

注塑成型

技术

郭广思 主编

20.66
3



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



注塑成型技术

主 编 郭广思
副主编 揭钱发
编写人 郭广思 揭钱发
王广太 贾 薇
李玉海 李银玉



机械工业出版社

本书从材料、工艺、模具和设备等方面全面介绍了注塑成型技术的理论与应用,以求新为特点,以质量问题为重点。内容涉及注塑成型材料;注塑成型过程;注塑成型工艺参数;注塑模设计与热流道应用;注塑件缺陷分析与 PICAT-IM 软件系统;热固性材料注塑成型;注塑工艺模拟与软件系统。

本书的特点是:作者结合多年在国内外工作学习的实践,系统地阐述了此项技术的理论与应用知识,并引入了此项技术的最新成果,以期推动我国注塑成型技术的快速发展。

可供注塑成型技术方面的科技人员和有关院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

注塑成型技术/郭广思主编. —北京:机械工业出版社, 2002.8
ISBN 7-111-10670-9

I. 注… II. 郭… III. 塑料成型 IV. TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 054203 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:张秀恩 王兴垣 版式设计:冉晓华 责任校对:陈延翔

封面设计:姚毅 责任印制:何全君

北京第二外国语学院印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2002 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

1000mm × 1400mm B5 · 8.375 印张 · 323 千字

0001—4000 册

定价:20.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
本社购书热线电话(010) 68993821、68326677—2527
封面无防伪标均为盗版

前 言

随着工业的发展，注塑成型工艺在机械工业、电子工业、航天航空工业、生物领域及日用品的生产中所占的比例越来越大。本书作者结合多年在国内外工作学习的实践，系统地阐述了此项技术的理论与应用知识，并引入了此项技术的最新成果，以期推动我国注塑成型技术的快速发展。

本书从材料、工艺、模具和设备等方面全面介绍了注塑成型技术的理论与应用，以求新为特点，以质量问题为重点。内容涉及注塑成型材料；注塑成型过程；注塑成型工艺参数；注塑模设计与热流道应用；注塑件缺陷分析与 PICAT-IM 软件系统；热固性材料注塑成型；注塑工艺模拟与软件系统。

本书主要由郭广思、揭钱发编著，王广太、贾薇、李玉海和李银玉等也参加了部分章节的编写工作。全书由王春武教授主审。

由于编著者水平有限，书中错误和不足之处在所难免，敬请读者多加指教。

编著者
2002年5月

目 录

第一章 注塑成型材料

| | |
|---------------------|----|
| 第一节 热塑性塑料的组成 | 1 |
| 一、树脂 | 1 |
| 二、添加剂 | 9 |
| 第二节 塑料的分类 | 12 |
| 第三节 热塑性塑料及其特性 | 13 |
| 一、常用热塑性塑料 | 13 |
| 二、常用热固性注塑料 | 22 |
| 三、热塑性弹性体 | 41 |
| 第四节 热塑性塑料的性质 | 42 |
| 一、熔体粘度 | 42 |
| 二、玻璃化温度 | 44 |
| 三、结晶度 | 45 |
| 四、蠕变及应力松弛 | 47 |
| 五、热膨胀 | 48 |

第二章 注塑成型过程

| | |
|----------------------|----|
| 第一节 材料的预处理 | 50 |
| 一、塑料各种性能的测试工作 | 50 |
| 二、塑料的染色与干燥 | 52 |
| 第二节 注塑成型原理 | 53 |
| 一、注射成型过程描述 | 54 |
| 二、螺杆旋转与塑化过程 | 54 |
| 第三节 注塑成型条件 | 58 |
| 一、注塑成型条件 | 58 |
| 二、模具型腔压力曲线 | 62 |
| 三、成型时间 | 64 |
| 第四节 塑料流动分析 | 64 |
| 一、聚合物的流动和流变行为 | 64 |
| 二、聚合物熔体在模腔内的流动 | 67 |
| 第五节 聚合物成型过程中的 | |

物理变化

| | |
|------------------------------|----|
| 物理变化 | 70 |
| 一、分子间秩序 | 70 |
| 二、结晶注射成型的影响 | 70 |
| 三、注射成型中熔体流动时的取向 | 74 |
| 四、聚合物的降解和交联 | 76 |
| 第六节 成型收缩率 | 77 |
| 一、成型收缩率的计算 | 77 |
| 二、借助 $p-V-T$ 曲线图定量分析收缩 | 79 |

第三章 注塑成型工艺参数

| | |
|-------------------------|-----|
| 第一节 注塑工艺参数 | 84 |
| 一、注塑参数 | 84 |
| 二、合模参数 | 97 |
| 三、温控参数 | 99 |
| 四、注塑成型周期 | 103 |
| 第二节 多级注塑工艺 | 104 |
| 第三节 常用塑料的注塑工艺参数 | 105 |
| 一、高密度聚乙烯 | 105 |
| 二、聚丙烯 | 106 |
| 三、聚苯乙烯 | 107 |
| 四、聚氯乙烯-未增塑 | 108 |
| 五、增塑聚氯乙烯 | 109 |
| 六、尼龙6 | 110 |
| 七、尼龙66 | 111 |
| 八、聚对苯二甲酸丁二(醇)酯 | 113 |
| 九、聚对苯二甲酸乙二(醇)酯 | 114 |
| 十、聚碳酸酯 | 115 |
| 十一、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 | 116 |

| | | | |
|------------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 十二、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物/聚碳酸酯 | 117 | 三、表面光泽不均 | 165 |
| 十三、苯乙烯-丙烯腈共聚物 | 118 | 四、空隙 | 166 |
| 十四、有机玻璃 | 119 | 五、气泡 | 167 |
| 十五、聚甲醛 | 120 | 六、白点 | 167 |
| 十六、醋酸纤维 | 121 | 七、灰黑斑纹 | 168 |
| 十七、聚苯醚 | 122 | 八、料头附近有灰黑斑 | 168 |
| 第四章 注塑模设计与热流道应用 | | 九、放射纹 | 169 |
| 第一节 概述 | 124 | 十、冷料头 | 170 |
| 一、塑料注射模的特点、要求与设计注意事项 | 124 | 十一、唱片纹 | 170 |
| 二、注塑模设计程序 | 125 | 十二、接合缝 | 171 |
| 三、新技术的应用及其对注塑模设计的影响 | 129 | 十三、水迹纹 | 172 |
| 第二节 注塑模结构设计 | 130 | 十四、颜色不均 | 172 |
| 一、注射模具类型 | 130 | 十五、烧焦纹 | 173 |
| 二、流道和浇口的类型 | 133 | 十六、玻璃纤维银纹 | 174 |
| 三、注射模具的温度控制 | 137 | 十七、溢边 | 174 |
| 四、脱模机构的类型 | 138 | 十八、收缩 | 175 |
| 五、侧凹的类型 | 139 | 十九、注射不足 | 176 |
| 六、特殊设计 | 140 | 二十、翘曲 | 177 |
| 七、标准模具零件 | 140 | 二十一、顶白 | 177 |
| 八、标准化状况 | 141 | 第二节 PICAT-IM 注塑工艺培训软件系统 | 178 |
| 九、模具材料选择 | 141 | 一、有关 PICAT 的 CD-ROM | 178 |
| 十、表面处理方式 | 144 | 二、安装之前 | 178 |
| 十一、特殊材料 | 145 | 三、程序安装 | 178 |
| 十二、加工热固性塑料的模具 | 146 | 四、启动 PICAT | 180 |
| 十三、加工弹性体的模具 | 151 | 五、注册 | 180 |
| 第三节 热流道及其应用 | 151 | 六、示范 | 180 |
| 一、热流道浇注系统简介 | 151 | 七、评价 | 180 |
| 二、热流道模具举例 | 153 | 八、选择评价 | 181 |
| 第五章 注塑件缺陷分析 | | 九、选择一个特定的评价 | 182 |
| 第一节 注塑件缺陷 | 164 | 十、一个方案的工作过程 | 182 |
| 一、料头附近有黯区 | 164 | 十一、从一个方案中退出 | 183 |
| 二、锐边料流区有黯区 | 165 | 十二、记录 | 183 |
| | | 十三、解释方案记录 | 185 |
| | | 十四、练习 | 185 |
| | | 十五、使用者管理 | 185 |
| | | 第六章 热固性树脂的注塑成型 | |
| | | 第一节 热固性树脂模塑史 | 186 |

| | | | |
|--------------------|-----|-------------------------|-----|
| 一、简述 | 186 | 九、成型参数 | 207 |
| 二、“开放式模具”模压成型 | 186 | 第五节 热固性塑料注塑成型 | |
| 三、模具-压力-设备 | 187 | 模具设计 | 209 |
| 四、“闭合模具”注塑与传递模塑 | 187 | 一、模具设计 | 209 |
| 第二节 热固性塑料模塑过程 | 188 | 二、热固性塑料模具底座 | 210 |
| 一、模塑料配方 | 189 | 三、模具组成 | 210 |
| 二、流变性(流动性) | 189 | 四、柱塞式(PI)和螺杆式(SI) | |
| 三、模塑制品设计 | 190 | 注塑模具 | 211 |
| 四、模塑工艺 | 190 | 五、柱塞式注塑(PI)和螺杆式注 | |
| 五、模塑设备 | 190 | 塑(SI)分模线模具 | 211 |
| 六、模具设计 | 192 | 六、模具加热 | 212 |
| 第三节 热固性塑料注塑设备 | 192 | 七、模具内部固化传感器 | 212 |
| 一、串联式螺杆注塑(SI) | 192 | 八、无流道注射模压成型(RIC) | 213 |
| 二、串联式柱塞注塑(PI) | 193 | 九、空心浇道概念 | 214 |
| 三、螺杆/柱塞式注塑 | 193 | 十、抽芯注塑模具(LCIM) | 215 |
| 四、BMC和DMC的SI/PI成型设 | | 第六节 热固性塑料注塑成型 | |
| 备 | 193 | 工艺的展望 | 216 |
| 五、热固性塑料注塑机的特性 | 195 | 一、注塑用热固性树脂 | 216 |
| 六、原料加料元件(料筒) | 196 | 二、模塑成型方法 | 217 |
| 七、塑料传输系统 | 197 | 第七章 注塑工艺模拟与 | |
| 八、塑件顶出装置 | 197 | MOLDFLOW 软件系统 | |
| 九、用于SI成型的热固性转变 | 197 | 第一节 简述 | 220 |
| 十、Newbury工业的转换设备 | 197 | 第二节 成型过程分析的相关 | |
| 十一、辅助设备 | 198 | 原理 | 222 |
| 十二、热固性复合材料的注塑成型 | | 一、流体流动分析 | 222 |
| 设备 | 199 | 二、充模阶段的分析 | 223 |
| 第四节 热固性塑料注塑工艺 | | 三、保压阶段的分析 | 224 |
| 控制 | 200 | 四、冷却阶段的分析 | 224 |
| 一、热固性塑料注塑工艺影响 | | 五、收缩分析原理 | 224 |
| 因素 | 200 | 六、制品翘曲的分析 | 225 |
| 二、柱塞式注塑 | 201 | 第三节 模拟软件 | 226 |
| 三、螺杆式注塑 | 202 | 一、使用模拟软件的意义 | 226 |
| 四、切变效应 | 202 | 二、各种模拟程序 | 227 |
| 五、排气 | 202 | 三、流体方程 | 228 |
| 六、固化度 | 205 | 四、连续方程(质量守恒定律) | 230 |
| 七、工艺控制 | 205 | 五、状态方程(Spencer Gilmore方 | |
| 八、常用热固性模塑料的起动和 | | 程) | 230 |
| 注塑成型参数 | 206 | | |

| | | | |
|-------------------|-----|-------------------|-----|
| 六、粘度模型 | 231 | 三、收缩和翘曲分析结果 | 249 |
| 第四节 MOLDFLOW 模拟软件 | | 第六节 MOLDFLOW 模拟-成 | |
| 应用 | 234 | 型条件的优化 | 251 |
| 一、几何建模 | 235 | 一、注射时间 | 251 |
| 二、材料选择 | 236 | 二、熔化温度 | 253 |
| 三、充模阶段分析 | 237 | 三、模具温度 | 254 |
| 四、保压阶段分析 | 239 | 四、保压压力 | 256 |
| 五、收缩和翘曲分析 | 239 | 五、保压时间 | 257 |
| 第五节 MOLDFLOW 模拟结 | | 第七节 模拟程序软件的局 | |
| 果 | 240 | 限 | 258 |
| 一、充模分析结果 | 240 | 参考文献 | 259 |
| 二、保压结果 | 245 | | |

第一章 注塑成型材料

塑料 (Plastics) 塑料是以有机高分子化合物为基础, 加入若干其他材料 (添加剂) 制成的固体材料。塑料同金属材料 and 陶瓷材料一起, 成为当今三大类主要结构材料。

塑料的优点 塑料的密度是三类材料中最小的, 具有较高的比强度。塑料还具有优良的电绝缘性和热绝缘性, 良好的耐磨性和耐蚀性, 以及优异的成型工艺性。这些优点使塑料得到广泛应用。

塑料的缺点 如强度、硬度较低, 容易老化等。

第一节 热塑性塑料的组成

热塑性塑料由主要组成物树脂和各种添加剂组成。

一、树脂 (Resin)

树脂是高分子化合物的聚合物 (Polymer)。高分子化合物的特性及其聚集态决定了树脂的性质。树脂的性质在很大程度上决定了塑料的性质。

1. 高分子化合物的合成与结构特点

(1) **单体 (Monomer)** 高分子化合物是相对分子质量 (原称分子量) 很大的化合物。它是由相对分子质量较小的低分子化合物经聚合反应而成。这种低分子化合物称为单体。

并不是所有低分子化合物都能成为单体, 如食盐 (NaCl)、水 (H_2O)、甲烷 (CH_4) 等都不能成为单体。因为这些化合物的分子处于饱和状态, 不能进行聚合反应。目前可作为单体的低分子化合物主要是含双键的不饱和的碳氢化合物, 某些复杂的环状化合物和含有特殊官能团的化合物。一些常见的单体列于表 1-1。

(2) **聚合反应 (Polymerization)** 由单体转变成聚合物的过程称为聚合反应。聚合反应有两种基本形式。

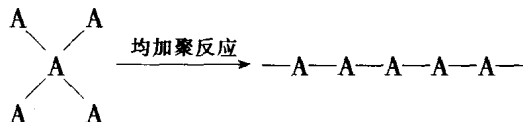
1) **加聚反应** 加聚反应亦称加成聚合反应, 其特点是参加反应的分散单体, 以共价键的形式连接在一起, 成为相对分子质量很大的大分子链。这种反应必须借助光、热和其他引发剂的作用才能进行。这种反应只是单体的连接, 没有其他小分子副产物生成。进行这种反应的单体主要是烯烃化合物和环状化合物。

参加加聚反应可以是一种单体, 也可以是两种或两种以上单体。单一单体

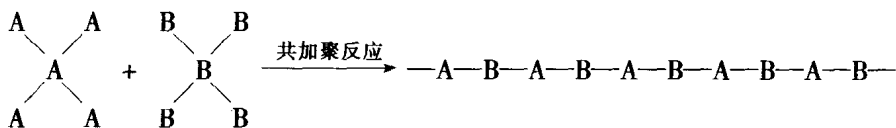
表 1-1 常见的单体

| 单体名称 | 结构式 | 聚合物名称 | 单体名称 | 结构式 | 聚合物名称 |
|------|--|-------|------|--|-------|
| 乙烯 | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ | 聚乙烯 | 四氟乙烯 | $\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ | 聚四氟乙烯 |
| 苯乙烯 | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 聚苯乙烯 | 三聚甲醛 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ & / \quad \backslash \\ \text{O} & \text{CH}_2 - \text{O} \\ & \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$ | 聚甲醛 |
| 氯乙烯 | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array}$ | 聚氯乙烯 | 己内酰胺 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} \end{array}$ | 聚酰胺-6 |
| 丙烯 | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$ | 聚丙烯 | 双酚 A | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 聚碳酸酯 |

的加聚反应称为均加聚，其反应形式如下：

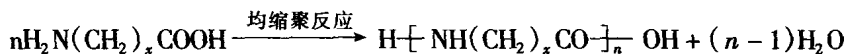


两种单体的加聚反应称为共加聚，其反应形式如下：

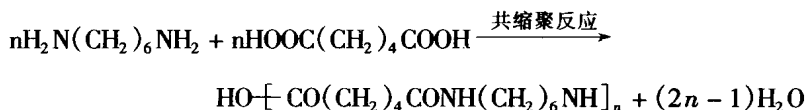


2) 缩聚反应 缩聚反应的特点是在反应过程中有某种低分子化合物产生，如 H_2O 、 NH_3 、卤化氢等。这种反应仍然须借助光、热或引发剂的作用才能进行。缩聚反应生成的大分子链不是单体的简单重复，而是形成与单体不同的结构。进行这种反应的单体主要是含有特殊官能团的化合物。

同加聚反应一样，缩聚反应可以是一种单体，也可以是两种或两种以上单体。由单一单体进行的缩聚反应称为均缩聚反应，例如氨基酸均缩聚得到聚酰胺 (Polyamid, 简写 PA)。



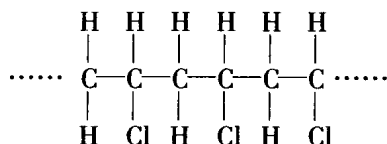
由两种单体进行的缩聚反应称为共缩聚反应，例如己二胺和己二酸经过共缩聚反应得到聚酰胺-66 (PA66)。



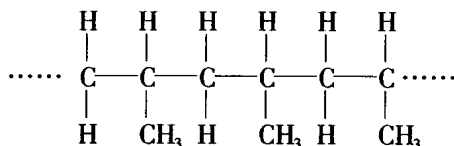
以上两种聚合反应中，均聚所得的聚合物亦称均聚物；共聚所得的聚合物亦称共聚物。

日用品塑料大多数是通过加聚反应制得的，工程上应用的塑料大多数是通过缩聚反应制得的。

(3) 大分子链 (Chain) 的特性 由单体经聚合反应形成的高分子化合物很像一条长链，故亦称大分子链。不论是加聚反应或是缩聚反应形成的大分子链，都是由许多单元重复连接而成的。例如聚氯乙烯 (PVC) 大分子链的结构是：



聚丙烯 (PP) 大分子链的结构是



链节与聚合度

这两种大分子链分别由 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ (单元) 和 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (单元) 重复构成。为了简

单准确地表达这种大分子链的结构，将上述大分子链分别写成 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$

和 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ ，方括号内为大分子链的重复单元，称为链节。 n 表示链节的重

复个数，称为聚合度。

大分子的相对分子质量 一个大分子的相对分子质量等于链节的相对分子质量乘以聚合度。在分子化合物中，每个大分子的聚合度是不同的，因此每个大

分子的相对分子质量也是不同的。这样在表示高分子化合物的相对分子质量时就不能以某个大分子为依据，而是用平均相对分子质量表示。

改变聚合条件可以控制高分子化合物的平均相对分子质量。相对分子质量大的聚合物具有较高的强度和硬度及较好的抗龟裂和抗蠕变性能。但随着相对分子质量的增大，聚合物的熔融粘度增大，不利于模塑成型。设计和制造塑料模具时，应对此影响予以充分注意。

主链与侧基 上述大分子链中的碳—碳链（—C—C—C—）是大分子链的核心，称为主链。氢原子（H）、氯原子（Cl）和（CH₃）基团称为侧基。主链和侧基的性质决定了大分子链的许多特性。

大分子链的形状 主链原子一般都是共价键连接的，共价键具有较高的键能，因此大分子链具有一定的强度。在主链上（尤其是碳—碳键构成的主链）相邻两个原子的位置可以有多种方位的变化，所以大分子链不是一条直线，而是一条不规则的曲线，如图 1-1 所示。由于大分子链的形状随时可变，故高分子材料不像金属材料那样坚硬，具有一定的柔顺性，而且随着温度的提高柔顺性更好。

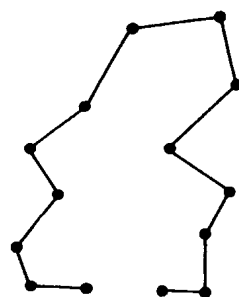


图 1-1 大分子链的形状

(4) 高分子化合物的形态 根据大分子链组成物的不同和聚合工艺的不同，高分子化合物有三种形态。

1) 线型高分子结构 线型高分子结构的主链一般没有分支或只有极少的分支，自然状态下呈卷曲状，如图 1-2a 所示。当受到外力作用时容易伸直，去除外力后又呈卷曲状。以线型高分子化合物组成的塑料具有较好的弹性和塑性，而且随温度的升高而提高。

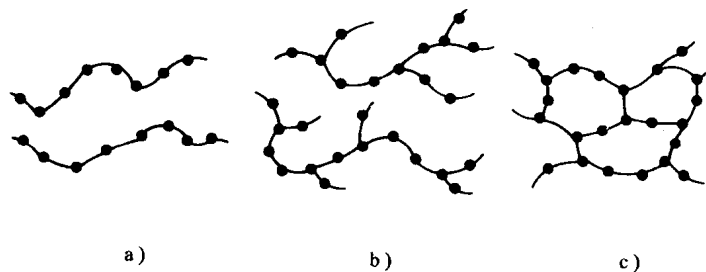


图 1-2 高分子化合物的形态

2) 支链型高分子结构 支链型高分子结构主链有一定数量的分支，分支部分称为支链，如图 1-2b 所示。支链不同于侧基，支链链轴的原子与主链原子相

同，并且带有侧基。有时也可以由不是主链原子的其他原子接枝而成，自成一较短的高分子链。以支链型高分子化合物组成的塑料其弹性和塑性比线型结构的塑料略差，但机械强度较高。

3) 体型高分子结构 体型高分子化合物是在线型或支链型的大分子链之间由原来单体或其他化合物或原子团产生交联 (Cross Link) 作用而形成的，如图 1-2c 所示。交联后大分子链形成空间三维的庞大网格，故体型结构亦称网状结构。交联是在相邻大分子之间的若干位置进行的，控制生产工艺可以控制交联点的数目。体型结构的高分子材料几乎无弹性和塑性，硬度较高而且脆性很大。

2. 高分子化合物的聚集态 高分子化合物以单个大分子分散存在时，不能成为有实用价值的材料。但当高分子化合物的大分子以某种方式 (通过键力或范德华力的作用) 聚集在一起时，就成为各种各样的树脂，成为塑料的主要组成物。

按照高分子化合物本身的性质及某些外界条件的影响，高分子聚合物的聚集态有两种类型。

(1) 线型无定形聚合物 (Amorphous) 线型无定形聚合物的特点是大分子之间不是规则地排列在一起，而是彼此交叉缠绕呈无序排列。

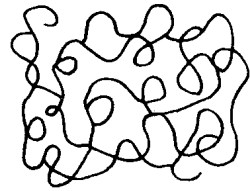


图 1-3 线型无定形聚合物的聚集态

图 1-3 所示，线型无定形聚合物亦称非晶态聚合物。然而近代研究表明，线型无定形聚合物中存在某些近程有序区域，即在微小范围内大分子呈现规则排列，只是这种有序区范围小、数量少，对聚合物性能的影响不大，可予以忽略。

线型无定形聚合物都是由大分子链结构不规整，侧基不对称或侧基有庞大基团线型或支链型高分子化合物聚集而成的。

线型无定形聚合物在不同温度范围内明显地表现出不同的力学性能。这些不同的力学性能对塑料的使用和模塑成型加工具有重要意义。

线型无定形聚合物不同温度时的力学状态可用形变-温度曲线表示，如图 1-4 所示。

图中显示在一定温度范围内聚合物呈现三种不同的力学状态，可以用形变能力 (在外力作用下变形难易程度) 表示。

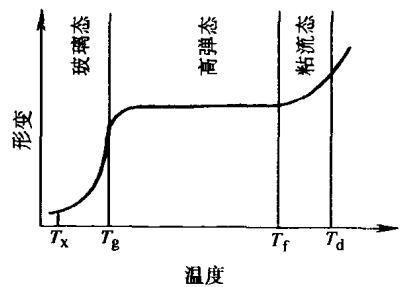


图 1-4 线型无定形聚合物形变-温度曲线
 T_x —脆化温度 T_g —玻璃化温度
 T_f —粘流温度 T_d —分解温度

1) 玻璃态 高分子聚合物的玻璃态存在于图中 $T_x \sim T_f$ 温度范围内。所谓玻璃态,就是在温度较低时大分子所具有的能量很小,大分子链之间的运动不能进行,分子内的链段运动也难以进行,聚合物表现出像玻璃一样的刚硬,故称玻璃态。

玻璃化温度 T_g 是聚合物的一项重要参数。

聚合物呈现玻璃态时具有较好的力学性能,此时若对聚合物施加外力,只能产生微小的变形,去除外力后立即恢复原状,这种变形形式称为普弹形变。

温度低于 T_x 时,不仅链段运动不能进行,连分子的局部热振动也不能进行,聚合物呈现脆性状态。此时若对聚合物施加外力,即产生脆性断裂。

温度高于 T_g 时,在外力作用下聚合物会产生较大变形,故 $T_x \sim T_f$ 的温度范围为结构材料的使用温度范围。凡 T_x 低于室温而 T_g 超过室温的聚合物均可用作结构材料。 $T_x \sim T_g$ 的温度范围越大,其使用温度范围也越大。

2) 高弹态 高分子聚合物的高弹态存在于图中 $T_g \sim T_f$ 之间。此时因温度较高,大分子链能够较自由地进行链段运动。在外力作用下,原来卷曲状的大分子链缓慢伸直,去除外力后大分子链又缓慢恢复成卷曲状,因此可以产生百分之数百的变形量,这种变形称为高弹形变。高弹形变是具有柔顺性的大分子链在外力作用下缓慢伸直及缓慢恢复的过程,故这种变形是高分子聚合物独有的,金属材料 and 陶瓷材料无此特征。产生高弹形变时大分子链之间没有相对滑动,因此高弹形变是可逆的。

要求具有高弹性的橡胶材料,高弹形变温度应处于室温,而且 T_g 应低于室温,越低越好; T_f 应高于室温,越高越好。而要求具有一定力学性能的结构材料,其高弹形变温度越高越好,因为结构材料呈现高弹态是不能使用的。

3) 粘流态 高分子聚合物的粘流态存在于图中 $T_f \sim T_d$ 之间。此时因温度更高,除了大分子链能够更自由地进行链段运动外,大分子链之间也能产生相对滑动。因此在外力的作用下,高分子聚合物会产生流动变形,这种变形称为粘流变形。

粘流变形是塑料模塑成型加工的工艺基础。由于粘流变形是聚合物中大分子的相对滑动,所以这种变形是不可逆的。也正是由于这种变形的不可逆性,才能通过模塑制造出各种塑料制品。

然而,粘流变形的过程伴随着高弹形变。高弹形变是链段运动,所以在生产模塑塑料制品时必须将原料加热到足够高的温度,使高弹形变部分得到完全松弛,否则塑料制品会由于高弹形变的恢复而产生严重的内应力,导致制品断裂或变形。

从高弹态转变为粘流态的转变温度 T_f 是一个重要的工艺参数。对于塑料的

模塑成型而言， T_f 应尽可能低，以简化加热装置和减少能源消耗，而且温度 $T_f \sim T_d$ 的范围愈大愈好。温度范围大可使生产时对加热温度的控制比较宽松，反之就必须严格控制加热温度，增大生产操作的难度。

粘度 (Viscosity) 粘度也是聚合物粘流态的一项重要参数，对模塑工艺尤为重要。粘度大的塑料，模塑时难以充满型腔，或需要较高的温度和压力才能完成充型，这就增大了生产工艺的复杂性。

聚合物粘流温度的高低和粘度的大小同大分子的结构及相对分子质量的大小有关。凡大分子结构复杂，相对分子质量大的聚合物，其粘度大，粘流温度高。这是因为大分子结构复杂时，链段运动比较困难，大分子之间的相对滑动也比较困难。相对分子质量大的聚合物，即大分子链较长，大分子间彼此缠绕点较多，大分子间的吸引力也较大，这就使得大分子之间的滑动更加困难。降低大分子的聚合度或在模塑时加入增塑剂，可以降低粘流温度和粘度，提高模塑温度也可以降低粘度，不过粘度太小对模塑也不利，容易产生溢流现象。如果加热温度接近或超过 T_d ，则聚合物发生分解。

室温时呈现粘流态的聚合物，即为目前广泛使用的有机粘剂。

(2) 结晶型聚合物 (Crystalline) 高分子聚合物的结晶概念与金属材料的结晶概念不完全相同。金属结晶的特点是每一种金属晶体都有特定的晶格形式，而且有固定的晶格常数。绝大多数金属原子都存在于相应的晶格节点上。高分子聚合物结晶的特点是大分子链远程有序排列。虽然一些结晶型聚合物也有晶胞、晶片、晶球的结构模型，也可以用电子显微镜拍摄某些聚合物的晶体结构照片，但从总体上看，结晶型聚合物中的大分子链不可能百分之百规则有序排列，也没有像金属材料那样有固定的晶型。结晶聚合物的聚集态结构如图 1-5 所示。

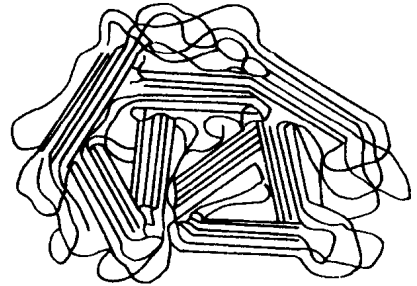
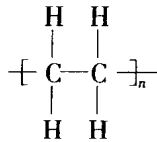


图 1-5 结晶型聚合物的聚集态结构

图中显示在一些区域大分子呈规则排列，而在另一些区域大分子呈无序排列。规则排列区域称为晶区，无序排列区域称为非晶区。结晶型聚合物中总是存在一定比例的非晶区。晶区所占的百分比称为结晶度。通常结晶度在 80% 以上的聚合物称为结晶型聚合物。影响聚合物结晶度的主要因素有以下几点。

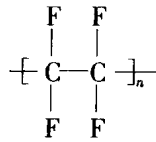
1) 大分子链化学结构的复杂性 化学结构简单，无支链或少支链的大分子彼此容易靠紧，就容易结晶。例如聚乙烯 (PE) 的分子结构式为



是高分子聚合物中最简单的一种大分子结构。而高密度聚乙烯 (HDPE) 支链又很少, 故高密度聚乙烯的结晶度可达 90% ~ 95%。

2) 侧基体积大小及对称性 带有其他取代基的大分子, 凡侧基体积小, 对称性好的, 则大分子容易相互靠紧, 就容易结晶。

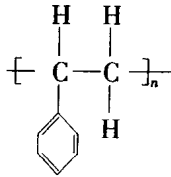
例如聚四氟乙烯, 其分子结构式为



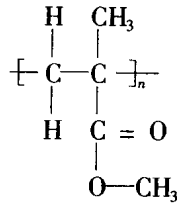
侧基 F 原子体积小, 分布完全对称, 故聚四氟乙烯 (PTFE) 也是高结晶度的聚合物。

反之, 像聚苯乙烯 (PS) 这样的结构, 侧基有一个庞大的苯环, 对称性又很差, 大分子不容易彼此靠紧, 故聚苯乙烯属非结晶型聚合物。

聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃 PMMA) 侧基原子基团庞大, 对称性很差, 也属非结晶型聚合物。聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的分子结构式如下:



(聚苯乙烯)



(聚甲基丙烯酸甲酯)

3) 大分子链间的作用力 有些聚合物其大分子的化学结构相当复杂, 侧基也不对称, 但大分子之间有较强的作用力, 这种聚合物也能结晶。例如聚酰胺 (尼龙 PA) 就是一个典型的例子。虽然聚酰胺大分子结构复杂, 侧基不对称, 但其大分子之间能产生氢键; 具有很大的作用力, 故聚酰胺具有较高的结晶度, 属结晶型聚合物。

4) 外界条件 高分子聚合物的结晶过程是一个热力学过程, 并伴随一定的动力学条件。也就是说结晶过程有热交换并需在一定时间内完成。结晶前聚合物处于熔融状态, 大分子无序排列。

随着温度下降, 大分子逐渐失去活动能力慢慢转变成固态, 并在此期间进行有序化过程。如果降温的速度大于聚合物内部有序化过程的速度, 则结晶就难以

充分进行，聚合物的结晶度就低。反之，即可提高聚合物的结晶度。

在冷却过程如有适当外力作用，也能促进聚合物结晶。故生产中可采用控制冷却速度和调整外界作用力等工艺因素控制聚合物的结晶度。

结晶型聚合物与无定形聚合物两者的力学性能和工艺性能有许多区别，对塑料制品的选材和模具制造有密切关系。

在一般情况下，结晶型聚合物的物理与力学性能是密度、熔点、强度、硬度较高，而与链段运动有关的性能如弹性、冲击强度、伸长率、透明性和溶解性等较低。

工艺性能的特点尤为重要。结晶型聚合物具有与无定形聚合物不同的温度-形变曲线，如图 1-6 所示。结晶型聚合物在温度较低时也会脆化，而且其脆化温度比无定形聚合物略高。随着温度升高，结晶型聚合物不出现高弹形变，即没有高弹态。温度升高至熔融温度 T_m 时，呈现粘流态。结晶聚合物的 T_m 有相对稳定的数值，类似于金属材料的熔点，其数值比一般无定形聚合物的 T_f 略高。常用塑料的 T_m 值列于表 1-2。

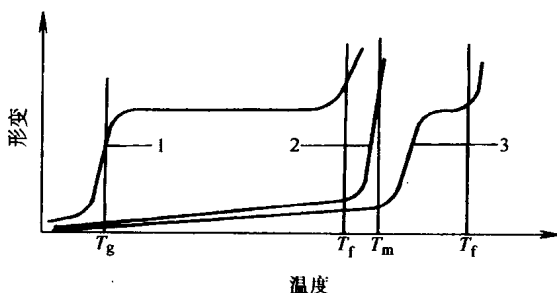


图 1-6 结晶型聚合物与无定形聚合物
温度-形变曲线比较

1—无定形聚合物 2—结晶型聚合物
3—相对分子质量更高的结晶型聚合物

表 1-2 常用塑料的 T_m 值

| 塑料名称 | $T_m/^\circ\text{C}$ | 塑料名称 | $T_m/^\circ\text{C}$ |
|------|----------------------|----------|----------------------|
| 聚乙烯 | 137 | 有机玻璃 | 160 |
| 聚丙烯 | 176 | 聚酰胺-6 | 215 |
| 聚苯乙烯 | 237 | 聚酰胺-66 | 255 |
| 均聚甲醛 | 175 | 聚酰胺-610 | 220 |
| 共聚甲醛 | 160 | 聚酰胺-1010 | 205 |

通过聚合反应得到的高分子聚合物就是树脂，可直接作为制作塑料制品的原材料。

二、添加剂 (Additive)

塑料的主要组成物是树脂。但单纯树脂不能成为理想的结构材料，必须加入若干种添加剂才能获得满意的使用性能和工艺性能，成为理想的结构材料。有时添加剂还显示十分重要的作用，甚至不可缺少。