成,聚合物分子的分子量是不均一的,这就是一般所说的高聚物的多分散性。如果合成时所用单体在两种以上,则共聚反应的结果不仅存在分子链长短的分布,而且每个链上的化学组成也有一个分布。

聚合物分子的链结构不同,其性质也不同。线型聚合物包括带有支链的线型聚合物[图1-1(b)],其物理特性是具有弹性和塑性,在适当的溶剂中可溶胀或溶解,随温度的不断升高,聚合物微观表现为分子链逐渐由链段运动乃至整个分子链的运动,宏观表现为聚合物逐渐开始软化乃至熔化状态而流动,这些特性随温度的降低而呈现逆向性,具有这种特性的塑料通常称为热塑性塑料,热塑性塑料可回收利用。体型聚合物的大分子之间形成立体网状结构[图1-1(c)],它具有脆性,弹性较高,塑性较低,成型前是可溶可熔的,一旦成型固化后,就成为既不溶解也不熔融的固体,这种性质的塑料被称为热固性塑料。

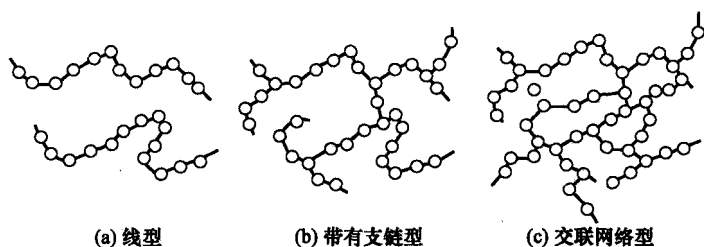


图 1-1 聚合物分子的链结构

(2) 高聚物的聚集态结构特点 聚集态为物质的物理状态,是根据物质的分子运动在宏观力学性能上的表现来区分的,通常包括固体、液体和气体。相态为物质的热力学状态,是根据物质的结构特征和热力学性质来区别的,包括晶态(相)、液态(相)和气态(相)。一般情况下,固体就是晶态(相),但也有例外,例如,玻璃不能流动,具有一定形状,属于固体。但从结构上讲,是一种过冷液体,属于液态(相)。除了上述物质三态外,“液晶”具有流动性,从物理状态而言为液体,但其结构上保存着一维或二维有序排列,属于兼有部分晶体和液体性质的过渡或中介状态——液晶态。高聚物的聚集态是指高分子链之间的几何排列和堆砌状态,包括固体和液体。固体又有晶态和非晶态之分,非晶态聚合物属液相结构(即非晶固体),晶态聚合物属晶相结构。聚合物熔体或浓溶液是液相结构的非晶液体。液晶聚合物是一种处于中介状态的物质。聚合物不存在气态,这是因为高分子的分子量很大,分子链很长,分子间作用力很大,超过了组成它的化学键的键能。

高聚物聚集态结构的特点主要表现在:①聚集态结构具有复杂性。这是因为高分子链依靠分子内和分子间的范德华力相互作用堆积在一起,可导致结晶态结构和非晶态结构。高聚物的晶态结构比小分子物质的晶态有序程度差得多,但高聚物的非晶态结构却比小分子物质液态的有序程度高。高分子链具有特别的堆砌方式,分子链的空间形状可以是卷曲的、折叠的和伸直的,还可能形成某种螺旋结构。如果高分子链是由两种以上的不同化学结构的单体结构所组成,则化学结构不同的高分子链段由于相容性的不同,可能形成多种多样的微相结

构。复杂的凝聚态结构是决定高分子材料使用性能的直接因素。②具有交联网络结构。某些种类的高分子链能够以化学键相互连接形成高分子网状结构,这种结构是橡胶弹性体和热固性塑料所特有。这种高聚物既不能被溶剂溶解,也不能通过加热使其熔融。交联度对此类材料的力学性能有着重要影响。高聚物长链大分子堆砌在一起可能导致链的缠结,缠结点可看成为可移动的连接点。

高分子链的结构决定了聚合物的基本性能特点,而聚集态与材料的性能有着直接的关系。其中结晶对聚合物的性能影响重大,因为结晶造成了高分子的紧密聚集态,增强了分子间的作用力,所以会使聚合物的强度、硬度、刚度及熔点、耐热性和耐化学性等都有所提高,而那些与链运动有关的性能诸如弹性、伸长率和冲击强度等则降低。因而,研究聚合物的聚集态结构特征、形成条件及其与材料性能之间的关系,对于控制成型加工条件,以便于获得预定结构和性能的材料,对于材料的物理改性和材料设计都具有十分重要的意义。

1.2.2 聚合物的物理状态

聚合物在不同温度下表现出来的分子热运动特征称为聚合物的物理状态。高聚物的物理状态主要随温度而变化,是某一温度下的客观表现。图 1-2 所示是线型无定形聚合物和线型结晶型聚合物受恒定压力时的变形程度与温度的关系曲线。由图中可以看出,对于线型无定形聚合物,当温度较低时,试样成刚性固体状态,在外力作用下只发生较小变化。当温度升到某一范围后,试样的形变明显增加,并在随后的温度区间达到一种相对稳定的形变,在这一区域中,试样变成柔软的弹性体,温度继续升高时,形变基本上保持不变;温度再进一步升高,则形变量又逐渐加大,试样最后完全变成黏性的流体。根据这种变化特征,可以把非晶态高聚物按温度区域不同划分为三种力学状态——玻璃态、高弹态和黏流态。玻璃态和高弹态之间的转变称为玻璃化转变,对应的转变温度即玻璃化温度,通常用 T_g 表示。高弹态与黏流态之间的转变温度称为黏流温度,用 T_f 表示。

非晶高聚物随温度变化出现的这三种力学状态是高聚物分子内部处于不同运动状态的宏观表现。一般非晶高聚物在 25°C 左右,基本是处于玻璃态,在玻璃态下,由于温度较低,分子运动的能量很低,不足以克服主链内旋转的位垒,因此不足以激发起链段的运动,链段处于被冻结的状态,只有那些较小的单元,如侧基、支链和小链节能运动,因此,高分子链不能实现从一种构象到另一种构象(构象是指由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态)的转变。此时,当非晶态高聚物在较低的温度下受到外力时,由于链段运动被冻结,只能使主链的键长和键角有微小的改变,因此,表现在宏观上,就是高聚物受力后,形变很小,而且是可逆的,弹性模量较高,聚合物处于刚性状态。此时,物体受力的变形符合虎克定律,即应力与应变成正比,并在瞬时达到平衡。聚合物处于玻璃态时硬而不脆,可做结构件使用,但使用温度是有要求的,不能太低,否则会发生断裂,使塑料失去使用价值,通常有一个温度极限 T_b ,这个温度被称作脆化温度,它是塑料使用的下限温度。

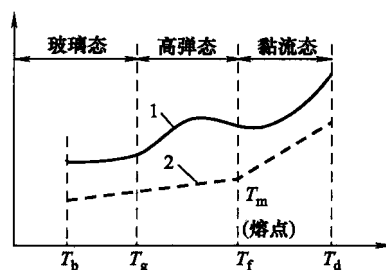


图 1-2 聚合物温度-形变图

1—线型无定形聚合物; 2—线型结晶型聚合物;

T_b —脆化温度; T_g —玻璃化温度;

T_f —黏流温度; T_d —热分解温度

力后,形变很小,而且是可逆的,弹性模量较高,聚合物处于刚性状态。此时,物体受力的变形符合虎克定律,即应力与应变成正比,并在瞬时达到平衡。聚合物处于玻璃态时硬而不脆,可做结构件使用,但使用温度是有要求的,不能太低,否则会发生断裂,使塑料失去使用价值,通常有一个温度极限 T_b ,这个温度被称作脆化温度,它是塑料使用的下限温度。

当 $T > T_g$ 时，随着温度的升高，分子热运动的能量逐渐增加，当足以克服分子内旋转的位垒时，就激发了链段运动，链段可以通过主链中单键的内旋转不断改变构象，甚至可以使部分链段产生滑移，也就是说，当温度升高到某一温度，链段的运动都可以觉察到了，则高聚物进入高弹态。在高弹态下，高聚物受到外力时，分子链可以通过单键的内旋转和链段的改变构象以适应外力的作用。例如受到拉伸力时，分子链可以从卷曲状态变到伸展状态，因而宏观上表现为弹性回缩，也即除去外力，变形量可以恢复，弹性是可逆的。由于这种变化是外力作用促使高聚物主链发生内旋转的过程，它所需的外力显然比高聚物在玻璃态时变形（改变化学键的键长和键角）所需的外力要小得多，而形变量却很大，弹性模量显著降低，这是非晶高聚物在此状态下特有的力学性质，我们称这种状态为高弹态。高弹性的模量远远小于普弹态，而形变量却远大于普弹态。有一些高分子材料在常温下就处于高弹态，诸如橡胶。

当 $T > T_f$ 时，高分子链不仅链段的松弛时间缩短了，而且整个分子链也开始滑动，整个分子链相互滑动的宏观表现即是：高聚物在外力作用下发生黏性流动。这种流动同低分子流动相类似，是不可逆变形，当外力除去后，形变再不能自发恢复。但当温度继续上升，超过某一温度极限 T_d 时，聚合物就不能保证其尺寸的稳定性和使用性能，通常将 T_d 称为分解温度。高聚物在 $T_f \sim T_d$ 之间是黏流态，塑料的成型加工就是在此范围内进行的。表 1-1 为非晶高聚物不同状态下的物理、工艺性能。

表 1-1 热塑性塑料在不同状态下的物理、工艺性能

状 态	玻 璃 态	高 弹 态	黏 流 态
温度	$T_b \sim T_g$	$T_g \sim T_f$	$T_f \sim T_d$
分子状态	分子纠缠为无规则线团或卷曲状	分子链展开，链段运动	高分子链运动，彼此滑移
物理状态	坚硬的固态	高弹态固态，橡胶状	塑性状态或高黏滞状态
加工可能性	可作为结构材料进行车、铣、刨、镗、锯、钻等机械加工	弯曲、吹塑、压延、冲压等，成型后会产生较大的内应力	可注射、挤出、压缩、压注等，成型后应力小

对于高度交联的体型聚合物，（热固性塑料），由于其分子运动阻力大，一般温度对其力学状态的改变较小，因此，通常不存在黏流态甚至高弹态。

对于晶态高聚物，由于晶区通常都存在非晶区，非晶部分在不同的温度条件下，也一样要发生上述两种转变，但随着结晶度的不同，结晶高聚物的宏观表现是不一样的。在轻度结晶的高聚物中，微晶体起着类似交联点的作用，这种试样仍然存在明显的玻璃化转变；当温度升高时，非晶部分从玻璃态转变为高弹态，试样也会变成柔软的皮革状。随着结晶度的增加，相当于交联度的增加，非晶部分处在高弹态的结晶高聚物的硬度将逐渐增加，到结晶度达到 40% 时，微晶体彼此衔接，形成贯穿整个材料的连续结晶相，此时，结晶相承受的应力要比非结晶相大得多，使材料变得坚硬，宏观上将觉察不到它有明显的玻璃化转变，其温度曲线在 $T < T_m$ （熔点）以前不出现明显的转折。

1. 2. 3 聚合物的流变学性质

聚合物流变学研究的是聚合物材料在外力作用下产生的力学现象，如应力、应变及应变速率等与聚合物流动时的自身黏度（流体流动时，内部抵抗流动的阻力称为黏度）之间的关系，以及影响聚合物流动的各种因素，诸如聚合物的分子结构、分子量的大小及其分布、成

型温度、成型压力等。注塑成型中，聚合物的成型是依靠聚合物自身的变形和流动实现的，故有必要了解聚物流变学，以便于应用流变学理论正确地选择和确定合理的成型工艺条件，设计合理的注塑成型系统和模具结构。

1.2.3.1 牛顿流体与非牛顿流体

流体在管内一般有两种流动状态：层流和湍流。层流的特征是流体的质点的流动方向与流道轴线平行，与管边壁等距离的液层，其流动速率也相同，所有流体的质点的流动轨迹均相互平行。如图 1-3 (a) 所示。湍流的特点是管内的流体质点除了在与轴线平行的方向流动外，还在管内的横向上做不规则的任意流动，质点的流动轨迹成紊乱状态。如图 1-3 (b) 所示。下面的公式是由英国物理学家雷诺提出的，流体的流动状态转变条件（由层流变为湍流）：

$$Re = Dv\rho/\eta > Re_c \quad (1-1)$$

式中 Re ——雷诺数，为一无量纲的数群；

D ——管道直径；

ρ ——流体的密度；

v ——流体的速率；

η ——流体的剪切黏度；

Re_c ——临界雷诺数。

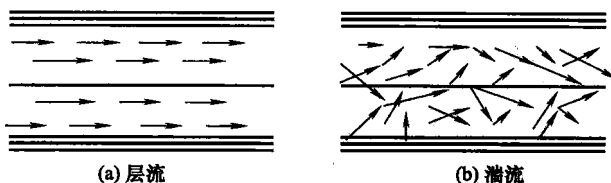


图 1-3 流体质点在管内流动的轨迹

其中临界雷诺数 Re_c 的大小与流道的断面形状和流道壁的表面粗糙度有关系，对于光滑的圆管， $Re_c = 2000 \sim 2300$ ，故只有当 Re 的值大于 $2000 \sim 2300$ 时，流体流动的状态才能转变为湍流。大多数聚合物熔体的黏度都很高，成型时的流速不大，流体流动的 Re 值远小于 Re_c ，一般为 10 左右，因此，通常可将聚合物熔体的流动视为层流状态来进行研究。

所谓的牛顿流体是指当流体以切变方式流动时，其切应力与剪切速率间符合以下线性关系：

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1-2)$$

式中 $\dot{\gamma}$ ——单位时间内流体所产生的切应变，一般称作剪切速率， s^{-1} ；

η ——比例常数，也称为牛顿黏度， $Pa \cdot s$ ， η 的大小反映了牛顿流体抵抗外力引起流动变形的能力；

τ ——剪切应力， N 。

非牛顿流体是指当流体以切变方式流动时，切应力和剪切速率之间成非线性关系。除极少数外，绝大多数聚物流体在塑料成型条件下的流动行为均为非牛顿流体。大多数高聚物熔体都可视为非牛顿流体。非牛顿流体一般服从指数流动规律。

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1-3)$$

式中 K ——聚合物的黏度系数，该系数与聚合物的种类及温度有关，反映了聚合物熔体黏稠性的大小；

n ——称为非牛顿指数，该值的大小反映了聚合物熔体偏离牛顿性质的程度，是与聚合物的种类及温度有关的常数。

与牛顿流体公式相比较，上式也可转变为如下表示方法：

$$\tau = K\dot{\gamma}^{n-1}\dot{\gamma} = \eta_a\dot{\gamma} \quad (1-4)$$

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1-5)$$

在式 (1-4) 与式 (1-5) 两式中， η_a 一般被称为表观黏度，与牛顿流体的 η 物理意义相同，反映了服从指数流动规律的非牛顿流体抵抗外力引起流动变形的能力。 η_a 与聚合物的种类、温度及剪切速率的大小有关。公式 (1-3) 中的 K 值及 n 值均可由实验测定。之所以说 n 的大小反映了聚合物熔体偏离牛顿性质的程度，是因为，当 $n=1$ 时， $\eta_a = K = \eta$ ，这时，非牛顿流体就转变为了牛顿流体。当 $n \neq 1$ 时，绝对值 $|1-n|$ 越大，流体的流动性越强，剪切速率对表观黏度 η_a 影响也越大。当其他条件一定时， K 值的大小反映了流体黏稠性的程度。

1.2.3.2 假塑性液体的流变学性质及其影响因素

(1) 假塑性液体的流变学性质 非牛顿流体也称为黏性液体，当公式 (1-3) 中的 $n < 1$ 时，这种黏性液体称为假塑性液体，大多数注塑成型用的聚合物熔体都具有近似假塑性液体的流变学性质。假塑性液体的非牛顿指数 n 通常约为 0.25~0.67，当剪切速率较大时， n 值可降至 0.20。

一般来说，对于假塑性流体而言，当流体处于中等剪切速率区域时，流体变形和流动所需的切应力随剪切速率而变化，并呈指数规律增大；流体的表观黏度也随剪切速率而变化，呈指数规律减小。这种现象被称作假塑性液体的“剪切稀化”。这是因为，聚合物具有大分子结构，当熔体进行假塑性流动时，剪切速率的增大，使熔体所受的切应力加大，从而导致聚合物大分子结构伸长、解缠和滑移的运动加剧，这时，大分子链段的运动相对减少，分子间的相互作用力（范德华力）逐渐减弱，熔体内的自由空间增加，从而导致相对运动加大，宏观上体现为表观黏度相对降低。注塑成型中，多数聚合物的表观黏度对熔体内部的剪切速率具有敏感性，对于这些聚合物，我们可以通过调整剪切速率来控制聚合物的熔体黏度。

(2) 影响聚合物流变性（黏度）的主要因素

① 聚合物结构及组分的影响

a. 分子结构 聚合物的分子结构对聚合物熔体的表观黏度的影响比较复杂，对于主链结构主要是由单键组成等柔顺性较好的聚合物来说，链间的缠结点较多，链的伸长和滑移等流动较容易，呈现的非牛顿性较强。聚合物中存在的支链结构对熔体的表观黏度也有影响，支链程度越大，黏度就越高，则熔体的流动性就越低。这是由于聚合物大分子中存在的支链越长，支化程度越高，则它们与其他大分子缠结越紧，从而导致流动和变形困难，宏观上表现为表观黏度增大。但也不排除一些特殊情况。

b. 分子量及其分布 聚合物的相对分子质量较大时，大分子链加长，分子链的重心移动变慢，链的缠结点增多，解缠、伸长和滑移变得困难，因而宏观上表现为熔体的表观黏度加大。聚合物中的分子量分布越宽，聚合物的熔体黏度就越小，熔体流动性就越好，但成型出的制品性能并不理想。因而，为了提高制品性能，通常要尽量减少聚合物中的低分子物质，尽量使用分子量的分布较窄的材料。

c. 聚合物中添加剂的影响 注塑成型用的聚合物中一般都要添加少量的其他成分，

通常称为助剂，以提高其实用性能。这些助剂有着色剂、润滑剂、稀释剂、增塑剂、稳定剂、抗静电剂、填料等，虽然助剂在聚合物中所占的比例不大，但当聚合物中加入这些助剂后，聚合物大分子间的作用力会发生很大变化，熔体的黏度也会随之改变。例如，增塑剂、润滑剂的加入会使熔体黏度降低，从而提高了熔体的流动性，而多数填料会使熔体黏度增大。

② 温度的影响 一般而言，聚合物在加热升温后，大分子间的自由空间随之增大，分子间作用力减小，分子运动变得容易，从而有利于大分子的流动与变形，宏观上表现为聚合物熔体的表观黏度下降。故在注塑成型过程中可以利用提高温度来降低黏度，提高流动性。但这种利用温度的提高来改善流动性的方法是有条件的，不是任何情况都可使用。主要适用于那些聚合物的黏度对剪切速率不是很敏感或其熔体流动服从牛顿流动规律的流体。

③ 压力的影响 聚合物大分子分子结构复杂，分子间堆砌密度疏松，相互之间有较大的自由空间，因此，当聚合物熔体受到一定压力时，大分子之间的自由空间减少，分子间的堆砌密度增加，分子间距离变小，从而相互间的范德华力增大，宏观上表现为表观黏度的增加。

④ 剪切速率的影响 如前所述，大多数聚合物的熔体黏度都与剪切速率有关，但由于分子结构和性能等方面的差异，导致它们的黏度变化对剪切速率具有不同的依赖性。如图 1-4 所示。

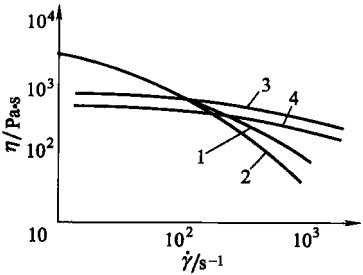


图 1-4 不同聚合物对剪切速率的依赖性

1—聚苯乙烯；2—聚乙烯；
3—聚砜；4—聚碳酸酯

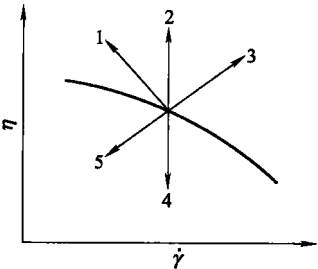


图 1-5 不同因素对聚合物黏度的影响

1—相对分子质量；2—压力；3—填充剂；
4—温度；5—增塑剂或溶剂

以上的流变学性质主要是针对注塑成型生产中的热塑性塑料而言的，图 1-5 表示了上述各因素对聚合物黏度的影响。对热固性塑料来说，注塑成型加工过程中黏度的变化与热塑性塑料存在着本质的区别。

1.3 聚合物在成型过程中的物理和化学变化

塑料在成型加工过程中，聚合物会发生物理和化学变化，如某些聚合物在一定条件下可能产生结晶和取向等物理变化现象，还可能在聚合物内部产生化学交联和降解等化学变化，这些物理化学变化对成型制件的性能和质量有很大的影响，因此，在塑料成型生产过程中，很有必要对聚合物的物理化学变化进行深入研究，以便于更好地控制这些物理和化学变化，对塑料加工和应用有着很大的实际意义。