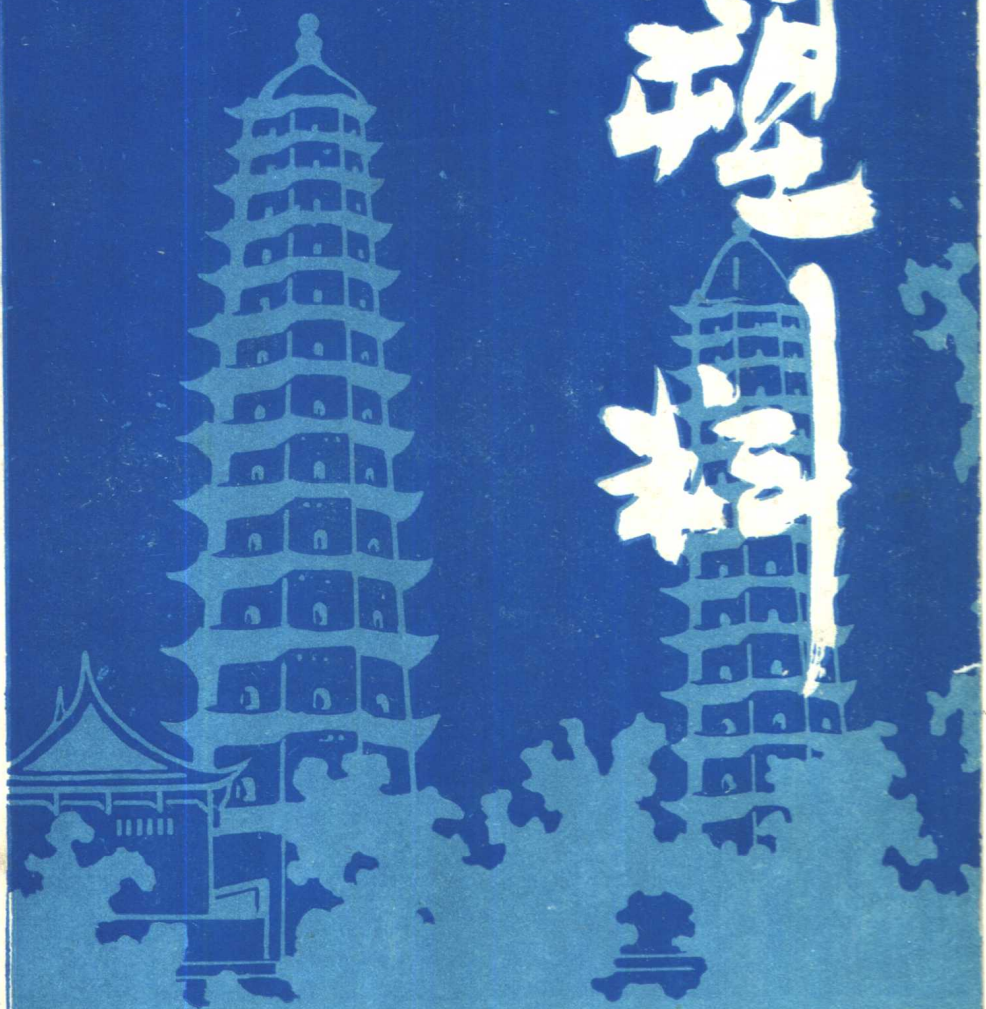


高分子物理学  
基 础  
塑料成型工艺  
原 理

# 山西塑料



增刊一

20.66

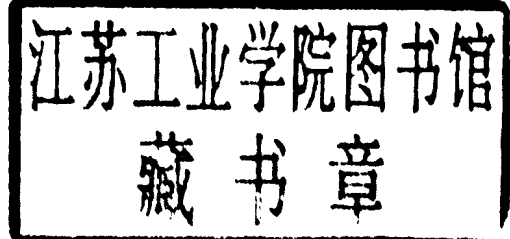
1981

山西省塑料工程学会  
山西省塑料工业科技情报站  
太原塑料研究所

第 一 部 份

高分子物理学基础

徐 定 宇



编辑：山西省塑料工程学会  
山西省塑料工业科技情报站  
太原塑料研究所  
地址：太原市并州东路一号  
电话：25021 电报：1331  
印刷：太原新华印刷厂 册数：2000份  
邮政编码：030012

1981年 增刊一

2 · 00

致读者：

根据我省塑料工业发展的需要，省塑料工程学会曾于1980年12月至1981年1月举办了塑料机械及塑料成型工艺两期进修班。邀请北京化工学院高分子材料教研室主任徐定宇和龙文保讲师分别讲授高分子物理学基础和塑料成型工艺学课程。为使其讲稿作为1981年8月举办的第三期学习班教材和技术人员阅读之用，编著者将讲稿作了系统的整理和补充，在《山西塑料》1981年增刊一全文发表。供省内外从事塑料加工及塑料机械工作的有关同志参考。

由于时间关系，印刷清样未经本人校核。如有差错请同志们指出更正。

编辑部

1981年7月

FB01/6

# 绪 论

材料，它是衡量人类社会生产力发展水平的重要标志，材料的使用与科学技术的发展密切相关。从材料的角度看，人类经历了石器时代、青铜时代和铁器时代，有人说自本世纪中叶以来人类已经开始进入了高分子合成材料的时代，这种说法具有一定道理和科学性。目前高分子合成材料诸如塑料、合成纤维、合成橡胶已为人们所熟悉，它已成了人们生活与生产活动中不可缺少的材料，发挥着日益重要的作用。

高分子合成材料工业创立于本世纪三十年代，其后的四十多年中赢得了高速发展，产量增长了一百多倍，形成了以石油和天然气为主要原料，产品涉及到国计民生各个领域的独立而庞大的工业体系。高分子合成材料发展之速、影响之大、用途之广在过去的二、三十年中为其他行业所不及。

合成材料发展较快的原因大体有以下四点：

第一，原料广阔、资源丰富。合成材料可以用煤、石油、天然气和农副产品作为原料。特别是从石油化工发展以来，高分子工业建立在以油、气为原料的基础上。尽管近年来国外出现了“能源危机”、“石油枯竭”的喧嚣，但到本世纪末，油、气在总能源中的比例仍占50~60%。由此可见，生产高聚物的资源是无限广阔的。

第二，制造方便、节约能源。通常经单体合成、聚合和加工成型就可以制成人们所需要的各种各样的合成材料制品。一般聚合时间仅为几小时，加工成型时间更短，如注射成型的周期只要几分钟，快至二、三十秒，挤出机的加工量每小时可达50~80公斤。如果把生产单位产量的塑料所消耗的能量为1，那么生产单位重量的纸张所消耗的能量为2.3，玻璃为2.6，钢为4.5，铝为24。生产塑料制品比金属制品，所需的劳动量可节省70~80%。

第三，性能优良、用途广泛。塑料重量轻、比强度高、耐腐蚀，有的还赋有光、电、磁、声和生物机能。今天在征服宇宙、开发海洋、消除公害、造福人类的各个领域内，离开塑料材料已成为不可思议的事情。

第四，形态多样、价格较低。塑料可以做成合成木材、合成纸张、合成皮革，制成各种涂料、粘接剂和密封材料。有的塑料坚如钢铁、有的柔似丝绸。它们不但形态多，而且价格低。如美国工程塑料的成本为4.6~6.7美分/英寸<sup>3</sup>，而与之竞争的金属为10.7美分/英寸<sup>3</sup>，即以体积计算工程塑料比金属便宜40~50%。由于比较便宜，因此它们有较强的市场竞争力。

塑料的用途最广，已浸入到人们生活和生产的各个领域，而用量最大的是包装、建筑、电子电气、交通运输四个方面，约占塑料总消费量的40~50%。

塑料材料的大量使用，不仅节省了许多传统材料，而且带来了明显的技术经济效益。如

美国和西欧输送天然气的管线采用塑料管日益增加，近年来塑料输气管已占当年铺管长度的50~80%，1吨塑料可代替5~7吨钢管，从而节约了大量钢材。塑料管表面光滑，还可提高输气量5~8%。并又耐腐蚀、寿命长、减少了维修费用。

当然，塑料并不是十全十美的，除了有上述优点之外，也存在若干不足之处，甚至是很严重的缺点，如耐老化性差，耐热性不高，硬度、刚性不够等，还需要进一步改善。

为了合理地使用塑料材料，就应该发挥其所长，克服其所短。高分子材料品种繁多，性能各异，如何认识和掌握其规律性？常是摆在应用者、加工者面前的一大问题。高聚物的性能来源于它的结构，因此要掌握高分子材料的性能规律，就要从其结构入手，认识其结构，研究结构与性能的关系。

对于塑料成型加工工作者来说，了解高聚物的结构与性能（包括加工特性）是非常重要的，它是正确指导成型加工的基础理论，使加工实施的方法有着科学的依据，反过来又促使加工更有明确的目标和方向。

结构和性能的研究是沟通塑料成型加工和应用的桥梁。高分子材料的发展在结构研究方面最重要的里程碑是本世纪二十年代提出的链式分子结构模型。这一结构模型使人们对高分子的认识从过去胶体化学的范畴中解脱出来，正确解释了聚合物结构与性能的关系。五十年代后实现了定向聚合，使高分子链立体规整性成为可能，开辟了人工合成的新领域，高分子合成——加工——应用得到了飞速的发展，结构和性能的研究达到了新的高度。大量现代化测试仪器有力地推动了研究高聚物微观结构和宏观性能之间的关系。流变学、形态学、断裂力学受到了人们的重视，成为高分子物理学的重要分支，为实现分子结构的设计打下理论基础。

# 目 录

## 第一部份 高分子物理学基础

|     |              |         |
|-----|--------------|---------|
| 第一章 | 高聚物的结构       | ( 1 )   |
| 第二章 | 高聚物的聚集态结构    | ( 26 )  |
| 第三章 | 高聚物的分子运动     | ( 48 )  |
| 第四章 | 高聚物的强度和破坏    | ( 65 )  |
| 第五章 | 高分子合金的结构和性能  | ( 69 )  |
| 第六章 | 高分子材料的阻燃和耐燃性 | ( 105 ) |
| 第七章 | 高聚物的增塑作用     | ( 114 ) |
| 第八章 | 偶联剂及偶联作用     | ( 122 ) |

## 第二部份 塑料成型工艺原理

|     |                  |         |
|-----|------------------|---------|
| 第一章 | 塑料成型的理论基础        | ( 135 ) |
| 第一节 | 聚合物的流动和流变行为      | ( 135 ) |
| 一、  | 剪切粘度和非牛顿流体       | ( 135 ) |
| 1.  | 牛顿流体及其流变方程       | ( 135 ) |
| 2.  | 非牛顿流体及其流变行为      | ( 137 ) |
| 二、  | 剪切速率对粘度的影响       | ( 145 ) |
| 三、  | 温度和压力对粘度的影响      | ( 148 ) |
| 四、  | 聚合物结构和塑料组成对粘度的影响 | ( 149 ) |
| 五、  | 熔体结构对粘度的影响       | ( 150 ) |
| 六、  | 聚合物流动性质测量方法简介    | ( 151 ) |
| 七、  | 塑料熔体在园形导管内的流动    | ( 152 ) |
| 八、  | 挤出物胀大            | ( 155 ) |
| 九、  | 不稳定流动            | ( 158 ) |
| 第二节 | 聚合物成型过程中的结晶      | ( 160 ) |
| 一、  | 聚合物结晶形态和结晶过程     | ( 160 ) |
| 二、  | 聚合物结晶速度和结晶度      | ( 161 ) |
| 三、  | 聚合物的结晶能力         | ( 163 ) |

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 四、结晶聚合物的特性            | ( 164 ) |
| 五、结晶与成型               | ( 165 ) |
| 第三节 成型过程中的取向作用        | ( 168 ) |
| 一、热固性塑料模压制品中的纤维状填料的取向 | ( 168 ) |
| 二、热塑性塑料模压制品中聚合物分子的取向  | ( 169 ) |
| 三、在机械力作用下聚合物分子的拉伸取向   | ( 172 ) |
| 第四节 聚合物的加热与冷却         | ( 175 ) |
| 第五节 聚合物的降解            | ( 178 ) |
| 一、热降解和氧化降解            | ( 178 ) |
| 二、水降解和力降解             | ( 181 ) |
| <b>第二章 挤出成型</b>       | ( 182 ) |
| 第一节 单螺杆挤出机的基本结构       | ( 182 ) |
| 一、加料装置                | ( 182 ) |
| 二、料筒和加热装置             | ( 182 ) |
| 三、螺杆                  | ( 183 ) |
| 四、机头和口模               | ( 185 ) |
| 五、传动装置                | ( 185 ) |
| 第二节 挤出理论              | ( 185 ) |
| 一、固体输送理论              | ( 185 ) |
| 二、熔化(粘迁移)理论           | ( 189 ) |
| 三、熔体输送(计量)理论          | ( 196 ) |
| 四、螺杆和口模特性曲线           | ( 200 ) |
| 第三节 挤出吹塑薄膜            | ( 204 ) |
| 一、挤出吹塑成型工艺过程          | ( 204 ) |
| 二、挤出吹塑成型设备            | ( 204 ) |
| 三、挤出吹塑成型操作要点          | ( 207 ) |
| <b>第三章 注射成型</b>       | ( 209 ) |
| 第一节 注射机的基本结构          | ( 209 ) |
| 一、柱塞式注射机的特点           | ( 209 ) |
| 二、螺杆式注射机的基本结构         | ( 210 ) |
| 三、注射机的予塑加料方式          | ( 212 ) |
| 第二节 注射成型工艺过程          | ( 212 ) |
| 一、成型前的准备              | ( 212 ) |
| 二、注射成型                | ( 213 ) |
| 三、制品后处理               | ( 216 ) |
| 第三节 注射成型工艺条件          | ( 217 ) |
| 一、温度                  | ( 217 ) |

|                        |         |
|------------------------|---------|
| 二、压力·····              | ( 221 ) |
| 三、时间·····              | ( 224 ) |
| 第四节 注塑制品的内应力·····      | ( 227 ) |
| 一、内应力的实质·····          | ( 227 ) |
| 二、内应力的产生·····          | ( 227 ) |
| 三、内应力的观测·····          | ( 228 ) |
| 四、内应力的分散与消除·····       | ( 229 ) |
| 第五节 几种常用塑料的注射成型特点····· | ( 232 ) |
| 一、聚氯乙烯·····            | ( 232 ) |
| 二、A B S ·····          | ( 233 ) |
| 三、聚碳酸酯·····            | ( 233 ) |
| 四、聚酰胺( 尼龙 )·····       | ( 236 ) |

# 第一章 高聚物的结构

## 一、高聚物结构的主要特点

1、高分子链是由很大数目 ( $10^3 \sim 10^5$  数量级) 的结构单元所组成, 每个结构单元相当于一个小分子。这些结构单元可以是一种 (均聚物) 也可以是几种 (共聚物)。它们通过共价键链成不同的结构——线形的、支化的 (长支链和短支链)、星形的接枝共聚的, 梯形的和交联的, 如图 1—1 所示。

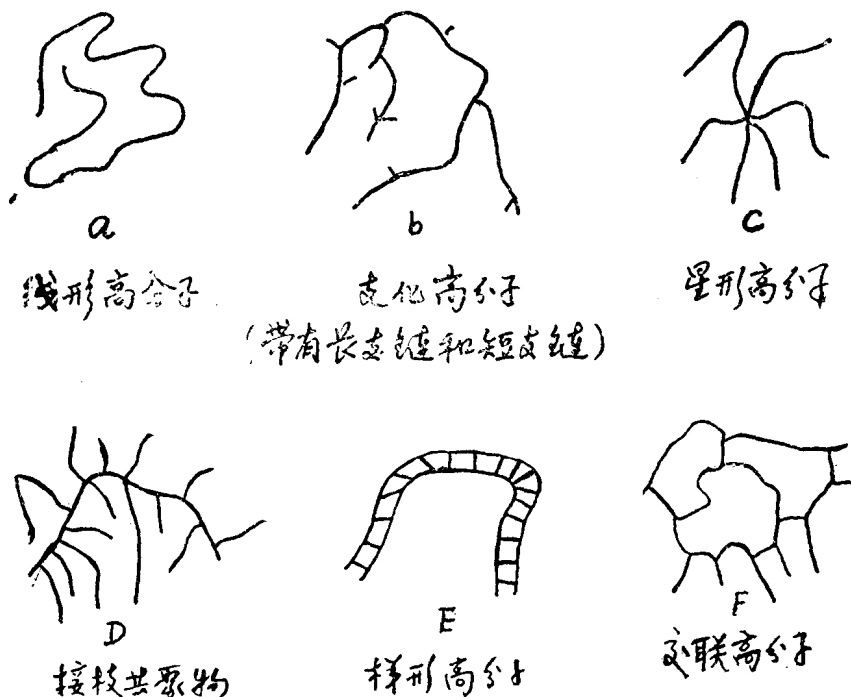


图 1—1 高分子骨架结构形状示意图

2、一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度, 可以弯曲, 使高分子长链具有柔性, 且由于分子的热运动, 柔性链的形态可时刻改变, 呈现无数可能的构象。如果组成高分子链的化学键不能内旋转, 或结构单元间有强烈的相互作用, 则形成刚性链, 使高分子链具有一定的构象及构型。

3、高分子链间一旦存在有交联结构, 即使交联度很小, 高聚物的物理力学性能也会发生很大变化, 主要是不溶不熔。

4、由于高分子有很多结构单元, 因此结构单元之间的范德华力相互作用就显得特别重

要，对高聚物的聚集态结构及高分子材料的物理力学性能有重要的影响。

5、高聚物的分子聚集态结构存在有晶态和非晶态。高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多，但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。这是由于高分子的分子移动比较困难，分子的几何不对称性大，致使高分子链的群集体具有一定程度有序排列的关系。高聚物的分子聚集态结构是决定高分子材料使用性能的主要因素，也是成型加工过程中可以影响制品性能的主要途径。

对于这样复杂的高聚物结构，我们可以从两个方面来进行研究：一是高分子链结构，指的是单个高分子的化学结构和立体化学结构以及高分子的大小和形态；二是高分子聚集态结构，指的是高分子材料本体的内部结构，包括晶态结构，非晶态结构，取向结构和织态结构（图1—2）。

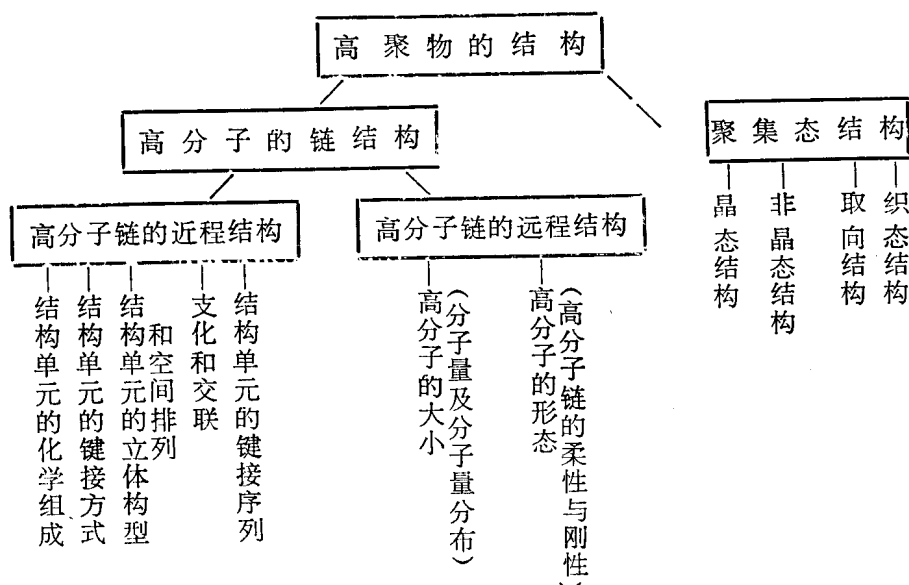


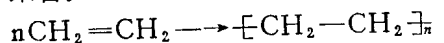
图1—2 高聚物结构的内容

## 二、高分子链的结构

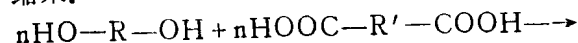
高分子链结构包含近程结构和远程结构。所谓近程结构是指在单根高分子链中，尺寸较小的结构单元（如链节或比链节稍长的重复单元）的化学结构和立体化学结构。而远程结构是指整个高分子链的大小，弯弯曲曲的形状等等。

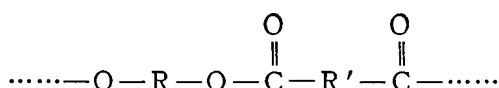
高分子链的化学结构是近程结构的最主要的内容，它是由一系列化学结构重复的单元—链节组成的。例如通常高分子系通过聚合或缩聚反应形成，如

聚合：



缩聚：





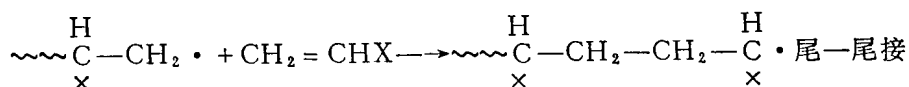
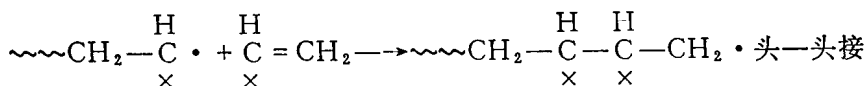
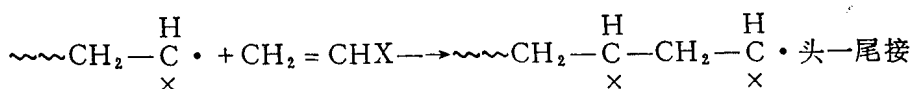
单体分子经聚合或缩聚一个个连接起来，成为链状结构。其重复结构单元称为“链节”，重复的次数称为“聚合度”。一般聚合物的聚合度由几百到几千，分子量由几万到几十万。这样大的分子，照结构式看来还是简单的，只是一些结构单元的重复。但实际则不然，若对反应和分子结构略加考察，将会发现有发生各种各样反应形式，产生各种各样结构产物的可能性。通常我们合成的聚合物只能说组成，结构大体是相同的，具体每个分子则千差万别，可能很难找到两个完全一样的。也就是说，聚合物是一个庞杂的异构体混合物。

### 1、键接方式

对于聚乙烯分子 $[-CH_2-CH_2-]_n$ ，由于单体分子完全是对称的，因而结构单元在分子

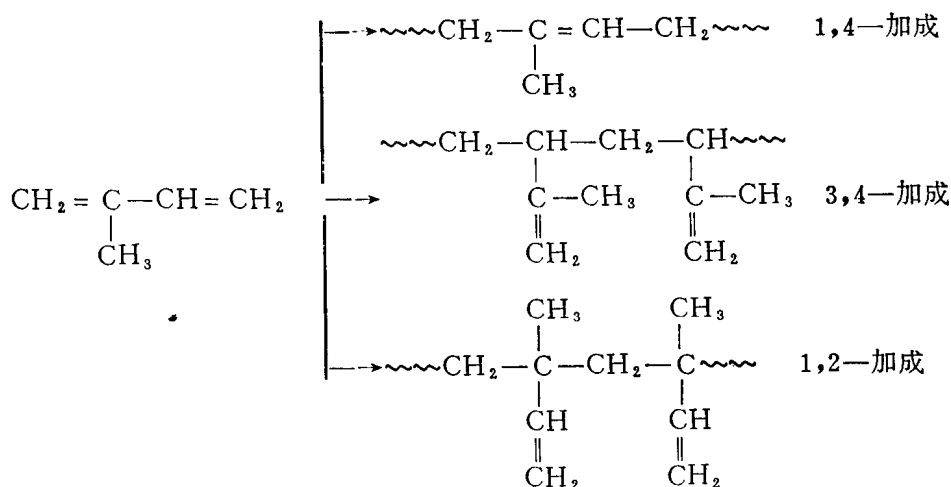
链中的键接方式只有一种。但对于 $CH_2=CH$ ， $CH_2=\overset{\overset{\times}{|}}{C}$ 类单体，由于具有不对称取代，其

结构单元在分子链中可能有三种不同的键接方式：头——头接，尾——尾接和头——尾接。在这里我们把有取代基的一端称作“头”，把亚甲基的一端称作“尾”。



对于烯类高聚物，绝大多数是头—尾接，但也可能杂有头—头接、尾—尾接的结构。

对于双烯烃聚合则有（以异戊二烯为例）：



共聚物的键接方式：

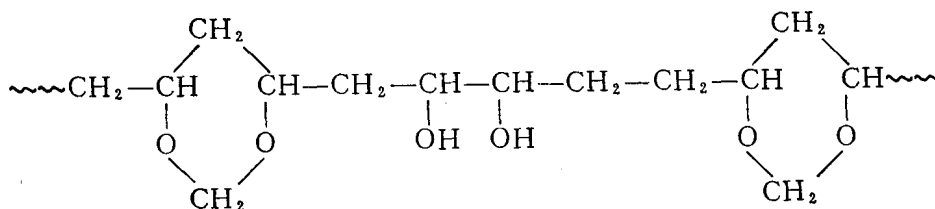
在两种以上的单体共聚中，键接方式更为复杂多样。按现时的划分有：

|                     |       |      |
|---------------------|-------|------|
| .....AABABBBABABAA  | ..... | 无规共聚 |
| .....ABABABABABAB   | ..... | 交替共聚 |
| .....AAAAABBBBBAAAA | ..... | 嵌段共聚 |
| .....AAAAA          | ..... |      |
| B                   | B     |      |
| B                   | B     |      |
| B                   | B     |      |
| ⋮                   | ⋮     |      |
| ⋮                   | ⋮     |      |

(A, B代表两种不同的单体)

上述各种连接方式的发生和数量受许多具体因素(如催化剂、温度、杂质、单体性质等)的影响，但总是受能量和位阻两个因素控制。即加成时总力求使加成物在能量体系上最稳定和加成时所受的位阻障碍最小。如在苯乙烯的聚合中，按此观点，则以头——尾连接的结构最有利，实际分析检定也证实了这一点。乙烯类单体都符合这一规律。

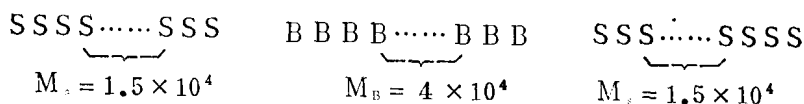
不同的连接次序对聚合物性能有影响。现以聚乙烯醇为例，有时由于聚合条件的改变，致使聚醋酸乙烯酯结构中引入较大数量的头——头结构。在这种情况下，主链上邻近的两个羟基之间不能缩醛化。



这一结果在分子链中留下不少羟基，所以，某些维尼纶纤维具有很大的缩水性的主要原因就在于此。而且由于羟基分布不规则，使聚乙烯醇及维尼纶纤维强度大大下降。因此，在合成过程中，用定向聚合等方式有效地控制单体连接方式极为重要。又如双烯烃的1, 4—加成或1, 2—加成将分别导致线型或支化的分子结构。作为橡胶，支化结构有损弹性，故应避免。

接枝共聚在改变支链的结构和性质，而其他共聚则在改变主链的结构和性质。前者如“抗冲击聚苯乙烯”系使苯乙烯(80%)接枝聚合到聚丁二烯(20%)的柔性主链上，依靠聚丁二烯弹性来改善聚苯乙烯。

如以75%丁二烯和25%苯乙烯无规共聚，则得到的是丁苯橡胶。如果采用阴离子聚合的方法，做丁二烯和苯乙烯组成嵌段共聚物，即每一个高分子其中间部分是聚顺丁二烯，分子量在 $4 \times 10^4$ 左右，两链端是聚苯乙烯，分子链在 $1.5 \times 10^4$ 左右，则得到一种“热塑性弹性体”，如：



其中 $M_s$ ：聚苯乙烯硬段的分子量， $M_B$ ：聚丁二烯软段分子量。

这样的高分子可以形成如图1—3所示的结构。

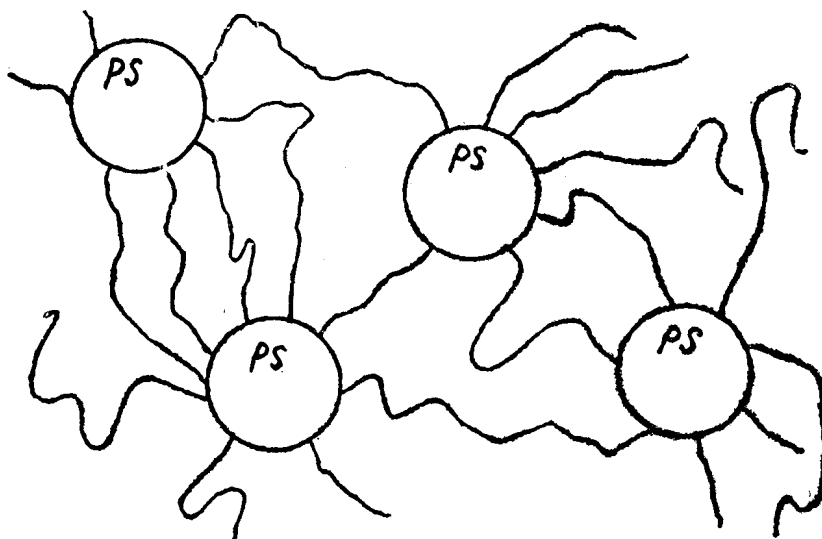


图1—3 SBS嵌段共聚物的结构示意图

这种“热塑性弹性体”，它在120℃时是一个熔融体，可用注射的方法成型，冷至室温，由于聚苯乙烯的玻璃化转变温度高于室温，使分子链两端变硬，而分子链的中间部分——聚顺丁二烯的玻璃化温度低于室温，仍具有高弹性，显示出一种物理交联的特性（不是通常的化学交联）。假如其中聚苯乙烯含量不大时（30/70），则形成聚苯乙烯凝聚区——不连续相，而聚丁二烯则形成连续相。

## 2. 链的立体异构

低密度和高密度聚乙烯在性能和结构上都是不同的。低密度聚乙烯系用自由基引发聚合方法生产的，聚合时要用很高的压力，故又称高压法聚乙烯。高密度聚乙烯是用一种新型催化剂进行离子型聚合而得。这种催化剂为齐格勒—纳塔（Ziegler—Natta）催化剂，它有离子配位的作用，能促使单体分子按一定的配位取向加成到活性链上来，这样就使生成的大分子链具有一定规则的立体结构。这个方法生产为低压或常压，故又叫低压聚乙烯。

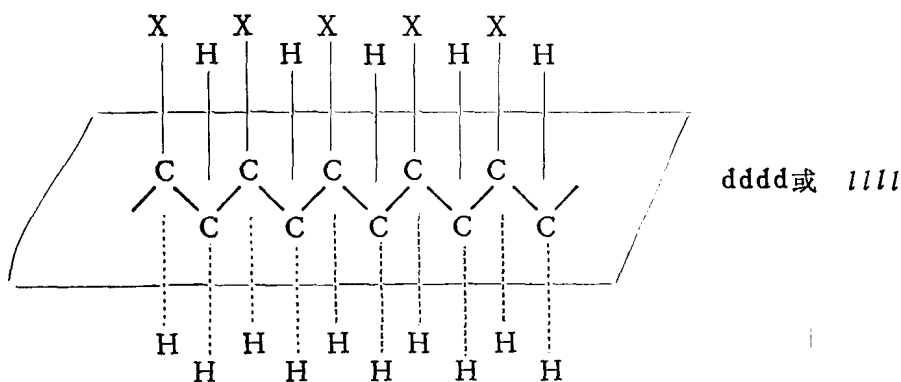
谈到高分子的立体结构，需要从有机化学的不对称碳原子谈起。当碳原子上所连的四个原子（或基团）不对称时，则形成立体异构。对于 $\text{—CH}_2\text{—}\overset{*}{\text{CH}}\text{—}$ 型高分子，除了有结构单



元键接方式的问题外，因为链上有不对称碳原子（ $\overset{*}{\text{C}}$ ），还存在有d, l构型。按不对称碳

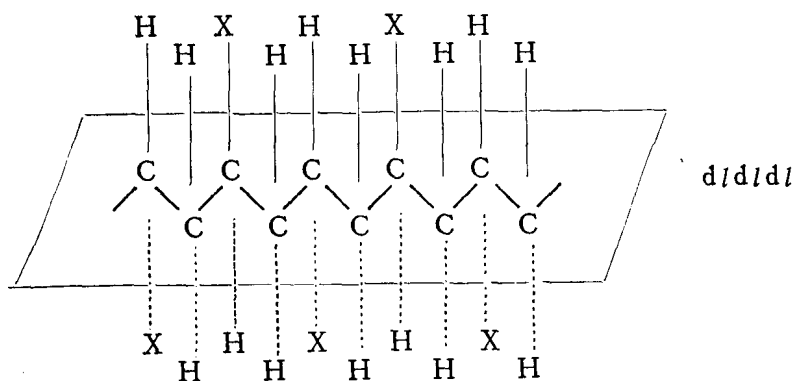
原子上取代基的排列方式，可得到：

**全同立构：**即在高分子链上，每一个不对称碳原子都具有相同的构型（d或l）。如果把高分子链拉成平面锯齿形，则取代基X排布于主链平面的同侧。

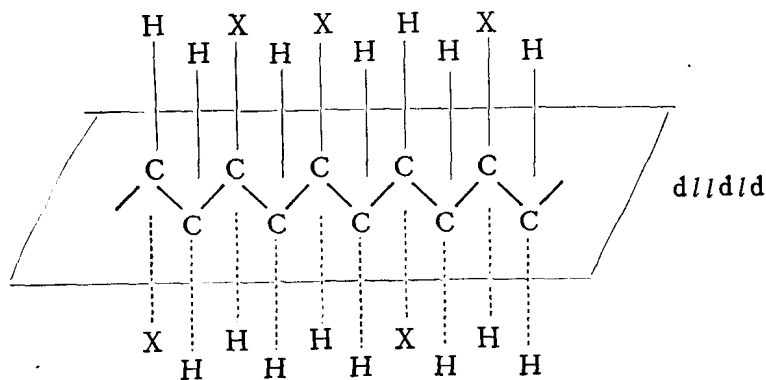


**间同立构：**即在高分子链上，相邻的不对称碳原子交替出现d和l构型，取代基X交替排布于高分子主链平面的两侧。

全同立构和间同立构统称为有规立构。



**无规立构：**即在高分子链上每一个不对称碳原子的构型是无规分布的，取代基X无规排布于主链平面的两侧。



以上图型是为了说明问题而加以简化了的表示, 实际上在晶体中这种分子的主链呈螺旋状, 取代基也呈螺旋状规则分布于链的周围(如图 1—4 所示)。

由于取代基在空间的规则排列, 分子的规整性好, 能紧密集聚、结晶。因此等规高聚物都有很高的结晶度、高的熔点和不易溶解。

在双烯类聚合物中, 立体异构问题更为复杂。例如以聚丁二烯为例, 随聚合条件的改变, 可以制得 1, 2—聚丁二烯, 也可以制得 1, 4—聚丁二烯。而在 1, 4—聚丁二烯中有顺式 1, 4—和反式 1, 4—两种结构, 前者可做橡胶(称顺丁橡胶), 后者却很硬, 其样子很象牛皮, 并且分别具有下列结构式:

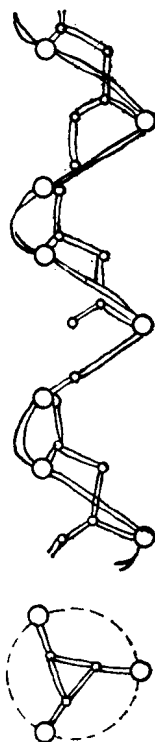
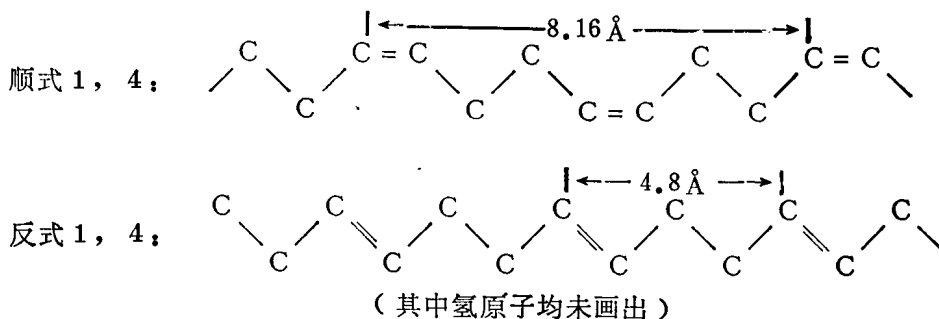


图 1—4 等规高聚物分子的螺旋形结构



这里  $8.16 \text{ \AA}$  和  $4.8 \text{ \AA}$  为异构体结构的重复单元之间距离——简称等同周期。

等同周期与化学结构有关系。聚乙烯:  $2.534 \text{ \AA}$ , 聚丙烯:  $6.5 \text{ \AA}$ , 全同聚苯乙烯:  $6.63 \text{ \AA}$ , 1, 2—聚丁二烯:  $6.5 \text{ \AA}$ , 聚甲醛:  $17.3 \text{ \AA}$ , 尼龙 6:  $17.2 \text{ \AA}$  等等。

高分子链的空间规整性对高聚物性能的影响见表 1—1 所示。

### 3、支化和交联结构

高分子的几何形状可分为三类:

#### 线形高分子

线型高分子的整个分子, 尤如一根线形长链。高分子的长链, 可能比较舒展, 也可能卷曲成团, 取决于分子的柔性及外部条件, 例如溶剂的作用等。一般乙烯类高聚物(如高密度

表 1—1

高分子链空间规整性对高聚物性能的影响

| 高 聚 物          | 熔 点<br>$T_m$ (°C) | 玻璃化温度<br>$T_g$ (°C) | 密 度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) |
|----------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| 无规聚甲基丙<br>烯酸甲酯 | —                 | 104                 | 1.188                       |
| 全同聚甲基丙<br>烯酸甲酯 | 160               | 45                  | 1.22                        |
| 间同聚甲基丙<br>烯酸甲酯 | 200               | 115                 | 1.19                        |
| 全同聚丙 烯         | 165               | -7~-135             | 0.92                        |
| 无规聚丙 烯         | ~80               | -14~-35             | 0.85                        |
| 全同聚乙烯醇         | 212               | —                   | 1.21~1.31                   |
| 间同聚乙烯醇         | 267               | —                   | 1.30                        |

聚乙烯、聚氯乙烯)，未硫化的橡胶和双官能团单体的缩聚物（如聚酰胺、聚酯）等等，其分子链都是线形的，线形高分子的分子间没有化学键相连，在一定条件下，分子间尚可相互移动（流动），因而线型高分子可以溶介在适当的溶剂中，加热可以熔融。

支化高分子

支化高分子系指在分子链上带有一些长短不一的支链的高分子，如图 1—1 所示。它也

表 1—2

聚乙烯性能的比较

| 性 能 品 种                    | 低密度聚乙烯        | 高密度聚乙烯                       | 交联聚乙烯        |
|----------------------------|---------------|------------------------------|--------------|
| 密 度 (克/厘米 <sup>3</sup> )   | 0.91~0.94     | 0.95~0.97                    | 0.93~1.40    |
| 结 晶 度<br>(X-射线衍射法测定)       | 60~70         | 95                           | /            |
| 熔 点 (°C)                   | 105           | 135                          | /            |
| 抗拉强度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> ) | 70~150        | 210~370                      | 100~210      |
| 最高使用温度 (°C)                | 80~100        | 120                          | 135          |
| 用 途                        | 软塑料制品<br>薄膜材料 | 硬塑料制品管材<br>棒材、单丝绳及<br>工程塑料部件 | 海底电缆<br>电工器材 |