

高等专科学校教材

塑料成型工艺 与模具设计

屈华昌 主编



机械工业出版社

高等专科学校教材

塑料成型工艺与模具设计

主 编	屈华昌		
副主编	齐晓杰		
参 编	孙振中	张 旭	江昌勇
	金 燕	洪 琢	雷 霄
	张守学	任兆坤	洪佩景
主 审	吴崇峰	胡石玉	

机械工业出版社

本书以介绍高分子聚合物的物理性能、流动特性、成型过程中的物理、化学变化以及塑料的组成、分类及其性能为基础，围绕塑料成型工艺与模具设计两大主题，系统详细地阐述了注射成型、压缩成型、压注成型、挤出成型及气动成型等各类塑料成型工艺，以此对应，本书着重介绍了注射模、压缩模、压注模、挤出模及气动成型模的设计方法。为了使读者较快掌握模具结构设计的特点和规律，本书将注射模的结构作为单独一章，详细阐述了各类注射模的结构特点、工作原理和设计要点。此外，本书对热固性塑料注射成型、共注射成型、泡沫塑料成型及聚四氟乙烯塑料成型也作了专门的介绍。

本书是高等专科学校模具专业用教材，也可用作职工大学及函授大学模具专业课教材，本书对从事塑料模设计与制造工作的工程技术人员也有较大的实用参考价值。

塑料成型工艺与模具设计

主 编 屈华昌

副主编 齐晓杰

参 编 孙振中 张 旭 江昌勇
金 燕 洪 琢 雷 霄
张守学 任兆坤 洪佩景

主 审 吴崇峰 胡石玉

*

责任编辑：杨 燕 版式设计：王 颖

封面设计：郭景云 责任校对：肖新民

责任印制：路琳

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

邮政编码：100037

（北京市书刊出版业营业许可证出字第17号）

北京联华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 新华书店经售

开本787×1092¹/₁₆·印张21.26·字数521千字

1995年10月第1版 第1次印刷

印数 0 001—6 000 定价：19.00元

*

ISBN 7-111-04689-7/TG·976（课）

前 言

本书是根据1993年原全国高等专科学校模具专业教育协会（现改为中国模具协会模具专业专科教育委员会）第二次全体会议审定的模具专业“塑料成型工艺与模具设计”课程教学大纲组织编写的。

本教材根据高等专科学校的特点，将高分子聚合物方面的有关知识和成型基础理论汇于塑料概论一章，作为塑料成型工艺与模具设计的基础以较大的篇幅进行介绍，以弥补专科学生在成型原材料方面知识的不足。由于注射模设计是全书的重点和难点所在，全书阐述模具设计是以注射模设计为主线展开的，鉴此，本书的另一个特点是将注射模的各种典型结构列于一章，在讲授注射模设计之前进行专门的介绍，以使读者能在较短时间内掌握模具结构设计方面的规律。

在塑料原材料转变为塑料制品的成型过程中，塑料原材料的选用、成型设备的选择、成型模具的设计与制造和成型工艺的制定等是塑料制品生产的四大环节，而主要的环节集中在成型工艺的正确制订和塑料模具的设计这两个方面。本书是在详细论述注射成型、压缩成型、压注成型、挤出成型、气动成型等各类成型工艺的前提下，阐述了上述各类成型工艺所对应的各类成型模具的设计。在编写过程中，力求做到理论联系实际和反映国内外先进水平。

参加本书编写的有：南京机械高等专科学校屈华昌；上海机械高等专科学校洪琢；哈尔滨工业高等专科学校齐晓杰、孙振中；湘潭机电高等专科学校张旭；常州轻工业职工大学江昌勇；郑州工业高等专科学校金燕；沈阳工学院专科学校雷霄；华北航天工业学院张守学、任兆坤和宁波高等专科学校洪佩景。

本书由屈华昌主编，齐晓杰副主编；天津轻工业学院吴崇峰和南京理工大学胡石玉主审。

本书在编写过程中得到了原全国高等专科学校模具专业教育协会的大力支持，在收集资料和编写过程中，也得到了不少生产单位和南京机械高等专科学校及沙洲工学院的支持和帮助，在此一并表示衷心感谢。

由于作者编写水平有限、时间仓促，书中难免有错误和欠妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

1994年6月

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第一节 塑料成型在工业生产中的重要性	1
第二节 塑料模具的分类	4
第三节 学习本课程应达到的目的	5
第二章 塑料成型基础	6
第一节 聚合物的分子结构与热力学性能	6
第二节 聚合物流变方程与分析	10
第三节 聚合物在成型过程中的流动状态	17
第四节 聚合物在成型过程中的物理和化学变化	28
第五节 塑料的组成及工艺特性	33
第六节 常用塑料	40
第三章 塑料成型工艺与塑料成型制件的工艺性	49
第一节 塑料成型原理与成型工艺特性	49
第二节 塑料制件的结构工艺性	66
第四章 注射成型模具结构及注射机	86
第一节 注射模具的分类及结构组成	86
第二节 注射模具的典型结构	88
第三节 注射模与注射机的关系	97
第五章 注射模设计	104
第一节 塑料制件在模具中的位置	104
第二节 浇注系统与排溢系统的设计	111
第三节 成型零件的设计	141
第四节 合模导向机构设计	165
第五节 推出机构设计	169
第六节 侧向分型与抽芯机构设计	189
第七节 温度调节系统	224
第八节 热固性塑料注射成型工艺及模具设计简介	232
第六章 压缩模设计	240
第一节 压缩模结构及分类	240
第二节 压缩模与压机的关系	244
第三节 压缩模成型零部件设计	249
第七章 压注模设计	268
第一节 压注模的分类及结构组成	268
第二节 压注模零部件设计	271
第三节 浇注系统与排气槽设计	276
第八章 挤出模设计	280
第一节 概述	280
第二节 管材挤出成型机头	284
第三节 棒材挤出成型机头	290
第四节 吹塑薄膜机头	292
第五节 板材、片材挤出成型机头	293
第六节 异型材挤出成型机头	297
第七节 电线电缆挤出成型机头	299
第九章 气动成型工艺与模具设计	302
第一节 中空吹塑成型工艺与模具设计	302
第二节 真空成型工艺与模具设计	310
第三节 压缩空气成型工艺与模具设计	315
第十章 其他成型工艺与模具设计	317
第一节 共注射成型	317
第二节 泡沫塑料成型工艺与模具设计	318
第三节 聚四氟乙烯塑料成型工艺与冷压成型模	321
附录	325
附录 A 塑料及树脂缩写代号 (GB1844—80)	325
附录 B 常用塑料的收缩率	327
附录 C 注射塑件成型缺陷分析	328
附录 D 压缩塑件成型缺陷分析	329
附录 E 压注塑件成型缺陷分析	331
附录 F 挤出塑件成型缺陷分析	331
附录 G 常用模具材料与热处理	333
参考文献	334

第一章 绪 论

第一节 塑料成型在工业生产中的重要性

一、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，简称高聚物，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具有可塑性，可以利用模具成型为一定几何形状和尺寸的塑料制件。塑料的其余成分包括有增塑剂、稳定剂、增强剂、固化剂、填料及其他配合剂。塑料的组成及其特性将在本书第二章详细叙述。

塑料制件在工业中的应用日趋普遍，这是由于它们具有一系列特殊的优点所决定的。塑料密度小、质量轻，大多数塑料密度在 $1.0\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 之间，相当于钢材密度的0.11和铝材密度的0.5左右，即在同样的体积下，塑料制件要比金属制件轻得多，这就是“以塑代钢”的优点。据美国80年代统计，汽车上采用塑料零件后，平均每辆汽车的重量可减轻180kg，这样，每升汽油可使汽车多行驶0.4km，美国每年可节约1400万桶汽油；塑料比强度高，钢的拉伸比强度约为160MPa，而玻璃纤维增强的塑料拉伸比强度可高达170~400MPa；塑料的绝缘性能好，介电损耗低，是电子工业不可缺少的原材料；塑料的化学稳定性高，对酸、碱和许多化学药品都有良好的耐腐蚀能力，其中聚四氟乙烯塑料化学稳定性最高，“王水”对它也无可奈何，所以称之为“塑料王”。此外，塑料减摩、耐磨及减震、隔音性能也较好。因此，塑料已从代替部分金属、木材、皮革及无机材料发展成为各个部门不可缺少的一种化学材料，并跻身于金属、纤维材料和硅酸盐三大传统材料之列，在国民经济中，塑料制件已成为各行各业不可缺少的重要材料之一。

塑料工业是一门新兴的工业，是随着石油工业发展应运而生的。塑料工业的发展大致分为以下几个阶段。

1. 初创阶段 30年代以前，科学家研制成了酚醛、硝酸纤维素及醋酸纤维素等塑料，它们的工业化特征仅是间歇法、小批量生产。

2. 发展阶段 30年代，低密度聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯和聚酰胺等热塑性塑料相继工业化，奠定了塑料工业的基础，为其进一步发展开辟了道路。

3. 飞跃发展阶段 50年代中期到60年代末，石油化工的高速发展为塑料工业提供了丰富而廉价的原料。齐格勒-纳塔用有机金属络合物定向催化体系聚合工艺的创立、高分子学科学的进一步发展及聚合技术的开拓，使得高密度聚乙烯和聚丙烯工业化。工程塑料也因聚碳酸酯和聚甲醛、聚酰亚胺等的相继出现并实现工业化生产，使得塑料向耐高温的领域发展。增强及复合材料的出现使塑料步入高强度、耐高温的尖端材料领域。这一阶段，塑料的产量和品种不断增加，成型加工技术更趋完善。

4. 稳定增长阶段 70年代以来，由于石油危机和资本主义周期性的经济危机，原材料价格猛涨，塑料的增长速度显著下降。这一阶段塑料工业的特点是通过共聚、交联、共混、

复合、增强、填充和发泡等方法来改进塑料的性能，提高产品的质量，扩大应用领域，生产技术更趋合理。塑料工业向着生产工艺自动化、连续化，产品系列化，以及不断开拓功能性塑料的新领域发展。

我国的塑料工业起步较晚，40年代只有酚醛和赛璐珞两种塑料，年产量仅200 t。50年代末，由于万吨级聚氯乙烯装置的投产和70年代中期几套引进石油化工装置的建成投产，使塑料工业有了两次跃进，与此同时，塑料成型加工机械和工艺方法也得到迅速发展，各种加工工艺都已齐全。

塑料作为一种新的工程材料，由于其不断被开发与应用，加之成型工艺不断成熟与完善，极大地促进了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，而且产品的更新换代周期也越来越短，对塑料的产量和质量提出了越来越高的要求。

二、塑料成型在工业生产中的重要性

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。塑料模是指用于成型塑料制件的模具，它是型腔模的一种类型。

模具设计水平的高低、加工设备的好坏、制造力量的强弱、模具质量的优劣，直接影响着许多新产品的开发和老产品的更新换代，影响着产品质量和经济效益的提高。美国工业界认为“模具工业是美国工业的基石”，日本则称“模具是促进社会繁荣富裕的动力”。事实上，在仪器仪表、家用电器、交通、通讯和轻工业等各行业的产品零件中，有70%以上是采用模具加工而成的。工业先进的发达国家，其模具工业年产值早已超过机床行业的产值。据1991年统计，日本模具工业已实现了高度的专业化、标准化和商品化，在全国一万多家企业中，生产塑料模和生产冲压模的企业各占40%。新近统计的韩国模具工业情况表明，全国模具专业厂中，生产塑料模的占43.9%，生产冲压模的占44.8%。新加坡全国有460家企业，60%生产塑料模，35%生产冲模和夹具。由以上事实可以看出，由于塑料成型工业的发展，到目前为止，塑料模具已处于同冲压模具并驾齐驱的地位。

近年来，我国各行各业对模具工业的发展十分重视。1989年，国务院颁布了“当前产业政策要点的决定”，在重点支持技术改造的产业、产品中，把模具制造列为机械工业技术改造序列的第一位，它确定了模具工业在国民经济中的重要地位，也提出了振兴模具工业的主要任务。总之要尽快提高我国模具工业的整体技术水平并迎头赶上发达国家的模具技术水平。

三、塑料成型技术的发展趋势

在现代塑料制件的生产中，合理的加工工艺、高效的设备、先进的模具是必不可少的三项重要因素，尤其是塑料模具对实现塑料加工工艺要求、满足塑料制件的使用要求、降低塑料制件的成本起着重要的作用。一副好的注射模可成型上百万次，一副优良的压缩模大约能成型25万次，这与模具的设计、模具材料及模具的制造有着很大的关系。从塑料模的设计、制造及模具的材料等方面考虑，塑料成型技术的发展趋势可以简单地归纳为以下几个方面。

(一) 模具的标准化

为了适应大规模成批生产塑料成型模具和缩短模具制造周期的需要，模具的标准化工作十分重要，目前我国模具标准化程度只达到20%。注射模方面关于模具零部件、模具技术条件和标准模架等有以下14个国家标准：

GB4169.1—84	推杆	GB4169.2—84	直导套
GB4169.3—84	带头导套	GB4169.4—84	带头导柱
GB4169.5—84	有肩导柱	GB4169.6—84	垫块
GB4169.7—84	推板	GB4169.8—84	模板
GB4169.9—84	限位钉	GB4169.10—84	支承板
GB4169.11—84	圆锥定位件	GB4169.12—84	技术条件
GB/T12555—90	大型注射模架标准	GB/T12556—90	中小型注射模标准

当前的任务是重点研究开发热流道标准元件和模具温控标准装置；精密标准模架、精密导向件系列；标准模板及模具标准件的先进技术和等向性标准化模块等。

(二) 加强理论研究

随着塑料制件的大型化和复杂化，模具的重量达数吨至十多吨，这样大的模具，若只凭借经验来设计，往往会因设计不当而造成模具报废，数十万元的费用将毁于一旦，所以设计模具已逐渐向理论设计方面发展，这些理论设计包括模板刚度、强度的计算和充型流动理论的建立。到目前为止，有关挤出成型的流动理论和数学模型已基本建立，并且在生产实际中得到应用。有关注射成型的流动理论尚在进行探讨，注射成型的塑料熔体在一维和二维简单模腔中的充型流动理论和数学模型已经解决，今后的工作是如何将理论与生产实际相结合，并进一步加强对塑料熔体在三维模腔中流动行为的研究。

(三) 塑料制件的精密化、微型化和超大型化

为了满足各种工业产品的使用要求，塑料成型技术正朝着精密化、微型化和超大型化等方面发展。精密注射成型是能将塑料制件尺寸公差保持在 $0.01\sim 0.001\text{mm}$ 之内的成型工艺方法，其制件主要用于电子、仪表工业。微型化的塑料制件要求在微型的设备上生产。目前，德国已经研究出注射量只有 0.1g 的微型注射机，可生产 0.05g 左右的微型注射成型塑件。国内目前已有 0.5g 的注射机，可以生产 0.1g 左右的微型注射塑件。注射塑件的大型化要求有大型、超大型的注射成型设备。目前，法国已拥有注射量为 17万g 的超大型注射机，合模力为 150MN ；美国和日本也已经分别生产出注射量为 10万g 和 9.6万g 的超大型注射机；国产注射机的注射量也已达 3.5万g ，合模力为 80MN 。

(四) 新材料、新技术、新工艺的研制、开发和应用

随着塑料成型技术的不断发展，模具新材料、模具加工新技术和模具新工艺方面的开发已成为当前模具工业生产和科研的主要任务之一。十多年来，国内外塑料成型行业在改进和提高模具设计与制造方面投入了大量的资金和研究力量，取得了许多成果。

1. 各种新材料的研制和应用 模具材料的选用在模具的设计和制造中是一个较重要的问题，它将直接影响模具加工成本、使用寿命以及塑料件成型的质量等。国内外模具材料工作者对模具的工作条件、失效形式和提高模具使用寿命的途径进行了大量的研究工作，并开发出许多不仅具有良好的使用性能，而且还具有加工性好、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，均取得了较好的技术和经济效果。

2. 模具加工技术的革新 为了提高加工精度、缩短模具制造周期，塑料模成型零件加工广泛应用仿形加工、电加工、数控加工及微机控制加工等先进技术，并使用坐标镗、坐标磨和三坐标测量仪等精密加工与测量设备。

3. CAD/CAM/CAE技术的应用 塑料制件应用的日益广泛和大型塑料制件的不开发,对塑料成型模具设计和制造提出的要求越来越高。传统的模具设计与制造方法不能适应工业产品不断开发和及时更新换代与提高质量的要求,为了适应这些变化,先进国家的CAD/CAM/CAE技术在80年代中期已进入实用阶段,市场上已有商品化的系统软件出售。国内一些高校和研究所等单位也对模具CAD/CAM/CAE技术进行了许多研究和实践,并列为国家“八·五”攻关项目,取得了一些成果。但我国在该技术的应用和推广方面与外国相比还存在一定差距,有待于进一步改进和完善。

第二节 塑料模具的分类

塑料模具分类的方法很多,按照塑料制件的成型方法不同可分为以下几类:

一、注射模

注射模又称注塑模。注射成型是根据金属压铸成型原理发展起来的,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,然后在柱塞或螺杆的推动下,以一定的流速通过料筒前端的喷嘴和模具的浇注系统注入闭合的模具型腔中,经过一定时间后,塑料在模内硬化定型,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制件的成型,近年来,热固性塑料注射成型的应用也在逐渐增加。此外,反应注射成型、双色注射成型等特种注射成型工艺也正在不断开发与应用。

二、压缩模

压缩模又称压塑模。压缩成型是塑料制件成型方法中较早采用的一种。首先将预热过的塑料原料直接加入敞开的、经加热的模具型腔(加料室)内,然后合模,塑料在热和压力的作用下呈熔融流动状态充满型腔,然后由于化学反应(热固性塑料)或物理变化(热塑性塑料),使塑料逐渐硬化定型。该成型方法周期长,生产效率低。压缩模多用于热固性塑料制件的成型。

三、压注模

压注模又称传递模。压注模的加料室与型腔由浇注系统相连接。首先将预热过的塑料原料加入预热的加料室内,然后通过压柱向加料室内塑料原料施加压力,塑料在高温高压下熔融并通过模具浇注系统进入型腔,最后发生化学交联反应逐渐硬化定型。压注模主要用于热固性塑料制件的成型。

四、挤出模

挤出模常称挤出机头。挤出成型是利用挤出机筒内的螺杆旋转加压的方式,连续地将塑化好的、呈熔融状态的成型物料从挤出机的机筒中挤出,并通过特定断面形状的口模成型,然后借助于牵引装置将挤出后的塑料制件均匀地拉出,并同时冷却定型处理。这类模具能连续不断地生产断面形状相同的热塑性塑料的型材,例如塑料管材、棒材、片材及异型材等。

五、气动成型模

气动成型模包括中空吹塑成型模、真空成型模和压缩空气成型模等。中空吹塑成型是将挤出机挤出或注射机注射出的、处于高弹性状态的空心塑料型坯置于闭合的模腔内,然后向其内部通入压缩空气,使其胀大并贴紧于模具型腔表壁,经冷却定型后成为具有一定形状和

尺寸精度的中空塑料容器。真空成型是将加热的塑料片材与模具型腔表面所构成的封闭空腔内抽真空，使片材在大气压力下发生塑性变形而紧贴于模具型面上成为塑料制件的成型方法。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型面上成为塑料制件的成型方法。在个别塑件深度大形状复杂的情况，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是使用已成型的片材再进行塑料制件的生产，因此是属于塑料制品的二次加工。

除了上述介绍的几类塑料模具外，还有泡沫塑料成型模、搪塑模、浇铸模、回转成型模、聚四氟乙烯压锭模等。

第三节 学习本课程应达到的目的

塑料制件主要是靠成型模具获得的，而它的质量是靠模具的正确结构和模具成型零件的正确形状、精确尺寸及较低的表面粗糙度来保证的。由于塑料成型工艺的飞速发展，模具的结构也日益趋于多功能化和复杂化，这对模具的设计工作提出了更高的要求。虽然塑料制件的质量与许多因素有关，但合格的塑料制件首先取决于模具的设计与制造的质量，其次取决于合理的成型工艺。世界上经济发达国家把模具作为机械制造的重要装备，投入大量的财力物力进行开发和研制。近年来，我国也十分重视模具工业的发展和模具人才的培养，各类高等院校相继成立模具专业，“塑料成型工艺与模具设计”被列为模具专业的主要课程之一。

模具专业学生通过学习本课程，应达到如下目的：

- 1) 了解聚合物的物理性能、流动特性、成型过程中的物理、化学变化以及塑料的组成、分类及其性能。
- 2) 了解塑料成型的基本原理和工艺特点，正确分析成型工艺对模具的要求。
- 3) 能掌握各种成型设备对各类模具的要求。
- 4) 掌握各类成型模具的结构特点及设计计算方法，能设计中等复杂程度的模具。
- 5) 具有初步分析、解决成型现场技术问题的能力，包括具有初步分析成型缺陷产生的原因和提出克服办法的能力。

“塑料成型工艺与模具设计”是一门实践性很强的课程，它的主要内容都是在生产实践中逐步积累和丰富起来的，因此，学习本课程除了重视书本的理论学习外，特别应强调理论联系实际，进行现场教学。

塑料成型加工技术发展很快，塑料模具的各种结构也在不断地创新，我们在学习成型工艺与模具设计的同时，还应注意了解塑料模的新技术、新工艺和新材料的发展动态，学习和掌握新知识，为振兴我国的塑料成型加工技术作出贡献。

第二章 塑料成型基础

第一节 聚合物的分子结构与热力学性能

一、聚合物的分子结构

(一) 树脂与塑料

塑料的主要成分是树脂。最早，树脂是指从树木中分泌出的脂物，如松香就是从松树分泌出的乳液状松脂中分离出来的。后来发现，从热带昆虫的分泌物中也可提取树脂，如虫胶；有的树脂还可以从石油中得到，如沥青。这些都属于天然树脂，其特点是无明显的熔点，受热后逐渐软化，可溶解于有机溶剂，而不溶解于水等。

随着生产的发展，天然树脂不仅在数量上而且在质量上都远远不能满足需要，于是人们根据天然树脂的分子结构和特性，应用人工方法制造出了合成树脂。例如酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂、聚乙烯、聚氯乙烯等都属于合成树脂。目前，我们所使用的塑料一般都是用合成树脂制成的，而很少采用天然树脂。因为合成树脂具有优良的成型工艺性，有些合成树脂也可以直接作塑料用（如聚乙烯、聚苯乙烯、尼龙等），但有些合成树脂必须在其中加入一些添加剂，才能作为塑料使用（如酚醛树脂、氨基树脂、聚氯乙烯等）。

(二) 高分子与低分子

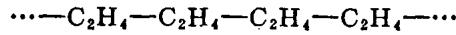
无论是天然树脂还是合成树脂，它们都属于高分子聚合物，简称高聚物。塑料的许多优异性能都与聚合物的分子结构密切相关。下面先介绍高分子与低分子的区别。

众所周知，一切物质都是由分子组成的，而分子又是由原子构成的。无论是有机物还是无机物，它们的分子中所含的原子数一般都不多。例如，水分子 H_2O 由3个原子构成，石灰石分子 $CaCO_3$ 由5个原子构成，酒精分子 C_2H_5OH 由9个原子构成，蔗糖分子 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 中也只含有45个原子。有一种比较复杂的有机物称为三硬脂酸甘油酯，其分子 $C_{57}H_{110}O_6$ 中也不过只有173个原子。再复杂一点的化合物，其分子中所含的原子数最多也不过是几百个。但是，聚合物则不同，一个聚合物分子中含有成千上万、甚至几十万个原子。例如，尼龙分子中大约含有4千个原子，天然橡胶分子中大约含有5万到6万个原子，纤维素（木材中含有此成分）分子中大约含有10万到20万个原子。从相对分子质量来看，水的相对分子质量为18，石灰石为100，酒精为46，蔗糖为324，三硬脂酸甘油酯也只有890，这些统称为低分子化合物，其相对分子质量只有几十或几百；而高分子化合物（简称高分子）的相对分子质量比低分子化合物的高得多，一般从几万至上千万。例如，尼龙分子的相对分子质量为2.3万左右，天然橡胶为40万。再从分子长度来看，低分子乙烯的长度约为 $0.0005\mu m$ ，而高分子聚乙烯的长度为 $6.8\mu m$ ，后者是前者的13600倍。

由此可见，高分子是含有原子数很多、相对分子质量很高、分子很长的巨型分子。正是由于高分子与低分子存在着如此悬殊的差异，才使聚合物具有许多与低分子化合物很不相同的特性。

(三) 聚合物的分子结构

单就分子中所含原子个数、相对分子质量的大小和分子的长短还不足以表达高分子的结构特性。每个高分子里含有一种或数种原子或原子团，这些原子或原子团按照一定的方式排列，首先是排列成许多重复结构的小单元，称之为结构单元，再通过化学链连成一个高分子。例如聚乙烯分子里的小单元为 C_2H_4 ，每个聚乙烯分子里含有 n 个象下面这样连接起来的小单元：



这些小单元称为“链节”，好像链条里的每个链节； n 称为“链节数”（聚合度），表示有多少链节聚合在一起。由许多链节构成一个很长的聚合物分子，称为“分子链”。例如聚乙烯的相对分子质量若是56000，那么一个聚乙烯分子里就含有两千多个乙烯单体分子（单体分子是指用以合成聚合物的小分子）。

如果聚合物的分子链呈不规则的线状（或者团状），聚合物是一根根分子链组成的，则称为线型聚合物，如图2-1 a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来，成为立体结构，则称为体型聚合物，如图2-1 c所示。此外，还有一些聚合物的分子主链上带有一些或长或短的小支链，整个分子链呈枝状，如图2-1 b所示，称为带有支链的线型聚合物。

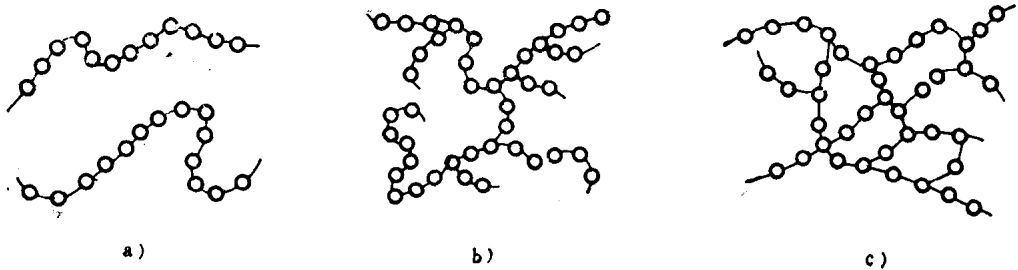


图2-1 聚合物分子链结构示意图
a) 线型 b) 带有支链线型 c) 体型

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，在适当的溶剂中可溶胀或溶解，升高温度时则软化至熔化状态而流动，且这种特性在聚合物成型前后都存在，因而可以反复成型，习惯上称这种材料具有热塑性。体型聚合物的物理特性是脆性大、弹性较高和塑性很低，成型前是可溶与可熔的，而一经成型硬化后，就成为既不溶解也不熔融的固体，所以不能再次成型。因此，又称这种材料具有热固性。

（四）聚合物的聚集态结构及其性能

聚合物由于分子特别大且分子间力也较大，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点，可分为结晶型和无定型两种。

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2-2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%。通常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，分子间作用力大时，有利于结晶；反之，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链不多的体型聚合物中。

结晶对聚合物的性能影响重大，由于结晶造成了分子的紧密集聚状态，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都有所提高，而与链运动有关的性能，如弹性、伸长率和冲击强度等则降低。

对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、相互穿插交缠的。但用电子显微镜观察，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，所以都具有无定形结构。

二、聚合物的热力学性能与加工工艺性

(一) 聚合物的热力学性能

聚合物的物理、力学性能与温度密切相关，温度变化时，聚合物的受力行为发生变化，呈现出不同的力学状态，表现出分阶段的力学性能特点。图 2-3 中曲线 1 为线型无定形聚合物受恒应力作用时变形程度与温度的关系曲线，也叫热力学曲线。此曲线明显分为三个阶段，即线型无定形聚合物常存在的三种物理状态：玻璃态、高弹态和粘流态。

在温度较低时（低于 θ_g 温度），曲线基本是水平的，变形程度小，而且是可逆的；但弹性模量较高，聚合物处于刚性状态，表现为玻璃态。此时，物体受力的变形符合虎克定律，应变与应力成正比，并在瞬时达到平衡；当温度上升时（在 θ_g 至 θ_f 间），曲线开始急剧变化，但很快稳定趋于水平。聚合物的体积膨胀，表现为柔软而富有弹性的高弹态。此时，变形量很大，而弹性模量显著降低，外力去除变形量可以回复，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。此时变形是不可逆的，物质成为液体。这里， θ_g 称为玻璃化温度，是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，是聚合物从高弹态转变为粘流态的临界温度。常温下，玻璃态的典型材料是有机玻璃，高弹态的典型材料是橡胶，粘流态的典型物质是熔融树脂（如胶粘剂）。

聚合物处于玻璃态时硬而不脆，可作结构件使用。但使用温度不能太低，当温度低于 θ_b 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，使塑料失去使用价值。通常称 θ_b 为脆化温度，它是塑料使用的下限温度。当温度高于 θ_d 时，塑料不能保持其尺寸的稳

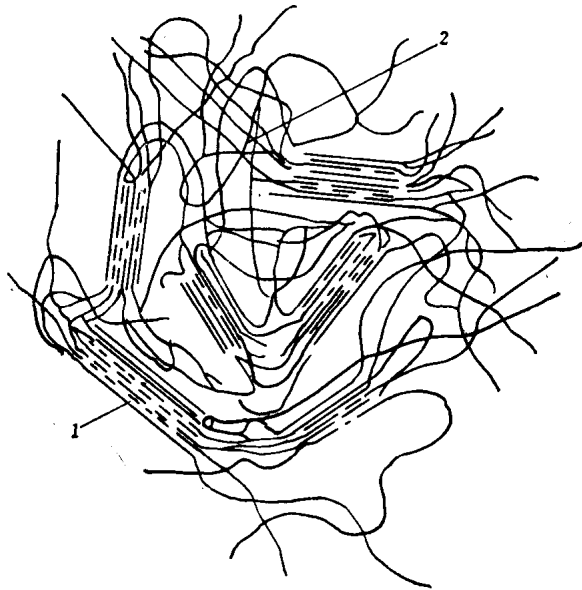


图2-2 结晶型聚合物结构示意图

1—晶区 2—非晶区

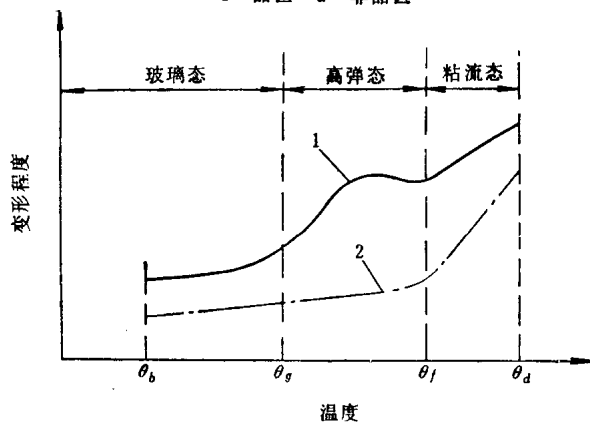


图2-3 聚合物的热力学曲线

定性和使用性能,因此, θ_g 是塑料使用的上限温度。显然,从使用的角度看, θ_g 和 θ_d 间的范围越宽越好。当聚合物的温度升高到图2-3中的 θ_d 温度时,便开始分解,所以称 θ_d 为热分解温度。聚合物在 $\theta_f \sim \theta_d$ 温度范围内是粘流态,塑料的成型加工就是在这个范围内进行的。这个范围越宽,塑料成型加工就越容易进行。

据上所述,聚合物的成型加工是在粘流状态中实现的。欲使聚合物达到粘流态,加热只是方法之一。加入溶剂使聚合物达到粘流态则是另外一种方法。通过加入增塑剂可以降低聚合物的粘流温度。粘流温度 θ_f 是塑料成型加工的最低温度,粘流温度不仅与聚合物的化学结构有关,而且与其相对分子质量的大小有关。粘流温度随相对分子质量的增高而升高。在塑料的成型加工过程中,首先要测定聚合物的粘度与熔融指数(熔融指数是指聚合物在挤压力作用下获得变形和流动的能力),然后确定成型加工的温度。粘度值小,熔融指数大的树脂(即相对分子质量低的树脂)成型加工温度可选择低一些,但相对分子质量低的树脂制成的塑件强度较差。

以上所述是线型无定形聚合物的热力学性能,而高度交联的体型聚合物(热固性树脂)由于分子运动阻力很大,一般随温度发生的力学状态变化较小,所以通常不存在粘流态甚至高弹态,即遇热不熔,高温时则分解。

对于完全线型结晶型聚合物,其热力学曲线如图2-3中2所示。通常不存在高弹态,只有在相对分子质量较高时才有可能出现高弹态。和 θ_f 对应的温度叫做熔点 θ_m ,是线型结晶型聚合物熔融或凝固的临界温度。并且熔点很高,甚至高于分解温度。所以采用一般的成型加工方法难以使其成型。如聚四氟乙烯塑件通常是采用高温烧结法制成的。与线型无定形聚合物相比较,线型结晶型聚合物在低于熔点时的形变量很小,因此其耐热性较好。且由于不存在明显的高弹态,可在脆化温度至熔点之间应用,其使用温度范围也较宽。

(二) 聚合物的加工工艺性

聚合物在温度高于 θ_f 的粘流态呈液体状态,称为熔体。从 θ_f 开始分子热运动大大激化,材料的弹性模量降低到最低值,这时聚合物熔体形变的特点是在不大的外力作用下就能引起宏观流动,此时形变中主要是不可逆的粘性形变,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、吹塑和贴合等加工。过高的温度将使聚合物的粘度大大降低,不适当地增大流动性容易引起诸如注射成型中的溢料、挤出塑件的形状扭曲、收缩和纺丝过程中纤维的毛细断裂等现象。温度高到分解温度 θ_d 附近还会引起聚合物分解,以致降低产品物理力学性能或引起外观不良等。因此, θ_f 与 θ_g 一样都是聚合物材料进行成型加工的重要参考温度。不同状态下塑料的物理性能与加工工艺性见表2-1。

表2-1 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	粘 流 态
温 度	θ_g 以下	$\theta_g \sim \theta_f$	$\theta_f \sim \theta_d$
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
工艺状态	坚硬的固态	高弹性固态,橡胶状	塑性状态或高粘滞状态
加工可能性	可作为结构材料进行锉、锯、钻、车、铣等机械加工	弯曲、吹塑、引伸、真空成型、冲压等,成型后会产生较大的内应力	可注射、挤出、压延、模压等,成型后应力小

第二节 聚合物流变方程与分析

一、牛顿流体及其流变方程

聚合物在成型过程中，除极少数几种工艺外，大部分工艺均要求它处于粘流态，因为在这种状态下的聚合物不仅易于流动，而且易于变形。

液体的流动和变形都是在受应力作用的情况下得以实现的。重要的应力有切应力 τ 、拉伸应力 σ 和流体静压力 P 三种。三种应力中，切应力对塑料的成型最为重要，因为成型时聚合物熔体或分散体在设备或模具中流动的压力降、所需功率以及塑件的质量等都受它的制约。拉伸应力经常与切应力共同出现，如挤出成型和注射成型中物料进入口模、浇口和型腔时流道截面发生改变条件下的流动以及在吹塑中型坯的延伸、吹塑薄膜时泡管的膨胀等。成型中流体静压力对流体流动性质的影响相对说不及前两者显著，但它对粘度有影响。

众所周知，液体在平直圆管内受切应力而发生流动的形式有层流和湍流两种。层流时，液体的流动是按许多彼此平行的流层进行的；同一流层之间的各点速度彼此相同，但各层之间的速度却不一定相等，而且各层之间也无明显的相互影响。如果增大流动速度而使其超过一定的临界值，则流动即转为湍流，湍流时液体各点速度的大小和方向都随时间而变化。层流与湍流的区分以雷诺数(Re)为准，通常，凡 $Re < 2100 \sim 4000$ 时均为层流，大于4000则为湍流。在成型过程中，聚合物熔体流动时的雷诺数常小于10，而聚合物分散体的雷诺数常不止此数，但也不会大于2100，所以它们的流动基本上是层流。

为了研究流体流动的性质，可以把层流流动看成是一层层彼此相邻的薄层液体沿外力作用方向进行的相对滑移。液层有平直的平面，彼此之间完全平行。图2-4是液体在流道中流动时的速度梯度图。 F 为外部作用于整个液体的恒定剪切力， A 为向两端无限延伸的液层面积。液层上的切应力 τ 为：

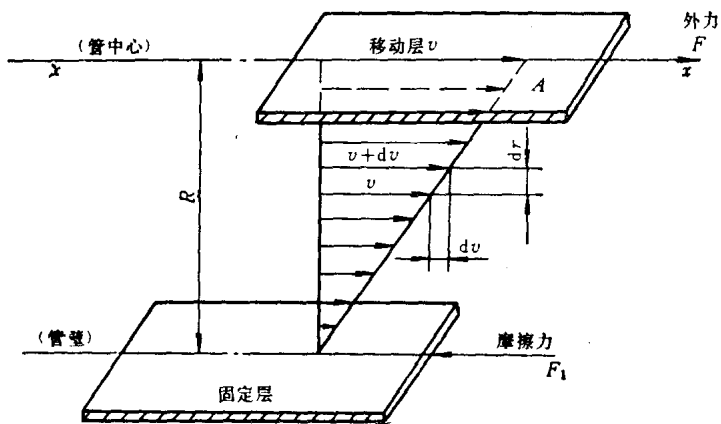


图2-4 液体在流道中流动时的速度梯度图

$$\tau = F/A \quad (2-1)$$

在恒定应力作用下液体的应变表现为液层以均匀的速度 v 沿剪切力作用方向移动。但液层间的粘性阻力和管壁的摩擦力使相邻液层间在移动方向上存在速度差。管中心阻力最小，液层移动速度最大。管壁附近液层同时受到液体粘性阻力和管壁摩擦力的作用，速度最小，在管壁上液层的移动速度为零（假定不产生滑动时）。当液层间的径向距离为 dr 的两液层的移动速度分别为 v 和 $v + dv$ 时，则液层间单位距离内的速度差即是速度梯度 dv/dr 。但液层移动速度 v 等于单位时间 dt 内液层沿管轴 $x-x$ 上移动的距离 dx ，即 $v = dx/dt$ ，于是

$$dv/dr = d(dx/dt)/dr = d(dx/dr)/dt \quad (2-2)$$

式中 dx/dr ——一个液层相对于另一个液层移动的距离，它是剪切力作用下该层液体产生的切应变 γ ，即 $\gamma = dx/dr$ 。

这样，式 (2-2) 可改写为：

$$dv/dr = d\gamma/dt = \dot{\gamma} \quad (2-3)$$

式中 $\dot{\gamma}$ ——单位时间内的切应变，称为剪切速率 (s^{-1})。

这样，就可以用剪切速率来代替速度梯度，两者在数值上相等。

牛顿 (Newton) 在研究低分子液体的流动行为时，发现切应力和剪切速率之间存在着一一定关系，可表示为：

$$\tau = \eta (dv/dr) = \eta (d\gamma/dt) = \eta \dot{\gamma} \quad (2-4)$$

上式说明液层单位表面上所加的切应力 τ 与液层间的速度梯度 (dv/dr) 成正比， η 为比例常数，称为牛顿粘度。它是液体自身所固有的属性，反映了液体的粘稠性， η 的大小表征液体抵抗外力引起形变的能力。不同液体的 η 值不同，与其分子结构和所处温度有关。式 (2-4) 描述了层流液体最简单的规律，通常称为牛顿流动定律，即牛顿流体的流变方程。凡液体层流时符合牛顿流动定律的通称为牛顿流体。其特征为应变随应力作用的时间线性地增加，且粘度保持不变，应变具有不可逆性质，应力解除后应变以永久变形保持下来。

由于大分子的长链结构和缠结，聚合物熔体的流动行为远比低分子液体复杂。在宽广的剪切速率范围内，这类液体流动时剪切力和剪切速率不再成比例关系，液体的粘度也不是一个常数，因而聚合物熔体的流变行为不服从牛顿流动定律。通常把流动行为不服从牛顿流动定律的流动称为非牛顿型流动，具有这种流动行为的液体称为非牛顿液体。聚合物加工时大多处于中等剪切速率范围 ($\dot{\gamma} = 10 \sim 10^4 s^{-1}$)。此时，大多数聚合物都表现为非牛顿流体。

图 2-5 所示为以切应力对剪切速率作图时，塑料成型加工中常用聚合物在非牛顿流体状态下的流动曲线。它们已不再是简单的直线，而是向上或向下弯曲的复杂曲线。这说明不同类型的非牛顿流体的粘度对剪切速率的依赖性不同。从图 2-5 可

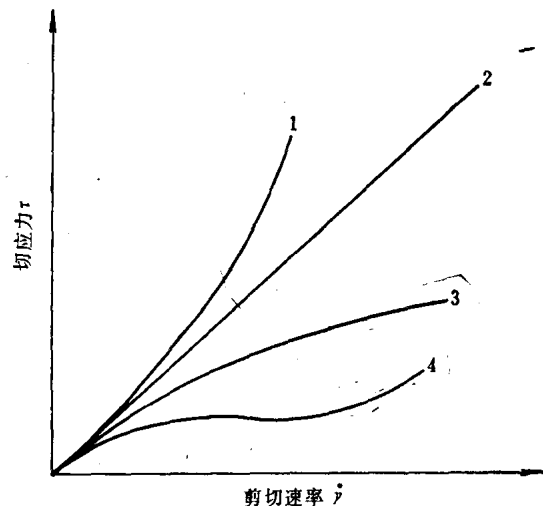


图2-5 不同类型流体的流动曲线
1—膨胀性流体 2—牛顿流体 3—假塑性流体 4—复合型流体

可以看出，当作用于假塑性液体的切应力变化时，剪切速率的变化要比切应力的变化快得多。而膨胀性液体的流变行为则正好相反，流体中剪切速率的变化比切应力的变化要慢。很明显，流体的粘度已不是一个常数，它随剪切速率或切应力而变化。因此，将非牛顿流体的粘度定义为表观粘度 η_a (即非牛顿粘度)。图2-6为不同类型流体的表观粘度与剪切速率的关系。

由 Ostwald-De Waele 提出的所谓指数定律方程是一种较能反映粘性流体流变性质的经验性表达式，在有限的范围内 (剪切速率通常在同一个数量级范围内) 有相当好的准确

性，且形式简单。对一定的成型加工过程来说，剪切速率总不可能很宽，因此，指数定律在分析液体的流变行为、加工能量的计算以及加工设备或模具的设计等方面都较成功。该定律认为：聚合物粘性流体在定温下于给定的剪切速率范围内流动时，切应力和剪切速率具有指数函数关系，其表达式为：

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n = K \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n = K \dot{\gamma}^n \quad (2-5)$$

式中 K ——与聚合物和温度有关的常数，可反映聚合物熔体的粘稠性，称为稠度系数；

n ——与聚合物和温度有关的常数，可反映聚合物熔体偏离牛顿流体性质的程度，称为非牛顿指数。

将式 (2-5) 化为

$$\begin{aligned} \tau &= (K \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma} \\ \eta_a &= K \dot{\gamma}^{n-1} \end{aligned} \quad (2-6)$$

取

式 (2-5) 改写为

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma} \quad (2-7)$$

式中 η_a ——非牛顿流体的表观粘度 (Pa·s)。

表观粘度表征的是非牛顿液体（服从指数流动规律）在外力作用下抵抗剪切变形的能力，表观粘度除与流体本身性质以及温度有关外，还受切变速率影响，这就意味着外力大小及其作用的时间也能改变流体的粘稠性。

在指数流动规律中，非牛顿指数 n 和稠度系数 K 均可由试验测定。当 $n = 1$ 时， $\eta_a = K = \eta$ ，这意味着非牛顿流体转变为牛顿流体，所以 n 值可用来反映非牛顿流体偏离牛顿流体性质的程度。 $n < 1$ 时，称为假塑性液体。在注射成型中，除了热固性聚合物和少数热塑性聚合物外，大多数聚合物熔体均有近似假塑性液体的流变学性质。 $n > 1$ 时，称为膨胀性液体。属于膨胀性液体的主要是一些固体含量较高的聚合物悬浮液，以

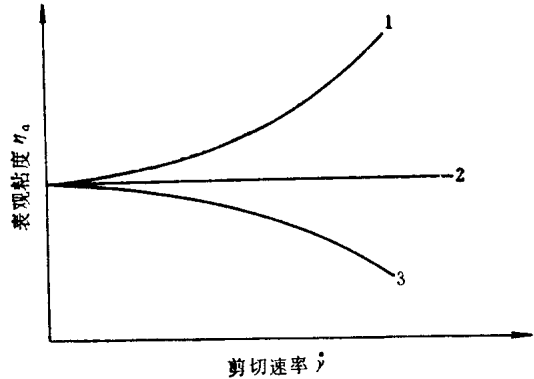


图2-6 不同类型流体的表观粘度与剪切速率关系

1—膨胀性液体 ($n > 1$) 2—牛顿液体 ($n = 1$)
3—假塑性液体 ($n < 1$)

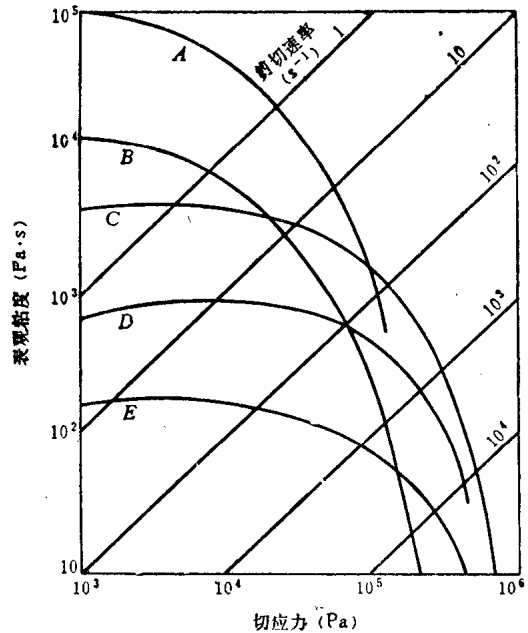


图2-7 几种热塑性塑料的表观粘度与切应力的关系

A—低密度聚乙烯 (170°C) B—乙丙烯共聚物 (230°C)
C—聚甲基丙烯酸甲酯 (230°C) D—甲醛共聚物 (200°C) E—聚酰胺66 (285°C)