



教育部高职高专规划教材

Jiaoyubu Gaozhi Gaozhuan Guihua Jiaocai

模具设计与制造系列

塑料成型工艺 与模具设计

屈华昌 主编



高等教育出版社

教育部高职高专规划教材

塑料成型工艺与模具设计

屈华昌 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部高职高专规划教材，是根据近年来塑料成型工艺及模具设计课程的教学需要编写而成的。

全书共分3篇17章，分别是：高分子聚合物结构特点与性能；塑料的组成与工艺特性；塑料成型工艺及塑料制件的结构工艺性；注射模结构与注射机；塑料制件在模具中的位置与浇注系统的设计；成型零部件设计；结构零部件设计；推出机构设计；侧向分型与抽芯机构设计；温度调节系统；注射模新技术的应用；压缩模设计；压注模设计；挤出模设计；气动成型模具；泡沫塑料成型模具；聚四氟乙烯塑料成型工艺与冷压成型模具。

本书可作为高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科高校举办的二级职业技术学院和民办高校的塑料成型工艺与模具设计课程的教材，亦可供有关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

塑料成型工艺与模具设计/屈华昌主编. —北京：高等教育出版社，2001.8（2003重印）
教育部高职高专规划教材
ISBN 7-04-009964-0

I. 塑… II. 屈… III. ①塑料成型—高等学校：技术学校—教材 ②塑料模具—设计—高等学校：技术学校—教材 IV. TQ320.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第26163号

塑料成型工艺与模具设计
屈华昌 主编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 人民教育出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 22
字 数 520 000

版 次 2001年8月第1版
印 次 2003年8月第2次印刷
定 价 25.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

出版说明

教材建设工作是整个高职高专教育教学工作中的重要组成部分。改革开放以来，在各级教育行政部门、学校和有关出版社的共同努力下，各地已出版了一批高职高专教育教材。但从整体上看，具有高职高专教育特色的教材极其匮乏，不少院校尚在借用本科或中专教材，教材建设仍落后于高职高专教育的发展需要。为此，1999年教育部组织制定了《高职高专教育基础课程教学基本要求》（以下简称《基本要求》）和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》（以下简称《培养规格》），通过推荐、招标及遴选，组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师，成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍，并在有关出版社的积极配合下，推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种，用5年左右时间完成。出版后的教材将覆盖高职高专教育的基础课程和主干专业课程。计划先用2~3年的时间，在继承原有高职、高专和成人高等学校教材建设成果的基础上，充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验，解决好新形势下高职高专教育教材的有无问题；然后再用2~3年的时间，在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上，通过研究、改革和建设，推出一大批教育部高职高专教育教材，从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

“教育部高职高专规划教材”是按照《基本要求》和《培养规格》的要求，充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的，适用于高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2000年4月3日

前 言

本书是教育部高职高专规划教材，是首批高职高专模具专业系列教材之一。

按照现代模具工业技术人员必须具备正确制订塑料成型工艺和合理设计塑料成型模具的知识、技术和能力的要求，本书分为塑料成型基础、注射成型模具设计和其他塑料成型模具三部分内容进行编写。第一部分介绍塑料成型的必要理论基础，包括高分子聚合物结构特点与性能，尤其是聚合物的热力学性能和流变学性质以及聚合物熔体在成型过程中的流动状态及物理和化学变化。这一部分还介绍了塑料的组成与工艺特性、各种成型塑件方法的塑料成型原理及工艺等。由于注射成型技术使用最为广泛且注射模的设计最复杂也最具代表性，因此，第二部分主要介绍注射成型模具的设计。第三部分介绍除注射成型模具以外的其他各类成型模具的设计。

塑料成型工艺与模具设计既是一门实践性很强的学科，又是一门技术正在飞速发展中的学科，所以在本书的编写过程中，编者注重理论联系实际，注重新的塑料成型技术的介绍，注重反映国内外的先进技术，同时也力求体现近几年来有关各校在教学改革方面所取得的成果。

本书适于高等专科学校、高等职业学校、成人高等学校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用，也可供从事塑料成型技术和塑料模具设计的工程技术人员参考。

本书共分3篇17章。由南京工程学院屈华昌（绪论、第1、5、8、9、10、11、15、16、17章），沙洲工学院王艳辉（第2、3、4章），郑州工业高等专科学校杨予勇（第6、7章），南京工程学院陆文龙（第12章），沈阳工业学院史安娜（第13、14章）编写。由屈华昌任主编并负责全书的统稿和修改，史安娜任副主编。沙洲工学院伍建国任主审。

本书在编写过程中得到了参编单位尤其是南京工程学院的大力支持和帮助，主审也提出了许多宝贵意见，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不当和错误之处，恳请使用本书的教师和广大读者批评指正。

编 者

2001年5月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 82028899 转 6897 (010)82086060

传真：(010) 82086060

E-mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社法律事务部

邮编：100011

购书请拨打读者服务部电话：(010)64054588

责任编辑	伦克己
封面设计	杨立新
责任绘图	李维平
版式设计	史新薇
责任校对	杨雪莲
责任印制	杨明

目 录

绪论	1
----------	---

第 1 篇 塑料成型基础

第 1 章 高分子聚合物结构特点与性能	7	2.2 塑料成型的工艺特性	28
1.1 聚合物分子的结构特点	7	2.3 常用塑料简介	33
1.2 聚合物的热力学性能	8	第 3 章 塑料成型工艺及塑料制品的结构工艺性	42
1.3 聚合物的流变学性质	10	3.1 注射成型原理及工艺特性	42
1.4 聚合物熔体在成型过程中的流动状态	17	3.2 压缩成型原理及工艺特性	49
1.5 聚合物在成型过程中的物理和化学变化	22	3.3 压注成型原理及工艺特性	53
第 2 章 塑料的组成与工艺特性	27	3.4 挤出成型原理及工艺特性	55
2.1 塑料的基本组成	27	3.5 气动成型原理及工艺特性	60
		3.6 塑料成型制品的结构工艺性	66

第 2 篇 注射成型模具设计

第 4 章 注射模结构与注射机	85	7.3 定模座板、动模座板的设计	167
4.1 注射模的分类及结构组成	85	7.4 合模导向机构的设计	168
4.2 注射模的典型结构	87	第 8 章 推出机构设计	174
4.3 注射模与注射机的关系	97	8.1 推出机构的结构组成与分类	174
第 5 章 塑料制品在模具中的位置与浇注系统的设计	104	8.2 推出力的计算	175
5.1 塑料制品在模具中的位置	104	8.3 一次推出机构	176
5.2 普通浇注系统设计	109	8.4 二次推出机构	183
5.3 热流道浇注系统设计	126	8.5 定、动模双向顺序推出机构	191
5.4 排气系统的设计	133	8.6 浇注系统凝料的推出机构	192
第 6 章 成型零部件设计	135	8.7 带螺纹塑件的脱模	197
6.1 成型零部件的结构设计	135	第 9 章 侧向分型与抽芯机构设计	201
6.2 成型零部件工作尺寸的计算	143	9.1 侧向分型与抽芯机构的分类	201
6.3 成型零部件的强度与刚度计算	148	9.2 机动侧向分型与抽芯机构	202
第 7 章 结构零部件的设计	159	9.3 手动侧向分型与抽芯机构	232
7.1 标准注射模架	159	9.4 液压或气动侧向分型与抽芯机构	234
7.2 支承零部件的设计	164	第 10 章 温度调节系统	236
		10.1 模具温度与塑料成型温度的关系	236

10.2	冷却回路的尺寸确定与布置	237	11.1	热固性塑料注射成型	244
10.3	常见冷却系统的结构	240	11.2	气体辅助注射成型	246
10.4	模具的加热系统	242	11.3	低发泡注射成型	249
第 11 章	注射模新技术的应用	244	11.4	共注射成型	253

第 3 篇 其他塑料成型模具设计

第 12 章	压缩模设计	259	14.6	板、片材挤出成型机头	312
12.1	压缩模结构的组成及分类	259	14.7	薄膜挤出吹塑成型机头	315
12.2	压缩模与压机的关系	263	14.8	电线电缆挤出成型机头	319
12.3	压缩模成型零部件设计	267	第 15 章	气动成型模具	321
12.4	压缩模脱模机构设计	277	15.1	中空吹塑成型模具	321
第 13 章	压注模设计	284	15.2	真空成型模具	325
13.1	压注模的分类及结构组成	284	15.3	压缩空气成型模具	329
13.2	压注模与压机的关系	287	第 16 章	泡沫塑料成型模具	331
13.3	压注模零部件设计	288	16.1	泡沫塑料的成型原理	331
13.4	压注模浇注系统与排溢系统设计	293	16.2	聚苯乙烯泡沫塑料的成型工艺	332
第 14 章	挤出模设计	297	第 17 章	聚四氟乙烯塑料成型工艺与冷压成型模具	335
14.1	挤出模的结构组成及分类	297	17.1	冷压成型	335
14.2	挤出模与挤出机	300	17.2	烧结	336
14.3	管材挤出成型机头	303	17.3	聚四氟乙烯冷压成型模具	338
14.4	棒材挤出成型机头	307			
14.5	异型材挤出成型机头	309			
附录		340	参考文献		344

绪 论

塑料及塑料工业的发展

塑料是以树脂为主要成分的高分子有机化合物，树脂可分为天然树脂和合成树脂两大类，塑料大多采用合成树脂。各种合成树脂都是将低分子化合物的单体通过合成的方法生产出的高分子化合物，一般相对分子质量都大于1万，有的甚至可达百万级。在一定温度和压力下，塑料具有可塑性，可以利用模具将其成型为具有一定几何形状和尺寸精度的塑料制件。

塑料制件之所以能够在工业生产中得到广泛应用，是由于它们本身具有的一系列特殊优点所决定的。塑料密度小、质量轻。大多数塑料的密度在 $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 之间，其中聚4-甲基丁烯-1的密度最小，大约 0.83 g/cm^3 ，相当于钢材密度的11%和铝材密度的50%左右，如果采用发泡成型，则塑料制件的密度可以小到 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ ，这就是“以塑代钢”的明显优点所在。塑料的比强度高，按单位质量计算的强度称为比强度。由于塑料的密度小，所以其比强度比较高。钢的拉伸比强度为160 MPa，而玻璃纤维增强的塑料的拉伸比强度可高达170~400 MPa。塑料的绝缘性能好，介电损耗低。由于塑料原子内部一般都没有自由电子和离子，所以大多数塑料都具有良好的绝缘性能以及很低的介电损耗，所以，塑料是现代电工行业和电器行业中不可缺少的原材料。塑料的化学稳定性高，对酸、碱和许多化学药品都具有良好的耐腐蚀能力，其中以聚四氟乙烯塑料的化学稳定性最高，“王水”对它也不能腐蚀，甚至连原子工业中的强腐蚀剂五氟化铀对它都不起作用，因此有“塑料王”之称。由于塑料的减磨耐磨性能好，所以现代工业中有许多齿轮、轴承和密封圈等机械零件开始采用工程塑料制造。此外，塑料的减振和隔音性能也很好，许多塑料还具有透光性能和绝热性能以及防水、防透气和防辐射等特殊性能，因此，塑料已成为各行各业不可缺少的一种重要的材料。

塑料工业是新兴的工业，是随着石油工业的发展应运而生的，目前塑料制件几乎已经进入一切工业部门以及人民日常生活的各个领域。塑料工业又是一个飞速发展的工业领域。世界塑料工业从20世纪30年代前后开始研制到目前的塑料产品系列化、生产工艺自动化、连续化以及不断开拓功能塑料新领域，它经历了初创阶段（30年代以前）、发展阶段（30年代）、飞跃发展阶段（50至60年代）和稳定增长阶段（70年代至今）等这样几个阶段。塑料作为一种新的工程材料，其不断被开发与应用，加之成型工艺的不断成熟、完善与发展，极大地促进了塑料成型方法的研究与应用和塑料成型模具的开发与制造。随着工业塑料制件和日用塑料制件的品种和需求量日益增加，这些产品的更新换代的周期愈来愈短，因此对塑料的品种、产量和质量都提出了越来越高的要求。

塑料成型工业在生产中的重要地位

模具是工业生产中的重要工艺装备，模具工业是国民经济各部门发展的重要基础之一。塑料模具是指用于成型塑料制作的模具，它是型腔模的一种类型。

随着机械工业（尤其是汽车、摩托车工业）、电子工业（尤其是家电工业）、航空工业、仪器仪表工业和日常用品工业的发展，塑料成型制件的需求量越来越多，质量要求也越来越高，这就要求成型塑件的模具的开发、设计与制造的水平也必须越来越高。因此，模具设计水平的高低、模具制造能力的强弱以及模具质量的优劣，都直接影响着许多新产品的开发和老产品的更新换代，影响着各种产品的质量、经济效益的增长以及整体工业水平的提高。

事实上，在仪器仪表、家用电器、交通、通讯等各行各业中，有 70% 以上的产品是用模具来加工成型的。工业发达国家，其模具工业年产值早已超过机床行业的年产值。在日本、韩国等国家，其生产塑料模与生产冲压模的企业数量差不多相等；而在新加坡等国家，其生产塑料模的企业数量已大大超过生产冲压模的企业。我国的香港与深圳等地区，其模具工业主要是从事塑料模具的制造与塑料制件的生产。在江苏省、浙江省、上海市及其以南地区，尤其在浙江省，从事塑料模制造和塑料制件开发的个体企业也日益增多。综上所述，塑料成型工业在基础工业中的地位和对国民经济的影响显得日益重要。

塑料成型技术的发展趋势

在塑料制件的生产中，高质量的模具设计、先进的模具制造设备、合理的加工工艺、优质的模具材料和现代化的成型设备等是成型优质塑件的重要条件。一副优良的注射模可成型上百万次，一副好的压缩模能成型 25 万次以上，这与上述各因素有很大关系。下面从塑料模的设计、制造、模具的材料以及成型技术等方面，简单介绍一下塑料成型技术的发展趋势。

(1) CAD/CAE/CAM 技术的快速发展和推广应用 塑料制件应用的日益广泛和大型塑件及复杂曲面塑件的不断开发，对塑料成型模具的设计与制造提出的要求愈来愈高，传统的模具设计与制造方法已不能适应这样的要求。CAD/CAE/CAM 技术给模具工业带来了巨大的变革，成为模具技术最重要的发展方向。

利用塑料模流动分析 CAE 系统，输入有关参数，可以进行熔体充填模具型腔时流动状态的分析、纤维取向的分析、型腔内压力状态的分析 and 温度分布的分析。这种技术可以优化塑件的设计，优化注射工艺，评估浇注系统的合理性和防止塑件缺陷的产生，为塑件及注射模具的正确设计提供了依据。

模具 CAD/CAM 系统是计算机辅助某一种类型模具的设计、计算、分析、绘图以及数控加工自动编程等的有机集成。模具 CAD/CAM 一体化技术是在模具 CAD 和模具 CAM 分别发展的基础上出现的，是计算机技术综合应用中的一个新的飞跃。采用 CAD/CAM 一体化技术，可以构建模具型腔或型芯的三维实体，可以生成刀具轨迹和数控加工代码，进行计算机仿真。通过计算机与数控加工机床 DNC 的通讯接口，型腔或型芯实体的加工程序可以传递给数控加工机床，可在试切成功后，进行正式的模具加工。

CAD/CAM 技术具有高智力、知识密集、更新速度快、综合性强、效率高和初始投入大的特点，目前世界各国无不大力发展 CAD/CAM 技术。CAD/CAM 技术还在不断地发展，它不但可以实现计算机辅助设计中的各个分过程或若干过程的集成，而且有可能把生产的全过程集成在一起，使无图样制造成为可能。此外，随着快速成型技术的发展，快速模具制造也已诞生，人工智能技术也将引入 CAD/CAM 系统。在工业发达的国家，CAD/CAE/CAM 技术在 20 世纪 80 年代中期已进入实用阶段，市场上已经有商品化系统软件出售。国内许多高校和研究所对 CAD/CAE/CAM 技术也专门进行了立项研究和实践，取得了一些成果。目前，我们国家的一些重点

企业、一些合资和独资企业，在模具 CAD/CAE/CAM 技术的推广与应用方面已取得了初步的成功。但实事求是地讲，我国在该技术的应用与推广方面还存在着一定的差距，有待于进一步的改进与完善。

(2) 各种模具新材料的研制和使用 模具材料的选用在模具的设计与制造中是一个比较重要的问题，它直接影响到模具的制造工艺、模具的使用寿命、塑件的成型质量和模具的加工成本等。国内外模具工作者在分析模具的工作条件、失效形式和如何提高模具使用寿命途径的基础上进行了大量的研究工作，并且已开发出了许多具有良好使用性能和加工性能好、热处理变形小的新型模具钢种，如预硬钢、新型淬火回火钢、马氏体时效钢、析出硬化钢和耐腐蚀钢等，经过应用，均取得了较为满意的技术和经济效果。另外，为了提高模具的寿命，在模具成型零件的表面强化处理方面也做了许多研究与工程实践，取得了很好的效果。目前，上述的研究与开发工作还在不断地深入进行，已取得的成果正在大力推广。

(3) 塑料制件的微型化、超大型化和精密化 为了满足塑料制件在各种工业产品中的使用要求，塑料成型技术正朝着微型化、大型化甚至超大型化和精密化方面发展。微型化的塑料制件要求在微型的设备上生产。德国已经研究出注射量只有 0.1 g 的微型注射机，可生产 0.05 g 左右的微型注射成型塑件。国内也已经能生产 0.5 g 的微型注射机，可以生产 0.1 g 左右的微型塑件。对于大型化的注射塑件要求有大型、超大型的注射机。目前，法国已拥有注射量为 1.7×10^5 g 的超大型注射机，合模力达到 150 MN，美国和日本也分别制造出注射量为 1.0×10^5 g 和 9.6×10^4 g 的超大型注射机。国产的注射机的注射量也达到了 3.5×10^4 g，合模力达到 80 MN。精密注射成型能使塑料制件的尺寸公差范围保持在 0.01 ~ 0.001 mm 之内，用这种方法成型，对注射机、注射工艺和模具设计与制造都有特定的要求。

(4) 模具的标准化 为了满足大规模制造塑料成型模具和缩短模具制造周期的需要，塑料模具的标准化工作就显得十分重要。目前，国内外已有许多标准化的注射模架形式可提供给模具制造厂家选购。GB/T 12555—1990 是大型注射模架的国家标准，GB/T 12556—1990 是中小型注射模架的国家标准。塑料模具零件的国家标准从推杆的 GB/* 4169.1—1984 到模具技术条件的 GB/* 4169.12—1984 总计 12 个。此外，许多工厂还有各自的企业标准。

热流道标准元件和模具的温控标准装置以及精密标准模架和精密导向元件目前都正在进行重点研究和开发，已经取得了一些成果并正在推广应用。

塑料模具的分类

塑料模具的分类方法很多，按照塑料制件的成型方法不同可以分为以下几类。

(1) 注射模 注射模又称为注塑模。塑料注射成型是在金属压铸成型原理的基础上发展起来的。首先将粒状或粉状的塑料原料加入到注射机的料筒中，经过加热熔融成粘流态，然后在螺杆或柱塞（已很少使用）的推动下，熔融塑料以一定的流速通过料筒前端的喷嘴射入闭合的模具型腔中，经过一定的保压，塑料在模内冷却、硬化定型，接着打开模具，从模内脱出成型的塑件。注射模主要用于热塑性塑料的成型。近年来，热固性塑料的注射成型也在逐渐增加。注射成型能成型形状复杂的制件及具有生产效率高等特点，在塑料制件的生产中占有很大的比重。据统计，注射模的产量占世界塑料成型模具产量的一半以上。

(2) 压缩模 压缩模又称压塑模。压缩成型是塑件成型方法中较早采用的一种方法。将预热过的塑料原料直接放在经过加热的模具型腔（加料室）内，凸模向下运动，在热和压力的作

用下，塑料呈熔融状态并充满型腔，然后再固化成型。压缩模多用于热固性塑料制品的成型，但该方法成型周期较长、生产效率低。

(3) 压注模 压注模又称传递模。压注模的加料室与型腔是通过浇注系统连接起来的，通过压柱或柱塞将加料室内受热塑化熔融的热固性塑料经浇注系统压入被加热的闭合型腔，最后固化定型。压注模主要用于热固性塑料制品的成型。

(4) 挤出模 挤出模常称为挤出机头。挤出成型是利用挤出机料筒内的螺杆旋转加压的方式，连续地将塑化好的呈熔融状态的物料从料筒中挤出，通过特定截面形状的机头口模成型并借助于牵引装置将挤出的塑料制品均匀拉出，同时冷却定型，获得截面形状一致连续型材。

(5) 气动成型模 气动成型模是指利用气体作为动力成型塑料制品的模具。气动成型模包括中空吹塑成型模、真空成型模与压缩空气成型模等。中空吹塑成型是将挤出机挤出或注射机注射出的处于半熔融状的型坯置于闭合的模腔内，然后向其内部通入压缩空气，使其胀大并紧贴于模具型腔表壁，经冷却定型后就成了具有一定形状和尺寸精度的中空塑料容器；真空成型是将加热过的塑料片材放在模具型腔的表面，然后在两者之间形成的封闭空腔内抽真空，在大气压力的作用下发生塑性变形的片材紧贴在模具型腔表面而成为塑件的成型方法；压缩空气成型是利用压缩空气，使加热软化的塑料片材发生塑性变形并紧贴在模具表面成为塑件的成型方法。另外，在成型个别深度大、形状复杂塑件的情况下，也有同时采用真空和压缩空气成型的方法。真空成型和压缩空气成型都是使用已成型的塑料片材再进行塑料制品的生产，因此是属于塑料制品的二次成型。

除了上述介绍的几类常用的塑料成型模具外，还有泡沫塑料成型模、浇铸成型模、滚塑（包括搪塑）成型模、压延成型模以及聚四氟乙烯冷压成型模等。

第 1 篇 塑料成型基础

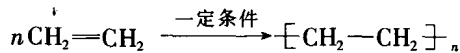
原书空白页

第1章 高分子聚合物结构特点与性能

塑料的主要成分是树脂。树脂可分成天然树脂和合成树脂。松香、虫胶等属于天然树脂，其特点是无明显熔点，受热后逐渐软化，可溶解于溶剂而不溶于水等。用人工方法合成的树脂称合成树脂，我们所使用的塑料一般都是以合成树脂为主要原料制成的。树脂都属于高分子聚合物，简称高聚物或聚合物。聚合物的高分子含有很多原子数、相对分子质量很高，分子是很长的巨型分子，正因为这样，才使得聚合物在热力学的性能、流变学的性质、成型过程的流动行为和物理化学变化等方面有着它自身的特性。

1.1 聚合物分子的结构特点

聚合物相对分子质量一般都大于 10^4 ，但相对分子质量的大小还不足以表达分子的结构特性。低分子化合物的单体转变成大分子物质的过程称为聚合反应。单体经过这种化学反应后，其原子便能以共价键的方式形成大分子结构，相对分子质量将远远大于原来单体的相对分子质量。例如，聚乙烯就是由许多个乙烯单体分子经聚合反应而生成的。其反应式如下：



上式中 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 是乙烯单体分子， $\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}$ 是聚乙烯的结构单元， n 是聚合物所含结构单元的个数，称为聚合度。 n 越大，聚合物分子链越长，聚合物大分子的相对分子质量越高。同一聚合物体系内各个大分子的相对分子质量会因聚合度的不同而有差异，这种现象叫作聚合物相对分子质量的多分散性，其分散程度与聚合反应时的各种工艺因素有关。

对聚合物大分子结构的研究表明，大分子基本上都属于长链状结构。如果聚合物的分子链呈不规则的线状且聚合物大分子是由一根根分子链组成，则称为线型聚合物，如图 1.1a 所示；如果一些聚合物的大分子主链上带着一些或长或短的小支链且整个分子链呈枝状，则称为带有支链的线型聚合物，如图 1.1b 所示；如果在大分子的链之间还有一些短链把它们相互交联起

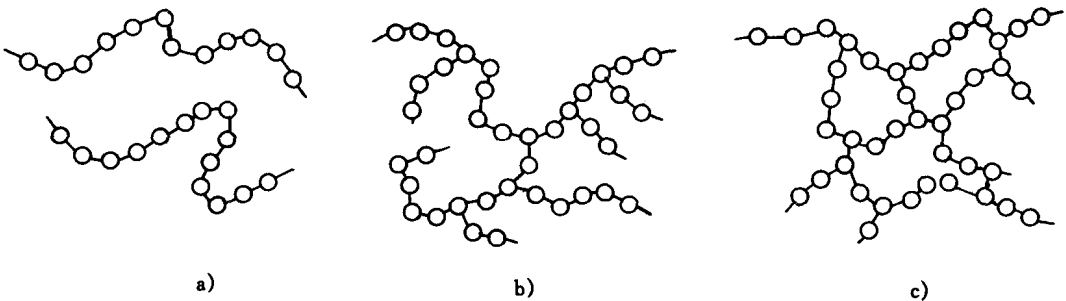


图 1.1 聚合物分子链结构示意图

来且成为立体结构，则称为体型聚合物，如图 1.1c 所示。

聚合物的分子结构不同，其性质也不同。线型聚合物的物理特性是具有弹性和塑性，在适当的溶剂中可以溶解，当温度升高时则软化至熔化状态而流动，且这种特性在聚合物成型前、成型后都存在，因而可以反复成型，这样的聚合物具有热塑性。体型聚合物的物理特性是脆性大、弹性较高和塑性很低，成型前是可溶和可熔的，而一经硬化成型（化学交联反应）后，就成为不溶不熔的固体，即使在再高的温度下（甚至被烧焦碳化）也不会软化。这样的聚合物称为热固性聚合物。

聚合物由于分子特别大且分子间引力也较大，容易聚集为液态或固态，而不形成气态。固体聚合物的结构按照分子排列的几何特征，可分为结晶型和无定形两种。

结晶型聚合物由“晶区”（分子作有规则紧密排列的区域）和“非晶区”（分子处于无序状态的区域）所组成，如图 1.2 所示。晶区所占的重量百分数称为结晶度。例如低压聚乙烯在室温时的结晶度为 85%~90%。如果聚合物的分子结构简单，主链上带有的侧基体积小、对称性高，分子间作用力大，则有利于结晶，反之，则对结晶不利或不能形成结晶区。结晶只发生在线型聚合物和含交联不多的体型聚合物中。

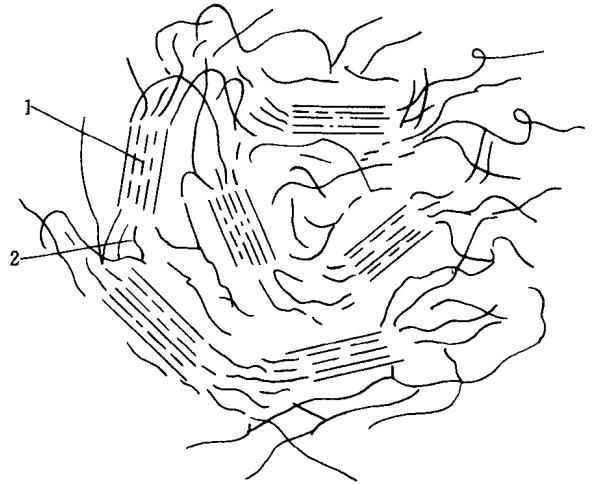


图 1.2 结晶型聚合物结构示意图

1—晶区； 2—非晶区

结晶对聚合物的性能有较大影响。由于结晶造成了分子紧密聚集状态，增强了分子间的作用力，所以使聚合物的强度、硬度、刚度及熔点、耐热性和耐化学性等性能有所提高，但与链运动有关的性能如弹性、伸长率和冲击强度等则有所降低。

对于无定形聚合物的结构，过去一直认为其分子排列是杂乱无章的、相互穿插交缠的。但在电子显微镜下观察，发现无定形聚合物的质点排列不是完全无序的，而是大距离范围内无序，小距离范围内有序，即“远程无序，近程有序”。体型聚合物由于分子链间存在大量交联，分子链难以作有序排列，所以绝大部分是无定形聚合物。

1.2 聚合物的热力学性能

聚合物在不同温度下所表现出来的分子热运动特征称为聚合物的物理状态。聚合物的物理状态分为玻璃态（结晶聚合物亦称结晶态）、高弹态和粘流态三种，物理状态的转变主要与温度有关。另外，温度变化时，聚合物的受力行为也发生变化，呈现出不同的力学状态，表现出分阶段的力学性能特点。图 1.3 所示为线型无定形聚合物（曲线 1）和线型结晶型聚合物（曲线 2）受恒力作用时变形程度与温度关系的曲线，也称热力学曲线。

由曲线 1 可知，线型无定形聚合物明显存在三种物理状态：玻璃态、高弹态和粘流态。在

温度较低（低于 θ_g 温度）时，曲线基本上是水平的，变形程度小而且是可逆的，但弹性模量较高，聚合物处于一种刚性状态，表现为玻璃态。此时，物体受力变形符合虎克定律，应变与应力成正比，并在瞬间达到平衡。当温度上升（在 θ_g 至 θ_f 之间）时，曲线开始急剧变化，但又很快趋于水平，聚合物的体积膨胀，表现为柔软而富有弹性的高弹态。此时，聚合物变形量很大，而弹性模量显著降低，如去除外力，变形量可以回复，弹性是可逆的。如果温度继续上升（高于 θ_f 温度），变形迅速发展，弹性模量再次很快下降，聚合物即产生粘性流动，成为粘流态。此时的变形是不可逆的，物质已成为液体。

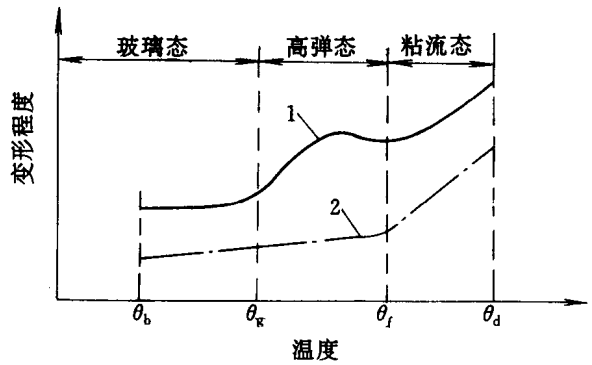


图 1.3 聚合物的热力学曲线
1—线型无定形聚合物； 2—线型结晶聚合物

这里， θ_g 称为玻璃化温度，是加热时聚合物从玻璃态转变为高弹态的临界温度； θ_f 称为粘流温度，是加热时聚合物从高弹态转变为粘流态的临界温度。

聚合物处于玻璃态时硬而不脆，可作结构件使用。但是使用温度也不能太低，当温度低于 θ_d 时，物理性能将发生变化，在很小的外力作用下就会发生断裂，使塑料失去其使用价值，通常称 θ_d 为脆化温度，它是塑料制件使用的下限温度。当温度高于 θ_g 时，塑料不能保持其尺寸的稳定性和使用性能，因此， θ_g 是塑料制件使用的上限温度。显然，从塑料制件的使用角度看， θ_d 和 θ_g 间的范围越宽越好。

聚合物在温度高于 θ_f 时处于粘流态，粘流态也称熔融状态或熔体。此时，分子的热运动大为激化，内部自由空间和系统动能大量增加，材料的弹性模量降低到最低值。在外力作用下，相互交缠蜷曲的大分子链将会沿受力方向发生解缠、伸直以及相对滑移，从而表现出一种变形量很大的宏观流动。在外力解除后，这些变形和流动不能回复，此时变形主要是不可逆的塑性变形，冷却后，聚合物就能将变形永久保持下来。因此，这一温度范围常用来进行注射、压缩、压注和挤出成型加工等。

当温度升高到 θ_d 时，聚合物便开始分解，所以称 θ_d 为热分解温度。所谓热分解温度是指高温聚合物与氧气接触后，产生可燃性低分子物质以及挥发性低分子物质气体的现象。热分解破坏了聚合物的组成，导致成型塑件质量变差，生产中必须避免发生这种现象。表 1.1 列出了部分聚合物的热分解温度，供成型生产时参考。

表 1.1 常用聚合物的热分解温度

聚合物	θ_d	聚合物	θ_d
聚乙烯 (PE)	335 ~ 450	聚酰胺—6 (PA—6)	310 ~ 380
聚丙烯 (PP)	328 ~ 410	聚酰胺—66 (PA—66)	310 ~ 380
聚氯乙烯 (PVC)	200 ~ 300	聚甲醛 (POM)	222
聚苯乙烯 (PS)	300 ~ 400	聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	170 ~ 300