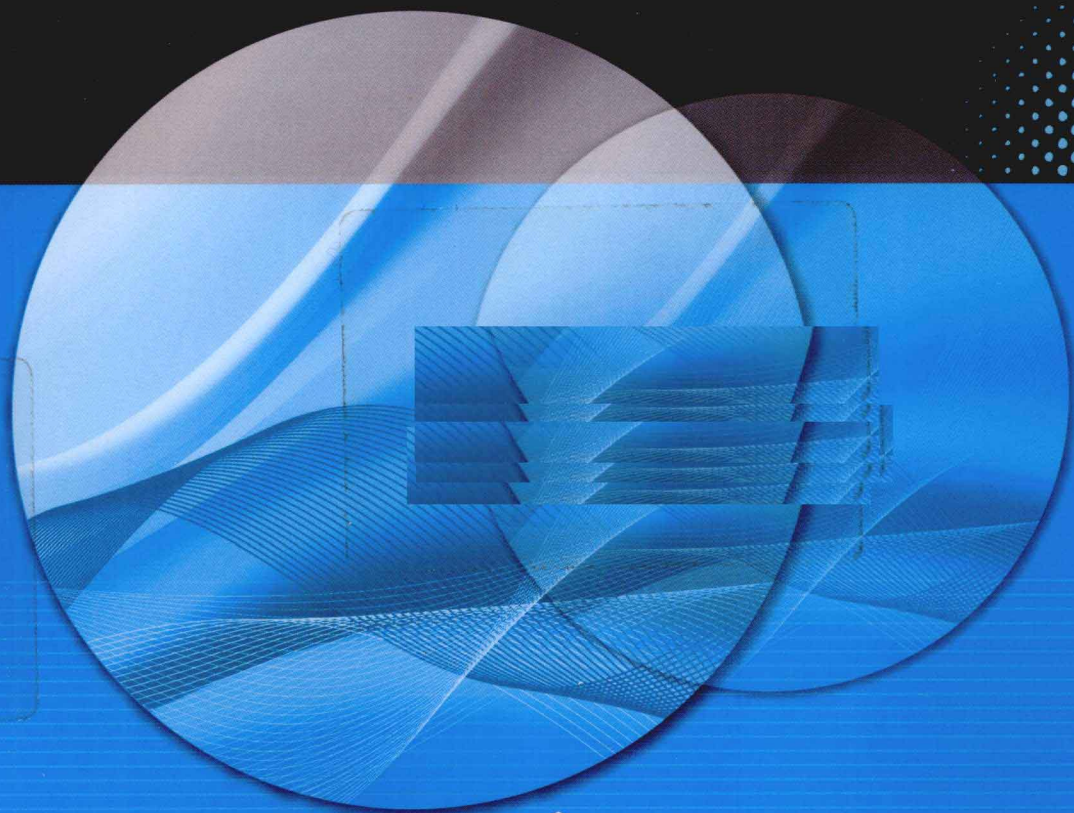




高等学校教材

塑料成型基础及成型工艺

孙立新 张昌松 编



化学工业出版社

高等学校教材

塑料成型基础及成型工艺

孙立新 张昌松 编



化学工业出版社

·北京·

本书是根据机械类材料成型与控制工程专业的课程设置,结合塑料成型工艺学所相关内容而进行编著的。其内容包括塑料成型的理论基础、塑料成型材料及塑料成型工艺三部分。全书共分为四章,分别是:绪论、塑料成型的理论基础、塑料成型材料和塑料成型工艺,文后附有附录,以便学生在遇到各类问题时能独立解决。

本书力求做到理论联系实际,深入浅出。不仅可适用于材料成型与控制工程专业的学生,同时也希望能对机械类从事塑料加工及塑料模具设计的专业人员有一定的帮助。

图书在版编目(CIP)数据

塑料成型基础及成型工艺/孙立新,张昌松编.—北京:化学工业出版社,2011.11

高等学校教材

ISBN 978-7-122-12544-6

I. 塑… II. ①孙…②张… III. 塑料成型-工艺-高等学校-教材 IV. TQ320.66

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第209082号

责任编辑:杨菁

文字编辑:李玥

责任校对:周梦华

装帧设计:杨北

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 字数485千字 2012年2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:36.00元

版权所有 违者必究

前 言

塑料制品涉及国民经济和人民生活的各个方面，如机电、仪表、机械制造、汽车、家用电器、化工、建材、医疗卫生、农业、军事、航天工业等。随着生产力和生活水平的不断提高，人们对塑料制品开发、设计与制造水平及其要求也越来越高，与之相关的材料成型与控制专业及模具设计与制造专业已成为国内热门专业。为满足社会对人才的迫切需要，培养更多和更优秀的工程技术人员，我们在总结多年教学实践经验的基础上特编写本教材。

本教材是根据机械类材料成型与控制工程专业的课程设置，结合塑料成型工艺学所要求的内容而进行编写的。它包括塑料成型的理论基础、塑料成型材料及塑料成型工艺三部分。编写时考虑到机械类学生高分子方面知识薄弱的因素，在材料成型理论基础部分加入了相关高分子的基础内容，以拓宽高分子方面的知识，使学生能够深入理解塑料的成型理论；在塑料成型材料中，为了加强实用性，编写时以结构与性能为主线，着重介绍常用塑料的使用性能、加工性能、改性方法及发展方向，使学生在明确常用的塑料品种及性能的基础上了解更多的塑料品种及它们的特性；在塑料成型工艺着重介绍常用成型工艺过程及控制因素，同时对塑料的机械加工、修饰及装配也作了简要介绍。

本教材在编著时力求理论联系实际，深入浅出，希望它不仅适用于材料成型与控制专业的学生，同时对机械类从事塑料加工及塑料模具设计的专业人员也有一定的帮助。

本教材分为4章：第1章绪论，简明扼要地介绍了塑料成型加工在塑料工业体系中的地位，成型工艺发展概况及成型技术加工分类等；第2章塑料成型理论基础，主要介绍高分子的概念、结构、力学状态及加工过程所涉及的相关知识等；第3章塑料成型材料，主要介绍塑料的发展简史，常用通用塑料和工程塑料的种类、性质与成型特性；第4章塑料成型工艺，主要介绍了塑料的挤出成型、注塑成型、压缩成型、中空吹塑等成型方法，同时对塑料的机械加工、修饰和装配进行了简要介绍。

本教材第1章、第2章、第4章4.1~4.5节和附录由陕西科技大学孙立新老师编写，第3章和第4章4.6~4.7节由陕西科技大学张昌松老师编写。

由于本教材在吸纳了陕西科技大学材料成型及控制工程专业十多年的教学改革研究的实践成果的同时也参考了许多优秀教材，因此它凝聚了除编者之外更多人的心血与汗水，在此作者深表感谢。

由于本教材内容广泛，编者水平有限，尽管加倍努力，但存在不足之处在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编者

2011年10月 于西安

目 录

1 绪论	1
1.1 塑料成型加工在塑料工业中的地位	1
1.2 塑料成型加工发展概况	2
1.2.1 仿制时期	2
1.2.2 改进与扩展时期	2
1.2.3 创新时期	3
1.3 塑料成型加工技术分类	4
1.3.1 按所属成型加工阶段划分	4
1.3.2 按聚合物在成型加工过程中的变化划分	4
1.3.3 按成型加工的操作方式划分	5
2 塑料成型的理论基础	6
2.1 高分子化合物的基本概念	6
2.1.1 高分子化合物的定义	6
2.1.2 高分子化合物的特点	7
2.1.3 高分子化合物的分类	8
2.1.4 高分子化合物的命名	10
2.2 高分子的链结构	10
2.2.1 高分子链的近程结构	11
2.2.2 高分子链的远程结构	15
2.3 高聚物的分子运动及力学状态	19
2.3.1 高聚物的运动特点	19
2.3.2 高聚物的力学状态	21
2.4 高聚物聚集态结构	23
2.4.1 概述	23
2.4.2 高聚物非晶态结构	24
2.4.3 高聚物的晶态结构	25
2.4.4 高聚物的取向结构	31
2.4.5 共混高聚物的织态结构	38
2.5 高聚物的流变行为	40
2.5.1 高聚物黏流态特征	40
2.5.2 剪切黏度和非牛顿流动	42
2.5.3 拉伸黏度	46
2.5.4 温度和压力对黏度的影响	47
2.5.5 高聚物熔体的弹性	49
2.5.6 流体在简单截面管道中的流动	51
2.5.7 流动的缺陷	54

2.6	高聚物的加热与冷却	56
2.6.1	热扩散系数	56
2.6.2	摩擦热	57
2.7	高聚物的降解	58
2.7.1	热降解	58
2.7.2	力降解	59
2.7.3	氧降解	59
2.7.4	水降解	60
2.7.5	降解的防治	60
2.8	热固性塑料的交联作用	61
2.9	高聚物常见力学性能简介	62
2.9.1	高聚物的高弹性与黏弹性	62
2.9.2	高聚物的蠕变与应力松弛	63
2.9.3	玻耳兹曼叠加原理和时温等效原理	64
2.9.4	高聚物的银纹现象	64
3	塑料成型材料	66
3.1	概述	66
3.1.1	塑料的发展简史	66
3.1.2	塑料的分类	66
3.1.3	塑料的组成	67
3.1.4	塑料的特性	70
3.1.5	塑料的工艺性能	71
3.2	通用塑料	76
3.2.1	聚乙烯	76
3.2.2	聚丙烯	80
3.2.3	聚苯乙烯	85
3.2.4	聚氯乙烯	89
3.2.5	聚甲基丙烯酸甲酯	95
3.2.6	酚醛塑料	97
3.2.7	氨基塑料	103
3.3	工程塑料	106
3.3.1	ABS塑料	106
3.3.2	聚酰胺	110
3.3.3	聚甲醛	113
3.3.4	聚碳酸酯	116
3.3.5	聚苯醚	119
3.3.6	聚砜类塑料	121
4	塑料成型工艺	126
4.1	挤出成型	126
4.1.1	概述	126
4.1.2	单螺杆挤出机的基本结构	127
4.1.3	单螺杆挤出原理	130
4.1.4	单螺杆结构设计的改进	136

4.1.5	双螺杆挤出机的结构及挤出原理	140
4.1.6	挤出制品举例	146
4.2	注射成型	158
4.2.1	概述	158
4.2.2	注射模塑设备	160
4.2.3	注射模塑工艺过程及控制因素	167
4.2.4	注射模塑工艺条件的分析讨论	173
4.2.5	注射模塑的发展	177
4.3	压缩模塑及热固性塑料的其他成型方法	186
4.3.1	压缩模塑概述	186
4.3.2	压缩模塑的设备	186
4.3.3	压缩模塑的工艺过程	190
4.3.4	压缩模塑的控制因素	194
4.3.5	冷压烧结成型	198
4.3.6	热固性塑料的传递模塑和注射模塑	200
4.4	中空吹塑	205
4.4.1	概述	205
4.4.2	挤出吹塑	206
4.4.3	注射吹塑	212
4.4.4	拉伸吹塑	214
4.5	层压塑料和增强塑料的成型	217
4.5.1	概述	217
4.5.2	增强材料及偶联剂	218
4.5.3	热固性增强塑料的成型	221
4.5.4	热塑性增强塑料的成型	226
4.6	热成型	228
4.6.1	概述	228
4.6.2	热成型的基本方法	228
4.6.3	热成型的设备	233
4.6.4	模具	235
4.6.5	工艺因素分析	237
4.6.6	热成型常用的塑料	240
4.7	塑料的机械加工、修饰及装配	241
4.7.1	概述	241
4.7.2	机械加工	242
4.7.3	修饰	252
4.7.4	装配	262
附录	276
附录 1	挤压管材的反常现象、原因及消除方法	276
附录 2	吹塑薄膜的反常现象、原因及消除方法	276
附录 3	注塑模塑的缺陷及其可能产生的原因	277
附录 4	一般热固性塑料产生废品的类型、原因及处理方法	279
参考文献	282

1 绪 论

1.1 塑料成型加工在塑料工业中的地位

人类社会的进步是与材料的使用密切相关的。人类要生存、要发展就离不开材料的使用。从古至今，人类使用的材料主要有四大类：木材、水泥、钢铁、塑料。其中塑料是20世纪才发展起来的一大类新材料。由于自然条件的限制，木材的产量不可能有大的增长；水泥虽有良好的用途，但使用范围有一定的局限性；钢铁的性能优良，但近几十年来其产量增长却十分有限；而塑料以其品种多、性能各具特色、适应性广、生产所消耗的能量低等优势，在国民经济中已成为不可缺少的材料。

塑料工业包含塑料生产（包括树脂和半成品的生产）和塑料制品生产（也称为塑料成型工业）两个部分。没有塑料的生产，塑料制品生产就无成型加工对象，没有了塑料制品生产，塑料生产的产物就不能成为生产或生活资料，其使用价值就不会为社会所承认，所以两者是一个体系的两个连续部分，是相互依存的。

塑料制品的生产是一种复杂而又繁重的过程，其目的在于根据各种塑料的固有性能，利用一切可以实施的方法，使其成为具有一定形状有使用价值的制件或型材。当然，除加工技术外，生产成本和制品质量也应重点考虑。

塑料制品生产的过程如图1-1-1所示，它主要由原料准备、成型、机械加工、修饰和装配等组成。其中成型是将各种形态的塑料（粉料、粒料、溶液或分散体）制成所需形状的制品或坯件的过程，在整个过程中最为重要，是一切塑料制品或型材生产的必经过程。其他过程，通常是根据制品的使用要求来取舍的，也就是说，不是每种制品都需完整地经过这些过程。若某些制品的生产不需完整地通过这五个工序，则在剔除某些工序后仍需按以上次序进行，不容颠倒，否则在一定程度上会影响制品的质量或浪费劳动力和时间。机械加工是指在

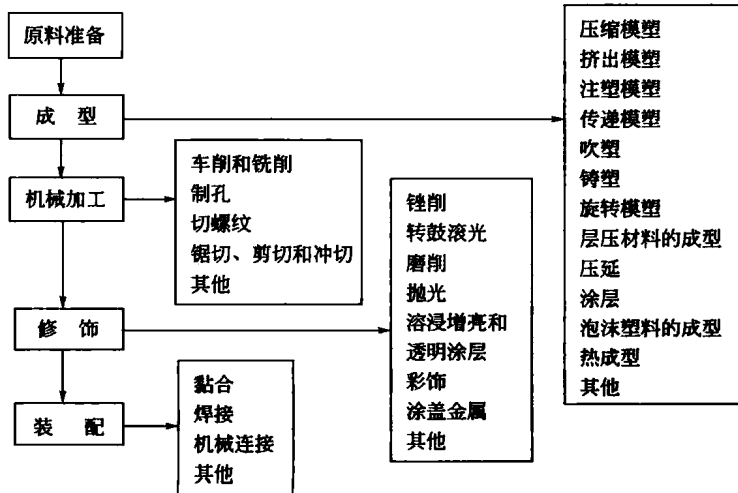


图 1-1-1 塑料制品的生产过程

成型后的工件上钻眼、切螺纹、车削或铣削等，用来完成成型过程所不能完成或完成得不够准确的一些工作。修饰主要是为了美化塑料制品的表面或外观，也有为其他目的的（如高度光滑的表面可提高塑料制品的介电性能）。装配是将各个已经完成的部件连接或配套使其成为一个完整制品的过程。后三种过程有时统称为加工。相对来说，加工过程常居于次要地位。

1.2 塑料成型加工发展概况

从19世纪中期塑料作为一种新型材料问世之后，就产生了将其成型加工为制品的问题。作为一种新出现的材料，当时不可能有现成的成型加工技术可供采用。因此，塑料的成型加工首先从仿制传统材料（如金属、玻璃、陶瓷和橡胶等）的成型加工技术开始，中间经历了对仿制技术的改进与扩展阶段，进而达到开发塑料专用成型加工技术的创新时期。

1.2.1 仿制时期

随着19世纪70年代的确化纤维素和酚醛塑料的出现，20世纪初醋酸纤维素和脲醛塑料的相继问世，将这些新兴材料制造成有使用价值的产品，就成为当时塑料工业亟待解决的问题。

由于当时既没有现成的塑料专用设备，也缺乏对塑料成型工艺性的深刻了解，因此塑料材料的加工主要是根据塑料与某些传统材料在工艺性上的相似之处，通过仿造这些传统材料的成型技术并利用它们的成型设备，或对成型技术和设备稍加改进，就将其用于制造塑料制品。例如，从酚醛树脂与铸铁等金属材料在加热到熔点以上时都具有良好流动性这一相似之处出发，借鉴金属的铸造技术成型电绝缘用的酚醛树脂铸塑体，从而产生了早期的塑料“浇铸”技术。从酚醛塑料和脲醛塑料与橡胶一样，都能在加热和加压条件下转变成不溶不熔固体物这一相似处出发，将橡胶的压制成型技术移植到塑料制品生产部门，从而产生了现在称作“压缩模塑”的塑料成型技术。此外，热塑性塑料的中空吹塑技术，是从玻璃制品工业的吹瓶技术仿制而来；塑料的压延成型技术，是从橡胶工业和造纸工业的辊筒加工技术得到启发；最初的柱塞式注塑，可追溯到金属的压力铸造技术；而现在成为塑料二次成型技术中发展最快的片材热成型技术，显然与金属的钣金加工有密切关系。

处于仿制时期的塑料成型加工技术，由于各方面条件的限制，塑料容易成型加工这一突出特性尚未得到充分发挥，因而这一时期用仿制技术制造的塑料制品性能较差，只能成型加工形状与结构简单的制品，而且制品的生产效率也比较低。这段时间虽然已经出现了几种改性纤维素类热塑性塑料，但其使用性远不如酚醛和脲醛等热固性塑料，从而使压缩模塑等特别适合成型热固性塑料的制品生产技术，在这一时期受到人们的更大重视。

1.2.2 改进与扩展时期

从20世纪20年代开始，由于大量塑料新品种的相继问世，机械加工工业已能为塑料制品生产部门提供多种专用成型设备，塑料成型加工理论研究已取得重大进展，塑料制品从传统材料产品的代用品逐渐成为一些工业部门不可缺少的零部件。这一切都促使塑料成型加工从以仿制为主转变为以改进已有成型加工技术和传统材料成型技术为主。

1936年制成的塑料专用电加热单螺杆挤出机，是塑料成型加工技术进入改进时期的第一项重大成就。塑料单螺杆挤出机的应用，使热塑性塑料各种型材（棒、管、膜、片、板和各种异型材等）的高效连续化生产成为可能。带预塑料筒注射机的问世，有可能将原来的塑化与注射不分的简单柱塞式注塑技术，改造成先将固体塑料塑化为熔体后再注射的预塑化注

塑技术，这不仅提高了注塑制品的生产效率，而且也使注塑制品的质量明显提高。其他，如将金属的粉末冶金技术改造为可成型聚四氟乙烯等难熔塑料的冷压烧结成型技术，将金属的压铸技术改造为适合热固性模塑料成型的“传递模塑”技术，将搪瓷制品的传统生产技术改造成适合糊塑料成型的“涂凝模塑”技术等，都是这一时期塑料制品生产部门改造传统材料成型加工技术，以满足塑料成型加工需要所取得的重要成果。

塑料成型加工技术进入改进时期后，与前一时期相比出现了一些明显的新特点：其一是塑料的成型加工技术更加多样化，从前一时期仅有的几种技术发展数十种技术，借助这几十种技术可将粉状、粒状、纤维状、碎屑状、糊状和溶液状的各种塑料原材料制成多种多样形状与结构的制品，如带有金属嵌件的模制品、中空软制品和用织物增强的层压制品等；其二是塑料制品的质量普遍改善和生产效率明显提高，成型过程的监测控制和机械化与自动化的生产已经实现，全机械化的塑料制品自动生产线也已出现；其三是由于这一时期新开发的塑料品种主要是热塑性塑料，加之热塑性塑料有远比热固性塑料良好的成型工艺性，因此，这一时期塑料成型加工技术的发展，从以成型热固性塑料的技术为重点转变到以成型热塑性塑料的技术为主。目前塑料制品生产部门广泛采用的注塑、挤塑、压延和中空吹塑等成型技术，都是在这时期迅速发展起来的。

1.2.3 创新时期

从20世纪50年代中期开始，由于出现了如聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚砜、聚酰亚胺、环氧树脂、不饱和聚酯和聚氨酯等一大批高性能的塑料，而这些新塑料品种的成型工艺性又各具特色，这就要求有适合它们的成型加工技术将其高效而经济地制造为产品，加之各种尖端技术的发展对塑料制品的性能、性能重现性和尺寸精度等提出了更高的要求，二者都促使塑料成型加工技术向更高的阶段发展。由于计算机和各种自动化控制仪表的普及，塑料成型设备的设计和制造技术不断取得新成果，以及塑料成型加工理论研究的新进展，则为塑料成型加工技术的提高、创新提供了条件。

1956年出现的移动螺杆式注射机，以及同时问世的双螺杆挤出机，使热敏性和高熔体黏度的热塑性与热固性塑料，都能采用高效的成型技术生产优质的制品。这一时期出现的反应注塑技术，使聚氨酯、环氧树脂和不饱和聚酯的液态单体或低聚物的聚合与成型能在同一生产线上一次完成；而滚塑技术的采用，使特大型塑料中空容器的成型成为可能。往复螺杆式注塑、反应注塑和滚塑等一批塑料独有的制品生产技术的出现，标志着塑料成型加工已从以改进各种仿制技术为主的时期，转变到开发更能发挥塑料成型工艺性新成型加工技术的时期。在这一时期成型加工技术的发展，也促使高效成型技术的制品生产过程从机械化和自动化，进一步向着连续化、程序化和自适应控制的方向发展。

进入创新时期的塑料成型加工技术与前一时期相比，在可成型加工塑料材料的范围、可成型加工制品的范围和制品质量控制等方面均有重大突破。采用创新的成型技术，不仅使以往难以成型的热敏性和高熔体黏度的材料可方便地成型为制品，而且也使以往很少采用的长纤维增强塑料、片状模塑料和团状模塑料也可大量用作高效成型技术的原材料。重量超过100kg的汽车外壳和船体、容积超过50000L的特大容器、幅宽大于30m的薄膜和宽度大于2m的板材，以及重量仅几十毫克的微型齿轮与微型轴承和厚度仅几微米的超薄薄膜，在成型加工技术进入创新期后都已经成为塑料制品家族中的成员。电子计算机在塑料成型加工中的推广应用，不仅可对成型设备进行程序控制以实现制品成型过程的全自动化，而且通过发挥电子计算机的监控、反馈和自动调节功能，可使一些塑料制品的成型过程实现自适应控制，这对提高塑料制品生产效率、降低制品的不合格率和保证同一批制品的质量指标接近相同等方面，均起重要作用。

塑料成型加工技术的发展仍在继续，由单一型技术向组合型技术发展，如注射—拉伸—吹塑成型技术和挤出一模压—热成型技术等，由常规条件下的成型技术向特殊条件下的成型技术发展，如超高压和高真空条件下的塑料成型加工技术，由基本上不改变塑料原有性能的保质成型加工技术向赋予塑料新性能的变质型成型加工技术发展，双轴拉伸薄膜成型、发泡成型和借助电子束与化学交联剂使热塑性塑料在成型过程中进行交联反应的交联挤出是这方面的代表。

1.3 塑料成型加工技术分类

经过 100 多年的仿制、改进与创新，塑料成型加工到目前已拥有近百种可供制品生产采用的技术。将这些众多的技术进行科学的分类，不仅有助于加深对各种成型加工技术共性和特性的理解，而且也有助于按照塑料的工艺特性和制品的形状与结构特点正确选择成型加工技术。文献上报道的塑料成型加工技术分类方法很多，以下仅介绍几种比较广泛采用的分类方法。

1.3.1 按所属成型加工阶段划分

按各种成型加工技术在塑料制品生产中所属成型加工阶段的不同，可将其划分为一次成型技术、二次成型技术和二次加工技术三个类别。

(1) 一次成型技术

一次成型技术，是指能将塑料原材料转变成有一定形状和尺寸制品或半制品的各种工艺操作方法。用于一次成型的塑料原料常称作成型物料。粉状、粒状、纤维状和碎屑状固体塑料以及树脂单体、低分子量预聚体、树脂溶液和增塑糊等，是常用的成型物料。这类成型技术多种多样，目前生产上广泛采用的挤塑、注塑、压延、压制、浇铸和涂覆等重要成型技术，均属于一次成型技术的范畴。

(2) 二次成型技术

二次成型技术，是指既能改变一次成型所得塑料半成品（如型材和坯件等）的形状和尺寸，又不会使其整体性受到破坏的各种工艺操作方法。目前生产上采用的有双轴拉伸成型、中空吹塑成型和热成型等少数几种二次成型技术。

(3) 二次加工技术

这是一类在保持一次成型或二次成型产物硬固状态不变的条件下，为改变其形状、尺寸和表观性质所进行的各种工艺操作方法。由于是在塑料完成全部成型过程后实施的工艺操作，因此也将二次加工技术称作“后加工技术”。生产中已采用的二次加工技术多种多样，但大致可分为机械加工、连接加工和修饰加工三类方法。

一切塑料产品的生产都必须经过一次成型，是否需要经过二次成型和二次加工，则由所用成型物料的成型工艺性、一次成型技术的特点、制品的形状与结构、对制品的使用要求、批量大小和生产成本等多方面的因素决定。

1.3.2 按聚合物在成型加工过程中的变化划分

根据这一特征，可将塑料成型加工技术划分为以物理变化为主、以化学变化为主和兼有物理变化与化学变化的三种类别。

(1) 以物理变化为主的成型加工技术

塑料的主要组分聚合物在这一类技术的成型加工过程中，主要发生相态与物理状态转变、流动与变形和机械分离之类的物理变化。在这类技术的成型加工过程中，有时也会出现

一些聚合物力降解、热降解和轻度交联之类化学反应，但这些化学反应对成型加工过程的完成和制品的性能都不起重要作用。热塑性塑料的所有一次成型技术和二次成型技术，以及大部分的塑料二次加工技术都用于此类。

(2) 以化学变化为主的成型加工技术

属于这一类的技术，在其成型加工过程中聚合物或其单体有明显的交联反应或聚合反应，而且这些化学反应进行的程度对制品的性能有决定性影响。加有引发剂的甲基丙烯酸甲酯预聚浆和加有固化剂液态环氧树脂的静态浇铸、聚氨酯单体的反应注塑，以及用液态热固性树脂为主要组分的胶黏剂胶接塑料件的加工技术，是这类成型加工技术的实例。

(3) 物理变化和化学变化兼有的成型加工技术

热固性塑料的传递模塑、压缩模塑和注塑是这类成型技术的典型代表，其成型过程的共同特点是都需要先通过加热使聚合物从玻璃态转变到黏流态，黏流态物料流动取得模腔形状后，再借助交联反应使制品固化。用热固性树脂溶液型胶黏剂和涂料胶接与涂装塑料件的加工技术，由于需要先使溶剂充分蒸发，然后才能借助聚合物交联反应形成胶接接头或涂膜，故也应属于这一类别的加工技术。

1.3.3 按成型加工的操作方式划分

根据塑料成型加工过程操作方式的不同，可将其划分为连续式、间歇式和周期式三个类别。

(1) 连续式成型加工技术

这类技术的共同特点是，其成型加工过程一旦开始，就可以不间断地一直进行下去。用这类成型加工技术制得的塑料产品长度可不受限制，因而都是管、棒、单丝、板、片、膜之类的形状。典型的连续式塑料成型加工技术有各种型材的挤塑、薄膜和片材的压延、薄膜的流延浇铸、压延和涂覆人造革成型和薄膜的凹版轮转印刷与真空蒸镀金属等。

(2) 间歇式成型加工技术

这类技术的共同特点是：成型加工过程的操作不能连续进行，各个制品成型加工操作时间并不固定；有时具体的操作步骤也不完全相同。一般来说，这类成型加工技术的机械化和自动化程度都较低，手工操作占有较重要的地位。用移动式模具的压缩模塑和传递模塑、冷压烧结成型、层压成型、静态浇铸、滚塑以及大多数二次加工技术均属此类。

(3) 周期式成型加工技术

这一类技术在成型加工过程中，每个制品均以相同的步骤、每个步骤均以相同的时间，以周期循环的方式完成工艺操作。主要依靠成型设备预先设定的程序完成各个制品的成型加工操作，是这类成型加工技术的共同特点，因而成型加工过程可以没有或只有极少量的手工操作。全自动式控制的注塑和注塑吹塑，以及自动生产线上的片材热成型和蘸浸成型等是这类技术的代表。

除以上三种常见的分类方法外，还有按被加工塑料的类别将塑料成型技术划分为热塑性塑料成型、热固性塑料成型、增强塑料成型、泡沫塑料成型和糊塑料成型等；也有按成型过程中塑料被加热的温度和所承受的压力，将成型技术划分为高温成型与低温成型或高压成型与低压成型等。

2 塑料成型的理论基础

本章在明确高分子基本概念的基础上，围绕高分子物理学的基本知识，阐述高聚物的结构与性能之间的关系。众所周知，物质的性质是其运动形式的宏观表现。因此，要认识高分子的物理力学性能，必须研究其分子运动，进而研究结构与性能之间的内在联系及其基本规律。因为只有掌握了结构与性能之间的内在联系及其规律，才能更好地理解各种高分子材料的结构与性能，才能正确地选择和改性材料。在分子材料成型过程中，由于加工条件的变化，会引起高分子制品聚集态结构的变化，这必然导致制品性能的变化。因此，如何合理地控制加工条件，从而获得性能合格的制品，显然需要结构与性能之间关系的知识。所以，本章所阐述的内容是高分子成型加工的理论基础。

2.1 高分子化合物的基本概念

2.1.1 高分子化合物的定义

高分子化合物是由成千上万的原子，主要以共价键相连接起来的大分子组成化合物，其相对分子质量在一万以上。高分子化合物亦称高分子、大分子、聚合物或高聚物。这些词汇的含义并无本质区别，多数情况下是可以相互混用的，对于化学组成和结构复杂的生物高分子化合物通常使用“大分子”较为恰当，最好避免使用“聚合物”。

高分子化合物的分子量虽然很大，但其化学组成一般比较简单。合成高分子化合物都是由一种或几种简单的化合物聚合而成的，如聚氯乙烯是由氯乙烯单体均聚而成（如图 2-1-1 所示），聚己二酰己二胺（尼龙 66）则是由己二酸与己二胺共聚而成。需要注意的是：高分子化合物不是原子任意排列而成的，而是某个（些）结构单元有规律地重复排列。在结构式中，中括号内为重复结构单元，也称作链节；结构式中的 n 称作聚合度，高分子化合物的分子量可用重复结构单元分子量的 n 倍表示；A 与 B 为端基，是由高分子合成时的条件所决定。

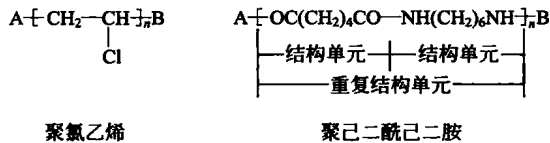


图 2-1-1 聚氯乙烯与聚己二酰己二胺的结构式

绝大多数高分子化合物中构成分子主链的元素都是通过共价键实现互相联结的，只有极少数高分子化合物（如某些新型合成聚合物）的分子主链可能含有配位键，一些特殊高分子化合物（如功能高分子）的分子侧基或侧链上则可能含有离子键或配位键。

对于高分子化合物的“相对分子质量在一万以上”只是一个大概的数值。事实上对于不同种类的高分子化合物而言，具备高分子特性所必需的分子量下限各不相同，甚至相差甚远。例如一般缩合聚合物（简称缩聚物）的相对分子质量通常在一万左右或稍低，而一般加成聚合物（简称加聚物）的相对分子质量通常超过一万，有些甚至高达百万以上。对于相对

分子质量从几百到几千以下的聚合物被称作低聚物；热固性树脂固化前的聚合物，一般相对分子质量在 100~3000 左右的低聚物被称作预聚物。

2.1.2 高分子化合物的特点

2.1.2.1 分子量很大

高分子的相对分子质量一般大于 10^4 ，常用高分子的相对分子质量为 $10^5 \sim 10^6$ 。

在 高分子合成的过程，随着聚合物分子量的增大，聚合物分子间的作用力也会随之增加，聚合物分子的运动能力降低，物理性质随着分子量的增加而递变。分子量很低的相邻同系物间的沸点、熔点等物理常数相差甚大，随着分子量增加而这些物理常数的差距逐渐变小，再高则靠近，当分子量高达一定程度后其物性接近于一定值，此时，分子量可在一定范围内变化而不影响沸点、熔点等物理性质，或对性质的影响很微小。同时分子量越高，挥发性越小，溶解度越低，结晶不易完全。因此，作为高分子使用的聚合物由于其分子量很大，不能用蒸馏法（沸点超过分解温度）或结晶法提纯，并且赋予高分子一系列独特的物理-力学性能，使它们能作为材料使用。

高分子的独特的物理力学性能，即高分子与低分子物质的区别，表现在其固体及溶液的力学性质上，例如：①高分子固体的力学性质是固体弹性和液体黏性的综合，而且在一定条件下，又能表现出相当大的可逆力学形变（高弹性），几乎所有的动植物材料（棉、丝、毛、革和天然橡胶）以及合成橡胶、化学纤维和塑料都具有这种特性；②恒温下，能抽丝或制成薄膜，也就是说，高分子材料会出现高度各向异性；③高分子在溶剂中能表现出溶胀特性，并形成介于固体和液体之间的一系列中间体系；④高分子溶液的黏度特别大，2%~3%的高分子溶液比同样含量的低分子溶液的黏度大几十至几百倍。

2.1.2.2 高分子的分子量具有多分散性

(1) 分子量的多分散性

不管是天然的高分子（除少数几种蛋白质外）还是合成的高分子，它们总是具有相同的化学组成（链节结构相同）而分子链长度不等（分子的链节数不同）的同系聚合物的混合物。故高分子的分子量是具有多分散性的（即分子量的不均一性）。

高分子的分子量具有多分散性的原因有两个方面：一是由于高分子在形成过程中存在着反应概率与终止概率的问题，因此随着反应机理与条件的不同，必然导致形成的高分子中包含着大量的具有不同聚合度或分子量的分子；二是由于分离提纯同系聚合物存在实际困难。所以，高分子只能是同系聚合物的混合物，高分子的分子量是具有多分散性的，其分子量具有统计平均的意义。

近年来，随着高分子合成技术的发展，虽然已出现少数高聚物能合成近乎“单分散”产品，但极不普遍。

(2) 平均分子量及分子量分布

高聚物的分子量和分子量分布是高分子材料最基本、最重要的结构参数之一。高聚物的许多性能，如拉伸强度、冲击强度、高弹性等力学性能以及流变性能、溶液性质、加工性能等均与高聚物的分子量和分子量分布有密切关系。此外，在研究和论证聚合反应机理、老化和裂解过程的机理、研究高聚物的结构与性能关系等方面，分子量和分子量分布的数据常常是不可缺少的。

由于高聚物的分子量是多分散性的，因而分子量具有统计的意义。用实验方法测定的分子量只是某种统计的平均值，即某种平均分子量。对于同一高聚物，如果统计平均的方法不同，所得平均分子量的数值也不同。常用的有数均分子量、重均分子量及黏均分子量等。

数均分子量是按分子数统计平均的分子量。

$$\bar{M}_n = W / \sum N_i = \sum_i N_i M_i / \sum_i N_i \quad (2-1-1)$$

式中， N 为高聚物的分子总数； W 为总质量； M_i 、 N_i 、 W_i 分别表示体系中 i 聚体的分子量、分子数与质量。

重均分子量是按质量统计平均的分子量。

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i / \sum_i W_i \quad (2-1-2)$$

黏均分子量是用溶液黏度法测定的平均分子量。

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum_i \frac{W_i}{W} W_i^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2-1-3)$$

式中， α 为特性黏度公式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中参数。当 $\alpha = -1$ 时， $\bar{M}_\eta = \bar{M}_n$ ；当 $\alpha = 1$ 时， $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$ 。通常 α 在 $0.5 \sim 1$ 之间，则有 $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$ 。

高聚物的性能不仅与分子量有关，而且与分子量分布有关。通常，高聚物的性能，如强度和熔体黏度主要决定于分子量较大分子。所以对于某一特定用途，不仅要求高聚物有一定的分子量，而且要有一确定的分子量分布。高聚物的分子量分布常用以下两种表示方法。

分子量分布曲线：将多分散性高聚物采用分级沉淀或凝胶渗透色谱分离，测定不同分子量组分所对应的质量分数，然后作出如图 2-1-2 所示的质量分数分布曲线。 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和 \bar{M}_η 的相对大小也在图中表示出来。由该图可见， \bar{M}_n 偏向于低分子量级分， \bar{M}_w 偏向于高分子量级分， \bar{M}_w 与 \bar{M}_η 十分接近，一般相差 $10\% \sim 20\%$ 。

平均分子量相同的高聚物，分子量分布可以不同，其性质也不完全相同。这是由于各种分子量部分所占的百分比不同所致。

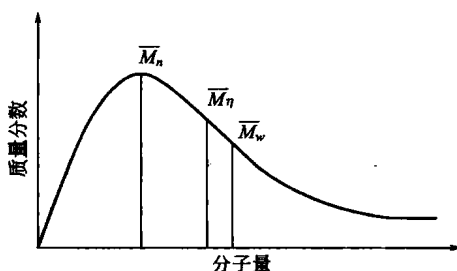


图 2-1-2 质量分数分布曲线

分布指数：以 $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ 表示分子量分布宽度称之为分布指数。对于分子量均一的体系， $D = 1$ ，活性阴离子聚合中的产物，可接近这种情况。不同方法得到的聚合物，分布指数在 $1.5 \sim 2$ ，甚至可高达 $20 \sim 50$ 。比值越大，分布越宽。聚合反应的历程往往直接和分子量分布宽度有关。

平均分子量与分子量分布，两者在工艺上都是重要的参数，特别是对加工性与韧性的影响，高聚物中所含分子量低的部分可能使强度降低，但若含量适当又可以调节韧性；所含高分子量部分大多又可能造成加工的困难。因此，为使高聚物具有所要求的性能，应尽可能严格控制合成反应条件。作为商品出售的很多聚合物，常按不同的分子量和分子量分布而分为若干“等级”，以利于加工工艺的选择。

2.1.3 高分子化合物的分类

聚合物科学技术的发展历史虽然较短，但发展极为迅速。目前已知的聚合物种类繁多，每年还不断涌现出许多新品种。这就要求有一种合理的科学分类方法，以便掌握其共同特性

和规律。人们常常从不同角度对聚合物进行多种分类。

2.1.3.1 按性能和用途分类

聚合物主要用于合成材料。首先根据材料的性能和用途，将聚合物分成橡胶、纤维和塑料三大类。

橡胶的特性是在室温下弹性高，即在很小的外力作用下，能产生很大的形变（可达1000%）；外力去除后，能迅速恢复原状，弹性模量小，约为 $10^5 \sim 10^6 \text{ N/m}^2$ 。常用的橡胶有天然橡胶（异戊橡胶）、丁苯橡胶、顺丁橡胶（聚丁二烯）、乙丙橡胶和硅橡胶等。

相反，纤维的弹性模量较大，约为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$ ；受力时，形变较小，一般在20%以下。纤维大分子沿轴向做一定规则排列，长径比大。在较广的温度范围内（ $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ ），力学性能变化不大。常用的合成纤维有尼龙、涤纶、腈纶和维纶等。

塑料的弹性模量介于橡胶和纤维之间，约为 $10^7 \sim 10^8 \text{ N/m}^2$ 。温度稍高时，受力形变可达百分之几十到百分之几百。部分形变是可逆的，也有一部分则是永久形变。黏度、延展性和弹性模量都与温度有直接关系，反映出塑性行为。

合成塑料中未成型加工前的原始聚合物，在工程技术上有时称合成树脂。早期发现的一些聚合物，如酚醛树脂、脲醛树脂和醇酸树脂等的外形酷似天然树脂，故有合成树脂之称。后来将树脂名称扩大，把外形与树脂毫无相似之处的聚乙烯和聚氯乙烯的原粉，也称作聚乙烯树脂和聚氯乙烯树脂。

塑料、橡胶和纤维三类聚合物很难严格划分。例如聚氯乙烯是典型的塑料，但也可抽成纤维，如氯纶，配入适量增塑剂，可制成类似橡胶的软制品。又如尼龙和涤纶是很好的纤维材料，但也可用作工程塑料。

在合成树脂和塑料的基础上，又衍生出黏合剂、涂料和离子交换树脂等。用途虽然有别，但聚合物本身可能相似。例如酚醛树脂可以制作塑料，也可作黏合剂和涂料用，还可以制成离子交换树脂。

2.1.3.2 按主链结构分类

从高分子化学角度看，还是以有机化合物分类为基础，根据主链结构将聚合物分成碳链、杂链和元素有机聚合物三类。

① 碳链聚合物的主链完全由碳元素组成。绝大部分烯类和二烯类聚合物都属于这一类，如聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚丁二烯等。

② 杂链聚合物的分子主链中除碳元素外，还有氧、氮和硫等杂原子，如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲和聚硫橡胶等。酚醛树脂主链中除碳原子外，还有芳环，虽然没有杂原子，但从树脂性能和合成方法上比较，仍以归入这类为妥。

③ 元素有机聚合物的主链中没有碳元素，主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基却由有机基团组成，如甲基、乙基、乙烯基和芳基等。有机硅橡胶就是典型的例子。

元素有机聚合物也属于杂链。

如果主链和侧基均无碳元素，则称为无机高分子。

2.1.3.3 按产物的来源分类

可以分为天然高分子和合成高分子两大类。前者包括天然无机高分子和天然有机高分子。云母、石棉、石墨等是常见的天然无机高分子。天然有机高分子是自然界生命存在、活动与繁衍的物质基础，如蛋白质、淀粉、纤维素、核糖核酸（RNA）、脱氧核糖核酸（DNA）便是最重要的天然有机高分子化合物。合成高分子其实也包括无机和有机两大类，不过通常在未作特别说明时往往指合成有机高分子。这是本书的主要研究对象。

2.1.3.4 按照聚合物受热时的不同行为分类

可以分为热塑性聚合物和热固性聚合物。前者受热变软可流动，多为线型高分子；后者受热转化成不溶、不熔、强度更高的交联体型聚合物。

2.1.4 高分子化合物的命名

聚合物的命名方法有习惯法和系统法两种。前者比较简单，在实际中常使用；而系统命名法虽较严谨，但很繁琐，难以掌握，故很少用。

2.1.4.1 按原料名称命名

由一种单体得到的聚合物，一般在单体名称前面加个“聚”字。例如由乙烯得到的聚合物叫聚乙烯，由氯乙烯得到的聚合物叫聚氯乙烯，还有聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯等的命名也是如此。

由两种原料得到的结构较复杂的聚合物，在原料名称后面加上“树脂”二字。例如由苯酚与甲醛合成的聚合物叫（苯）酚（甲）醛树脂，由丙三醇与苯二甲酸酐合成的聚合物叫醇酸树脂，还有脲甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂等。

由两种单体得到的共聚物作为橡胶使用时，它们的名称可取各单体名称中的一个字，后面加上橡胶二字即可。例如丁二烯与苯乙烯的共聚物可称丁苯橡胶，丁二烯与丙烯腈的共聚物可称丁腈橡胶，还有乙丙橡胶等。

2.1.4.2 按结构特征命名

有时还可根据聚合物分子中重复单元或端基的结构特征来命名。由二元酸与二元醇合成的聚合物链节中含有酯键（ $-\text{COO}-$ ），所以叫聚酯；由二元酸与二元胺合成的聚合物链节中含有酰胺键（ $-\text{CONH}-$ ），所以叫聚酰胺。类同的还有聚氨酯、聚有机硅氧烷等。具体来讲，由对苯二甲酸与乙二醇得到的聚合物就叫聚对苯二甲酸乙二酯，由己二酸与己二胺得到的聚合物就叫聚己二酰己二胺。

环氧树脂是由于分子末端含有环氧基而得名的。

2.1.4.3 按商品名称命名

对有些名称很长、难记的聚合物，其商品名称也经常使用。例如，人们常叫的“涤纶”就是“聚对苯二甲酸乙二酯”的商品名称，“聚己二酰己二胺”的商品名称叫“尼龙66”（Nylon 66）（前面数字表示二元胺的碳原子数，后面数字表示二元酸的碳原子数）；“聚己内酰胺”的商品名称叫“尼龙6”（数字表示己内酰胺的碳原子数）。应当指出，同一种聚合物产品不同国家或不同厂商可能有不同的商品名称。例如我国把涤纶（英国叫法）叫做的确良，把尼龙（英、美叫法）叫做锦纶等。

2.1.4.4 系统命名法

为了避免聚合物命名中的混乱现象，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）曾制定了以聚合物的结构重复单元为基础的系统命名法（1972年）。系统命名按如下步骤进行：首先确定最小的结构重复单元，并排好其次序，然后按小分子有机化合物的IUPAC命名规则给重复结构单元命名并加括号，最后在该名称前冠以“聚”字即成聚合物的名称。

2.2 高分子的链结构

物质的结构是指物质的组成单元（原子或分子）之间相互作用达到平衡时在空间的几何排列。分子内原子之间的几何排列称为分子结构，分子之间的几何排列称为聚集态结构。

由于高聚物是由许多小分子单元键合而成的长链状分子，其结构远比小分子复杂得多，其结构所包含的内容见表2-2-1。其中高分子链的近程结构又称一级结构，远程结构又称二