

高 分 子 化 学

第 五 分 册

(試 用 教 材)

武汉大学化学系高分子教研室編

一九七三年九月

毛 主 席 语 录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

要自学，靠自己学。

目 录

第十七章 塑料	(1)
第一节 塑料的概念及其分类	(1)
第二节 塑料的组成及其各组分的作用	(2)
第三节 塑料的加工成型	(6)
一、注射成型	(6)
(一)注射成型机的类型及容量	(7)
(二)注射成型的工艺过程	(8)
1. 成型前的准备工作	(8)
2. 在注射成型机上加工制品的过程	(9)
3. 制品的后处理	(10)
(三)注射成型工艺条件的选择	(10)
1. 温度	(10)
2. 注射压力	(12)
3. 时间——成型周期	(13)
二、挤出成型	(14)
(一)单螺杆挤出机的基本结构	(14)
(二)螺杆挤出机生产率的简单计算	(18)
(三)挤出成型制品的种类及工艺	(20)
1. 管材的挤出	(20)
2. 吹塑薄膜的生产	(22)
3. 中空制品的生产	(23)
4. 板材和薄膜的挤出	(24)
5. 电线包覆层的挤出	(24)
6. 棒材的挤出	(25)
三、压制成型	(26)
(一)模压成型	(26)
(二)层压成型	(28)
1. 坯料予制	(28)
2. 迭合本的组合	(29)
3. 压制	(29)
(三)玻璃钢的成型	(29)

四、其它成型方法	(30)
(一)聚四氟乙烯的模压烧结成型	(30)
1. 树脂的选择	(30)
2. 预成型(模压)	(30)
3. 烧结	(30)
(二)压延成型	(31)
1. 聚氯乙烯的薄膜的压延	(32)
2. 人造革的生产	(33)
(三)泡沫塑料的生产	(33)
1. 聚氯乙烯泡沫塑料的生产	(34)
2. 聚苯乙烯硬质泡沫塑料的生产	(34)
3. 聚胺酯泡沫塑料的生产	(34)
第四节 塑料的性能及其测试	(35)

第十八章 合成纤维 (46)

第一节 纤维的概念及其分类	(46)
第二节 成纤高聚物的特征	(49)
第三节 常用合成纤维油剂及其作用	(51)
一、纺丝油剂	(53)
(一)纺丝油剂的性能及要求	(53)
(二)长丝拉伸油	(53)
(三)短纤维纺丝油	(54)
二、纺纱油剂	(54)
(一)纺纱油剂的性能及要求	(54)
(二)各种纤维对纺纱油剂附着量的关系	(55)
三、油剂中常用的表面活性剂	(55)
(一)阴离子表面活性剂	(56)
(二)阳离子表面活性剂	(56)
(三)两性表面活性剂	(57)
(四)非离子型表面活性剂	(57)
四、抗静电剂	(58)
五、柔软剂	(59)
第四节 合成纤维的纺丝及后加工	(60)
一、合成纤维的纺丝	(60)
(一)熔融纺丝法	(60)
1. 切片熔融纺丝(间接法)	(60)
2. 熔体直接纺丝(直接法)	(63)
(二)溶液纺丝法	(63)

1. 湿法纺丝.....	(63)
2. 干法纺丝.....	(63)
二、合成纤维的后加工.....	(65)
(一)长丝的后加工.....	(65)
1. 初拈.....	(65)
2. 拉伸加拈.....	(65)
3. 后加拈.....	(65)
4. 热定型.....	(65)
5. 络丝.....	(65)
(二)短纤维的后加工.....	(66)
1. 集束.....	(66)
2. 拉伸.....	(66)
3. 卷曲.....	(66)
4. 切断.....	(66)
5. 干燥.....	(66)
(三)合成纤维长丝弹力丝及短纤维膨胀纱的制造.....	(66)
1. 弹力丝的制造.....	(66)
2. 膨胀纱的制造.....	(67)
第五节 合成纤维的性能及其测试方法.....	(68)

第十九章 橡胶..... (74)

第一节 橡胶的概念及其分类.....	(74)
第二节 橡胶制品生产的基本过程.....	(75)
一、干胶制品生产的基本过程.....	(75)
(一)生胶的塑炼.....	(75)
1. 塑炼的作用.....	(75)
2. 塑炼的方法.....	(77)
(1)机械塑炼法.....	(77)
(2)热塑炼法.....	(78)
(二)胶料的配合及混炼.....	(78)
1. 混炼的作用.....	(78)
2. 混炼的方法.....	(78)
(1)开放式炼胶机混炼.....	(78)
(2)密闭式混炼机混炼.....	(79)
(三)胶料的压延及加工制型.....	(79)
(四)胶料的硫化.....	(79)
1. 硫化作用的历程.....	(80)
(1)非硫硫化剂硫化历程.....	(80)

(2) 含硫硫化剂硫化历程·····	(82)
2. 硫化作用对橡胶性能的影响·····	(83)
3. 硫化的方法及在生产中的影响因素·····	(84)
(1) 硫化的方法·····	(84)
(2) 硫化生产中的影响因素·····	(85)
二、胶乳制品生产的基本过程·····	(86)
(一) 胶乳直接使用作橡胶制品的优点·····	(86)
(二) 胶乳制品生产的基本过程·····	(86)
1. 胶乳的浓缩·····	(86)
2. 浓缩后的后继工序·····	(87)
三、再生胶·····	(87)
第三节 橡胶配合剂·····	(87)
第四节 橡胶的性能及其测试·····	(106)

第十七章 塑 料

高分子工业包括着高分子材料生产及高分子制品生产这两个紧密联系，相互促进的生产系统。我们必须在实践的基础上，熟悉和掌握这两个方面的知识，才能有助于全面考虑和分析问题的实质，正确地制订工作方案，更好地解决生产实际问题。

在“高分子化学”前几个分册中，我们已经结合一些典型产品的生产实践和科学实验，系统地学习了高分子材料的合成原理及结构与性能的关系，从这一章起我们将就塑料、纤维及橡胶三大合成材料的加工成型、辅助材料（配合剂）及性能测试等，分别地就其主要之点作一简要的介绍。

唯物辩证法认为：“外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”高分子材料在加工成型过程中，经历着温度、压力、粘度还有结构等等方面的变化，这些变化以及它所要求的设备和工艺条件，都是其本身内在性质所决定的，因此学习这些章节时，必须对已学过的高分子材料的基本化学、物理性能作必要的复习。

第一节 塑料的概念及其分类

我们知道合成树脂是各种树脂状合成高聚物的统称，它是由简单有机化合物经化学合成或某些天然高分子经化学反应后所得与天然树脂相似的产物，可为高分子量或低分子量的聚合物。

塑料一般是指以高分子量合成树脂为主要成份，而在一定的温度及压力条件下可以塑制成一定形状，且在外力去除后于常温下仍能保持形状不变的材料。

塑料的种类繁多，其分类方式亦有多种，如可按其加热性能、弹性或塑性来分类，也可按制备的反应类型及高聚物的结构特征来分类。根据其耐热的性能，一般可分为热塑性及热固性塑料两大类：

1. 热塑性塑料：

热塑性塑料的特点在于可以反复多次地呈现受热软化或熔化，冷却后变硬的过程，而其化学结构在加热温度不足以引起其热分解的前提下是不起变化的。我们以前接触过的聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、尼龙、有机玻璃、氯化聚酯、聚酰胺以及聚碳酸酯、聚甲醛、ABS等等都是属于热塑性塑料。正是由于它所具有的上述特点，因而成型工艺十分简便，加之这类塑料具有较高的物理、机械性能，所以近年来在品种、产量及质量各方面发展极快，但它也有耐热性及刚性较低的缺陷。为了适应尖端科学、国防工业及国民经济发展的特殊须要，近年来又发展了一些具有如耐高温、耐腐蚀、低摩擦系数、高绝缘等特殊性能的热塑性塑料，如聚酰亚胺等。

2. 热固性塑料

热固性塑料的特点在于在一定温度下容易变成粘流状态，但是在继续受热一定时间后，由于化学反应的结果，即转变而成不溶不熔的固体状态。我们所了解的酚醛、环氧、氨基及有机硅塑料等都属于这一类型。这类塑料的成型工艺较为复杂和麻烦，往往不利于进行连续生产，影响生产率的提高。但它具有耐热性高、受压不易变形等特点。从树脂本身来看，其机械强度一般都较差，但可通过加入适量的填料等途径，制得具有较高强度的层压材料或模压塑料。

塑料工业在全世界的发展速度是相当快的，据报导六十年代世界塑料产量净增二千万吨左右，一九七〇年世界合成材料总产量约为四千多万吨，而其中塑料为三千万吨占75%，1971年世界塑料产量已达到三千二百多万吨，超过了铝、铅、锌、铜、锡、锰等几十种有色金属产量的总和。若以体积产量计算，已达钢产量的四分之一左右，有人估计到八十年代中叶，世界塑料产量就可以赶上钢的体积产量了。

从品种的发展情况来看，最初是以热固性塑料为主的，到五十年代后已发展到以热塑性塑料为主了，而从六十年代开始，工程塑料以及具有耐高、低温或耐腐蚀、耐压等特殊性能的如聚酰亚胺等芳杂环及含氟塑料等元素有机高聚物及其它共聚物又有新的出现及发展。

在伟大领袖毛主席“备战、备荒为人民”的战略方针指引下，我国塑料工业从无到有，从少品种到多品种，大中小相结合发展极快，不论是通用塑料还是具有特殊性能的新的品种，我国都已先后有了研制和生产，根据不久前燃化部三大合成材料会议的精神，今后除了继续发展一些必须的具有特殊性能的材料外，要特别注意大吨位品种质量的提高，工艺的革新及推广应用的研究。

第二节 塑料的组成及其各组份的作用

根据塑料的组成不同，一般又有简单组份塑料及复杂组份塑料之分。所谓简单组份塑料系指单由树脂一种物质组成，其中不加入任何添加剂或辅助材料或其中仅加入少量着色剂、润滑剂及增塑剂等辅助材料的塑料。像聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、有机玻璃、聚四氟乙烯、硬聚氯乙烯、酚醛铸塑体等都属于这一类型。而复杂组份塑料则系指除树脂组份外，还要添加如填料、稳定剂、增塑剂、着色剂、润滑剂、防老剂等等多种组份的塑料。常见的如软质聚氯乙烯及电木粉等。

下面仅就组成塑料的主要组份及其作用分别作一简要介绍：

1. 树脂

树脂是塑料的最主要成份，在全部组份中起着粘合的作用，它决定着塑料的基本类型是属于热塑性的或热固性的，直接影响和决定塑料的基本物理、机械及化学性能。它在塑料中的含量一般为30—60%。

2. 填料

根据填料化学组成的不同，可分为有机填料及无机填料两大类。而按其形式则又可分为粉状填料、纤维状填料及片状填料三种。木粉、石棉粉、滑石粉、陶土、金钢砂、石墨粉、碳黑、二氧化硅等常用作粉状填料；石棉、玻璃纤维等常用作纤维状填料；纸、棉布、玻璃

布、玻璃丝毡及带等则常用作片状填料。

填料的加入不仅有增量作用，可以降低塑料成本，具有经济意义，而且填料的性质在很大程度上直接影响着塑料的机械性能、热性能、电性能及工艺性质。例如纤维状填料的加入，在提高塑料的物理、机械性能，尤其是在提高抗冲击强度方面，具有显著的增强作用。木粉的加入大大提高了酚醛塑料的机械强度及电绝缘性能。金属粉的加入可使塑料具有导电、导热性能。近来在尖端技术上研究使用的高模量的硼纤维、碳纤维及晶须等填料，就可以用以制造耐高温、高强度的增强塑料。但是应该指出的填料与树脂间的浸润粘合程度也很重要，在以玻璃纤维作增强塑料时所使用的有机铬及有机硅处理剂，就是使二者粘合更好的化学处理措施。关于这一点在第五章第三节“不饱和聚酯”中已有介绍。

填料在塑料中的用量一般为20—50%。

关于填料在塑料中的补强作用，虽然有一些论述，但研究得很少，还没有完善的理论，下面作一些粗略的解释及介绍：

含填料的高聚物实际上可以看成是粗分散的固体粒子分布在连续相的高聚物中所组成的多相体系，在这个多相体系中高聚物的大分子被吸附在固体填料的表面上形成取向排列，而使起着粘合作用的高聚物大分子由无序状态转变为薄膜状的取向状态，这是填料所以能起增强作用的一个重要因素。所以填料愈细，则使高聚物的大分子与填料的吸附表面越大，而使多相体系愈稳定，补强效果愈显著。

实际上在固体填料表面上形成的大分子取向排列，仅限于一、二层分子，而距离固体填料较远的分子仍然是无序的，这是因为它们与固体表面的吸附力较小的缘故。所以两填料间的高聚物层愈薄，则其中无序层愈小，大分子取向区域愈大。当然，当高聚物层的厚度一定时，若大分子的极性愈大，则其取向的区域也愈大。取向区域的增大，对避免在受外力时使高聚物吸附层从固体填料表面剥离和破坏有直接影响。经验表明这种受外力的破坏方式的强度远比另一种即高聚物内部破坏的方式的强度为大。所以欲使填料充分发挥补强作用，就要使填料含量增多，使高聚物层很薄。但是随着填料用量的增多而使塑料强度增加的关系，并不是无限度的，实践表明：当填料用量增加到一定范围后，有时反而使强度迅速下降，这是因为当固体填料用量太多时，就很难使少量高聚物均匀分布于其表面上，而高聚物就不能充分发挥其粘合作用了。

固体填料在塑料中能起补强作用的另一个因素是它能阻止高聚物在受力破坏时裂缝的发展。这是不难理解的，因为当增长着的细微裂缝发展到填料的固体微粒时，要继续增长就须要更大的应力，因此填料愈多，裂缝发展所遇到的障碍就愈多，填料就起了有效的抑制作用。

对于纤维状填料的有效增强作用，很明显地是由于它作为特殊的机械骨架起了机械补强的作用，其作用强度直接与纤维状填料本身的强度有关。

3. 增塑剂

为了使塑料便于加工成型及满足应用上的一些性能要求，常在塑料中添加具有低蒸汽压的低分子液态或低熔点固态有机化合物作增塑剂。它不与其它组分发生化学反应，却能增加高分子材料的可塑性及柔软性，降低其玻璃化温度及粘流温度。

理想的增塑剂一般要求为无色、无毒、挥发性小、凝固点低、沸点高、能与聚合物良好

混溶、对光热稳定、无渗出性、电绝缘性能及耐腐蚀性能好且经济易得的物质。常用的增塑剂如樟脑用于硝化纤维素；邻苯二甲酸二甲酯及乙酯用于醋酸纤维素；邻苯二甲酸二丁酯及二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、磷酸三苯酯等用于软聚氯乙烯等等。近来在使用聚合型增塑剂方面有了新的进展，如使用脂肪酸乙二醇聚酯、氯化聚乙烯及 ABS 等，它具有增塑时间较长且可直接改进塑料部分性能的优点。

除了上述借添加增塑剂达到增塑作用（即所谓外部增塑）外，还可以通过加入某些单体进行共聚或共缩聚，或用化学方法进行大分子的化学反应，在分子链上引入其它取代基，来调节链间作用力，而达到增塑目的（此即所谓化学增塑或内增塑作用）。例如，在尼龙中加入 N-烷基化酰胺可显著降低其熔点和增加可塑性。将乙酸乙烯酯与氯乙烯共聚则流动性下降，柔韧性增加。内增塑作用的最大优点在于增塑时间长，不会像外增塑作用时，增塑效果随增塑剂的逐步挥发而下降。

由于各种增塑剂的性能各异，单独使用一、二种增塑剂有时仍无法满足全面的加工及应用性能的要求。为了取长补短，实际上在生产中多使用混合增塑剂。

不同增塑剂对塑料制品性能影响是不同的。例如在聚氯乙烯塑料中加入癸二酸二辛酯、己二酸二辛酯等低温性能好的增塑剂能显著改善制品的耐寒性能；季戊四醇双酯等耐高温增塑剂能提高制品的耐高温性能；环氧乙酰蓖麻油酸甲酯等无毒增塑剂用于接触食物的无毒制品中；而邻苯二甲酸二辛酯或磷酸酯类增塑剂可使制品电绝缘性能改善。不同增塑剂对加工性能影响也不同，例如邻苯二甲酸二丁酯与聚氯乙烯树脂互溶性好，易于塑化，但挥发性大，而癸二酸二辛酯虽然低温性能好，但与树脂的互溶性却很差，容易析出。

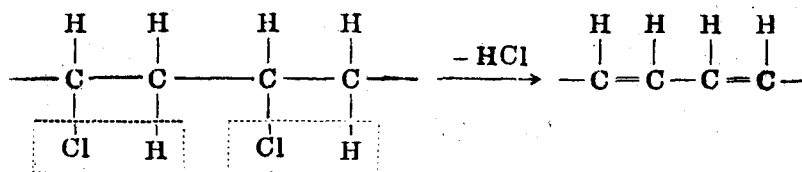
同一增塑剂的不同用量也可使制品有软硬不同的效果。如在聚氯乙烯中加入小于 5% 增塑剂时可得硬聚氯乙烯，若加入 15—25% 增塑剂可得半硬聚氯乙烯，而加入 40—60% 增塑剂时，则可得到软聚氯乙烯。

关于解说增塑剂增塑作用的理论，目前有各种不同的理解，尚无统一的认识，关于这个问题我们在第十五章第八节“增塑作用”中已有论述，这里就不重复了。

4. 防老剂

为了防止高聚物在光、热、紫外线或其它条件作用下过早老化和延长制品的使用寿命，常加入防老剂。它包括稳定剂、抗氧剂及紫外线吸收剂等。稳定剂我们一般指聚氯乙烯所用的稳定剂，但在习惯上也有人把所有防老剂都通称为稳定剂。

关于高聚物的老化及防老在第十三章第二节中已有简单介绍。由于各种高聚物具有不同结构，其老化机理也不一样，因此必须使用不同的防老剂。例如聚氯乙烯在光、热、氧的作用下，主链上的取代基很易发生消除反应放出 HCl 而形成双键，而生成的 HCl 又可促进树脂的进一步分解，而形成多烯共轭结构。在氧的作用下还伴随着降解及交联的进行，所以使塑料变硬变脆，颜色变深。



因此必须在聚氯乙烯中加入稳定剂以便吸收 HCl 或与共轭双键起加成反应，抑制消除反应的连锁进行。

稳定剂一般要求在加工成型中不发生分解，且具有耐水、耐油、耐腐蚀及易与其它组份混溶的性能。聚氯乙烯目前常用的稳定剂有硬脂酸铅、镉、钡、钙、锌等金属皂类；二月桂酸二丁基锡等有机锡化合物及三盐基性硫酸铅 ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二盐基性亚磷酸铅 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 等金属盐类。有时还须加入稳定助剂如亚磷酸三苯酯等，其作用在于能与镉、钡等氯化物形成可溶性螯合物，消除它们可能产生的对聚氯乙烯降解的催化作用。

抗氧剂的使用在于防止高聚物高温加工时的热氧化作用。常用的如二盐基性亚磷酸铅、有机亚磷酸盐与酚类螯合物以及水杨酸铅等。

为避免高聚物在长期使用中受紫外线照射所引起的光老化现象，常加入紫外线吸收剂。它能吸收高能量的紫外线（日光中波长290—420毫微米的紫外线约具有80千卡/克分子的能量），再反射出无破坏力波长的光波而保护高聚物。能够强烈吸收300—400毫微米波长紫外线是最有效的吸收剂的主要条件。还须具有对光、热稳定性好、无毒，染色及挥发性小，溶解性好，化学稳定等条件。常用的是多羟基苯基酮、水杨酸酯、肉桂酸的衍生物及六甲基磷酸三酰胺、2,4-二苯甲酰间苯二酚等类化合物。

5. 着色剂

为了使塑料具有一定的不同颜色，常加入无机颜料及油溶性有机染料。后者与高聚物混溶性好，适用于透明制品，前者耐温性较好，但在高聚物中分散性差，制品不透明。

着色剂一般要求在加工成型中具有稳定性，易于着色，不与塑料中其它组份起化学作用及在大气环境中良好耐光性，不易变色等。

6. 润滑剂

加入润滑剂的目的在于防止塑料在成型过程中发生粘模现象及便于成型后脱模。

润滑剂的化学结构一般含有非极性长链脂肪族烃基及少数极性基团，例如在聚氯乙烯中这些极性基团有一定互溶性，而使非极性基团朝着金属模表面吸附排列，形成起润滑作用的界面层。常用的润滑剂如硬脂酸铅、硬脂酸钡等金属皂类及油酸、硬脂酸、白油、硅油、氟油等。一般用量为0.5—2%。

7. 固化剂

在热塑性塑料成型时，为使线型高聚物转变成成为体型高聚物，须加入固化剂（又称变定剂或熟化剂）进行催化或本身直接参加交联反应。例如酚醛模塑粉中使用的六次甲基四胺及环氧树脂中加入的二元胺等。（参见第五章第一、二节）

8. 静电防止剂

除导电塑料外，一般塑料均为电绝缘体，非常容易带有静电，因而在加工成型时易产生故障或易于集尘而影响制品质量，所以必须防止静电。目前常用以界面活性剂为主的静电防止剂，如各种胍的衍生物、含磷阴离子活性剂、季胺盐类阳离子活性剂、聚乙烯乙二醇类非离子性活性剂及丙烯酸类含官能团聚合物型阳离子性活性剂等。它们的作用并不能防止塑料本身发生静电，而是主要给予导电性，即在塑料的表面上排列，形成连续相，以提高表面导电度，使带电的塑料迅速放电，防止静电聚积。静电防止剂的效果与其吸湿性及空间湿度影

响较大。使用时一种是将制品置静电防止剂溶液中浸渍或进行喷雾表面处理，另一种是在塑料成型时，将静电防止剂和树脂混合一起。

一般静电防止剂最好具有与高聚物互溶性好、不起化学作用、用量少效果大时间持久、具有对热、光的稳定性。

除了上述八种添加剂外，还有用于特殊目的的添加剂。如用于泡沫塑料的发泡剂，防火塑料的阻燃剂以及抗霉剂等等，这里就不一一介绍了。

根据制品所要求的性能及加工工艺过程的须要，选择各种不同种类的配合组份是极为重要的，必须合理确定树脂和各添加组份间的配合比例，这一定比例的配合或塑料中各种成份用量的配合，一般就称为配方。

第三节 塑料的加工成型

正如在前面我们所指出的，高分子材料生产与高分子制品的生产是高分子工艺中的两个互相依存、互相促进、紧密不可分割的整体。因为没有材料的合成就不会有制品的生产，而没有制品的生产，一切性能优良的材料也就无法得到推广应用和发挥其应有的作用。

随着材料合成工艺的迅速发展，制品加工成型的生产也有了相应的发展，虽然在塑料加工成型中不少方法都导源于橡胶及冶金等工艺的生产，但为了适应塑料本身的性能，许多专用于塑料的加工成型方法都在不断出现。近年来具有独特性能的许多合成材料的出现，更推动了加工成型工艺的革新及发展，塑料加工成型已成为一个日益完善的生产系统了。

塑料进行模塑加工的目的，在于根据塑料原有的性能，利用一切可行的方法使其成为具有一定形状而又适于应用的产品。塑料模塑加工过程包括成型、修饰与装配三个部分，其中成型是一切塑料制品生产中最为重要和必须的步骤。由于塑料加工成型方法很多，如注射、挤出、压制、压延等等，而每一种成型方法在加工不同制品时又有许多不同的工艺，因此不可能面面俱到，下面我们将对几种最主要的成型方法的工艺原理分别地作一简要介绍。

一 注射成型

注射成型是热塑性塑料（尤其是工程塑料）的主要生产方法之一。它是指将置于料筒内的热塑性塑料颗粒，加热熔化呈流动状态，然后借助柱塞或移动螺杆，以很高的压力和较快的速度将其注入温度较低的闭合模具内，经过一段时间的冷却，使已成型的塑料在模具型腔内从塑性状态变成固体状态，然后开启模具脱模取出制件。用这种成型方法，单件制件的重量可以由不足一克到几十公斤。这种成型方法的特点是成型周期短（完成一个周期的时间由几秒至几分不等，视制品大小及厚度而定）生产效率高、对各种塑料的加工适应性强、能制造外形复杂、尺寸精确或带有金属嵌件的制品，以及自动化程度较高，因此近来得到飞速发展。目前发展方向是向大型化和小型化方面改进（现在最大一次可注射45公斤，最小要一次能注射0.01克的钟表齿轮）和采用如注射冲压，流动模塑及泡沫塑料注射成型等新设备及新工艺。

下面是注射成型原理的示意图：

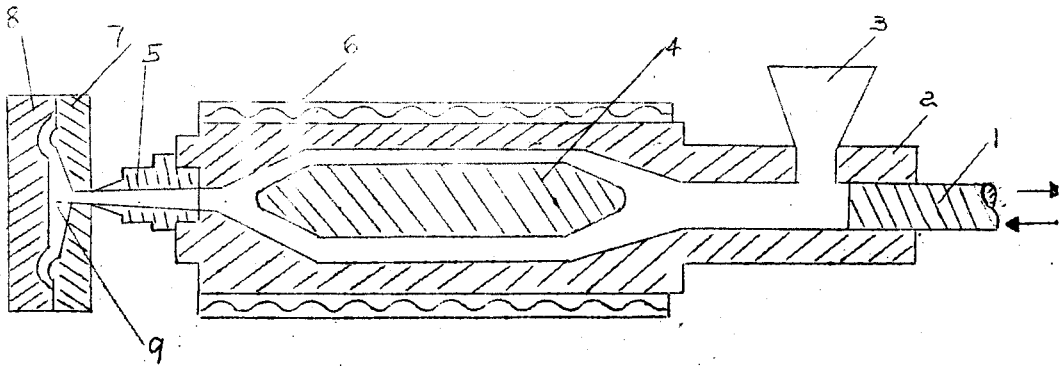


图 17-1 柱塞式注射成型机示意图

1—柱塞；2—料筒；3—料斗；4—分流梭；5—喷嘴；
6—加热圈；7—固定模；8—可动模；9—模腔。

（一）注射成型机的类型及容量

1. 注射成型机的类型

注射成型机的类型和规格很多，而且仍在不断扩大。按外形划分有立式、卧式和直角式等形式。其中立式及直角式一般用于一次注射量小于60克的小型注射成型机，而大中型注射成型机则一般采用卧式。

若按注射系统结构特征不同，又可分为柱塞式（如图 17-1 所示）及螺杆式注射成型机两种。

下面我们介绍应用最为普遍的单螺杆往复注射成型机，如图 17-2 所示：

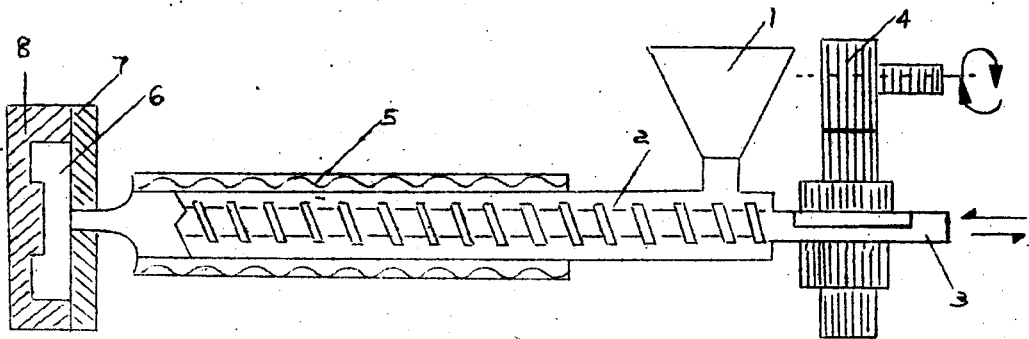


图 17-2 单螺杆往复注射成型机示意图

1—料斗；2—料筒；3—螺杆；4—齿轮传动装置；
5—电热圈；6—模腔；7—固定模；8—可动模。

从图中可以看出在成型时其工作步骤为：

（1）注射塑料：螺杆 3 接受液压系统作用，将从料斗 1 进入的已熔融塑化了的存贮于料

筒2端部的塑料,从喷嘴注入模腔6中,此时螺杆3的转动停止。

(2)加料预塑:待塑料充满模腔6后,经一定时间保压,液压系统压力消除,电动机经齿轮转动装置带动螺杆转动,此时塑料粒由料斗1中不断落入料筒2中,在筒中因料筒的传热及螺杆与塑料的剪切摩擦生热,逐步熔融塑化,并不断被螺杆推向料筒前端近喷嘴处存贮。而螺杆在转动推压的同时受物料的反作用力,缓慢的退回,当退到一定位置与限位开关相碰时,则马达停止转动,螺杆亦停止转动,加料予塑完毕。

(3)制件脱模:在螺杆进行加料予塑时,模腔6中制品已开始冷却,当予热过程结束后再经过一定时间的冷却,成型制件在模腔内完全凝固,即可开启模具,顶出制件。闭合模具后再重复以上过程。

同柱塞式注射成型机比较,螺杆式注射成型机有以下各种优点:塑化量大,塑化和均化作用优良,注射量和生产率大大提高,制件的定向作用及内应力减小;注射压力消耗少;加工温度比柱塞式注射成型机为低,可减少热分解;易于清洗和变更原料;可直接进行塑料染色及成型;可选用和改变不同类型螺杆以适应不同塑料的加工,如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯等无定形塑料须用渐变压缩型螺杆,而加工聚酰胺等结晶型塑料则常用突变压缩型螺杆。

事物总是“一分为二”的,螺杆式注射机结构比柱塞式复杂,所以一般小型的,加工流动性大的塑料时仍采用柱塞式结构,当然注射量大的则普遍采用螺杆式结构。

2. 注射成型机容量

注射成型机的容量(或规格)已经统一。是以注射成型机一次所能注射出的聚苯乙烯最大重量(克或公斤)为该机的容量。这是因为历来聚苯乙烯用此法最多,特别是其比重为1.06近于1可作相对标准。压制其它塑料时可按比重换算得知其最大注射量。例如我们若用国产XS—ZY—60型卧式柱塞式注射成型机加工尼龙时,其最大注射量应为:

$$W_{PA} = 60 \text{克} \times \frac{\text{尼龙比重}}{\text{聚苯乙烯比重}}$$

考虑到在成型时,注射量的大小是通过改变柱塞(或螺杆)的行程来控制的,即实际操作中控制进入模腔的物料体积,故也可用一次注射塑料的最大体积数(立方厘米)来表示注射量更为方便。如国产XS—ZY—125型单螺杆注射成型机其注射量为125立方厘米。按注射体积(柱塞行程乘以料筒截面积)及塑料比重,即可算出其最大注射重量。

(二)注射成型的工艺过程

热塑性塑料注射成型工艺过程应包括成型前的准备工作;在注射成型机上加工成型和制品的后处理及质量检验等一整套内容,每个方面都直接影响着制品的质量。

1. 成型前的准备工作

这一方面的工作内容很多,如物料加工性能的检验,其中包括塑料流动性及水分含量等的测定;原料加工前的染色和造粒;粒料的予热和干燥金属镶嵌件的予热,模具和料筒的清洗等。这些工作对于选择合适的工艺条件和确保制品质量都是十分重要的。例如一些粒料往往总含有不同程度的水分、溶剂或其它易挥发的低分子物,若不去除就会造成制品有气孔甚至局部水解等毛病,造成加工失败或得不到合格产品。因此在加工前必须进行干燥处理和测

定含水量,如在高温下对水敏感的聚碳酸酯的水分含量要求在0.2%以下,甚至0.03—0.05%,所以加工前常采用真空干燥箱严格干燥。又如具有金属嵌件的制品,必须选择膨胀系数较大的金属及采取金属嵌件予热和保证嵌件周围有较厚的塑料壁等来减少由于不同收缩率带来的内应力。

2. 在注射成型机上加工制品的过程

这一过程概括地说包括粒料塑化及塑料熔体模塑两个方面。

(1) 粒料塑化

在这一过程中要使塑料熔体在进入模腔之前达到规定的加工温度,而塑化料各处的温度都应均匀一致,过程中热分解产物含的量应达到最小值,这一过程中塑化料流动性的好坏及温度的均一性,是影响下一步熔体模塑的进行和制品质量的重要因素,而注射机中塑化部分的结构及塑化工艺的选择都是满足上述要求的关键,实践表明螺杆式注射机比柱塞机要优越得多。

(2) 塑料熔体模塑

这一过程可分为充模、压实、倒流及冷却四个阶段,过程中温度及压力对制品性能及质量的好坏影响很大。在最常见的情况下,模腔中压力随时间进展而变化的情况如下图所示:

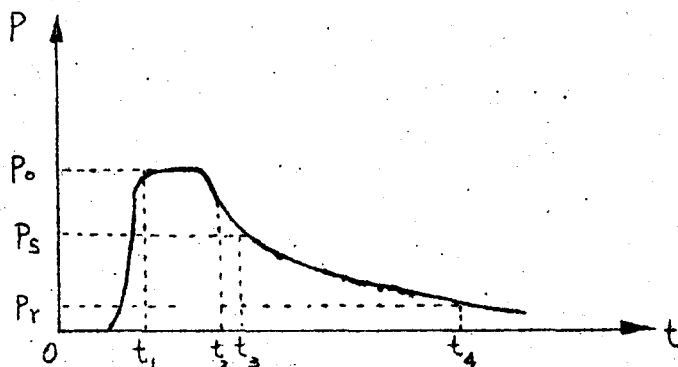


图 17-3 模塑周期的压力—时间变化曲线

① 充模阶段: 当时间为零时, 柱塞或螺杆快速前移将塑料熔体注入模腔, 充模阶段便开始。则到时间 t_1 时, 模腔全部充满, 此时充模阶段便结束。在模腔未充满时, 腔内压力很小, 当到 t_1 模腔充满时, 压力便达到最大值 P_0 。当高速注射时, 由于料流在过程中摩擦热的生成, 使塑料进一步提高了温度, 所以相应于压力达到最大值的时间 t_1 , 也是塑料熔体的温度达到最大值的时候。但当通常的慢速注射时, 塑料熔体一进入温度低的模具, 其温度便会迅速下降, 所以熔体达到最高温度的时刻是在刚刚离开喷嘴的时候。

② 压实阶段: 当柱塞或螺杆在时间 t_1 结束快速前移时, 并不立即退回, 还要继续对模腔内熔体施加压力。由于从 t_1 开始, 充满模腔的塑料熔体逐渐冷却、收缩、密度增大(亦称增密期), 此时柱塞或螺杆缓慢前移, 继续将塑料熔体从料筒压入模腔补充熔体的收缩(亦称补充期)此时腔内压力保持恒定。压实阶段一直持续到柱塞或螺杆开始后退的时刻 t_2 。

③ 倒流阶段: 这一阶段从 t_2 开始, 由于柱塞或螺杆后退, 此时模腔内压力大于流道

内压力,一定量塑料熔体能倒流入流道,直到浇口凝固即 t_3 时结束。因为熔体的倒流使腔内的压力迅速下降,时间 t_3 时的压力为 P_s 即浇口压力(封口压力)。制品的平均收缩率与浇口凝固时的压力和温度有关。

④ 冷却阶段:这一阶段从浇口凝固时刻 t_3 开始,到制品从模腔中顶出的时刻 t_4 结束。这一阶段除制品的个别部分仍可进行熔体内流外,补料及倒流都已不再进行。温度的迅速下降导致腔内压力的急剧下降,但启模时腔内仍可能有一定残余压力 P_r 。

应该指出的是在模塑过程中,模腔内不同部分的温度及压力是不相同的,上述情况适用于模腔内温度、压力具有平均值的变化情况。

3. 制品的后处理

后处理工序包括:切除毛边和浇口、机械加工、质量(外观、尺寸、内应力等)的检验、抛光、表面镀金属、胶接装配、热处理和调湿处理等。在这些工序中热处理对大多数产品都是必要的,也是改善产品质量的有效措施之一,下面作一简要介绍。

塑料制品热处理的目的在于减少或消除制品内部的内应力。内应力的产生原因是多方面的,如在注射成型时由于粒料在料筒内塑化不均匀;塑料熔体在模腔内冷却速度的不均一造成的收缩不一;制品中金属嵌件的加入;机械加工的不当等等都可使制品不可避免地产生和保存一些内应力。有些大分子链刚性较大,玻璃化温度较高、蠕变性能较小的塑料如聚苯乙烯、聚碳酸酯、PPO、聚砒等的内应力则难于自行消除。内应力的存在往往是制品在使用中产生开裂及变形的主要原因。

热处理的操作比较简单,将制品放入烘箱或加热介质(如矿物油、甘油、液体石蜡等)中,加热到一定温度并恒温一段时间,然后让制品随烘箱或介质一起缓慢冷却。热处理温度一般以高于制品实际使用温度 $10-20^\circ\text{C}$ 或低于塑料热变形温度 $10-20^\circ\text{C}$ 为宜。如聚碳酸酯($T_g 149^\circ\text{C}$)常在 $110-135^\circ\text{C}$ 内进行热处理。热处理时间随制品品种及厚度而异,分子链刚性愈大,制品壁愈厚,热处理时间应愈长。

制品中的内应力的大小,目前尚无完善的定量检验方法。定性的方法则有偏振光仪透视、温度骤变试验及溶剂浸渍试验等。生产上应用较多的是溶剂浸渍试验法。这是将制品浸入某种溶剂之中,视出现裂纹的时间长短,判断内应力的多少。聚苯乙烯及其共聚物常用煤油作溶剂;尼龙用正庚烷;聚碳酸酯、聚砒及聚苯醚等常用四氯化碳作溶剂。对于大部分塑料制品,若浸入溶剂后 $5-15$ 秒内出现裂纹表示内应力很大,若 $2-5$ 分钟后还未出现裂纹则表示内应力较小。

(三)注射成型工艺条件的选择

温度、压力及相应的各个作用时间是影响塑化及注射充模质量的最重要的工艺条件。而螺杆转速、加料量及剩料等又是影响温度及压力变化的一些重要工艺因素。

1. 温度

在塑化过程中要控制好料筒温度及喷嘴温度,而在成型时则须控制好模具温度。

(1)料筒及喷嘴温度

料筒温度的选择原则可以简单说是既要保证塑料很好塑化能顺利进行注射,又要注意防止塑料热裂解的发生。因为不同塑料具有不同的流动温度 T_f (结晶类塑料则有不同熔点 T_m) 及分解温度 T_d , 因此最合适的加工时的料筒温度应在 $T_f(T_m)-T_d$ 之间,太低不能

充分塑化和注射，太高则易引起热裂解。

料筒温度的选择除了考虑 T_f (T_m)、 T_d 等因素外，还要考虑塑料在加热料筒中的停留时间。我们知道化学反应速度是与温度、压力及作用时间等因素有关的，有时料筒温度虽低于 T_d ，但由于长时间在加热料筒中停留仍可能有热裂解现象发生，因此在停留时间较长的情况下，料筒温度必须有所降低，对于像聚甲醛、聚三氟氯乙烯等热敏性塑料的加工，这点尤须注意。

同一种塑料由于来源、牌号、规格不同，其平均分子量及分子量分布亦有差别，由于平均分子量较大、分子量分布较窄的塑料熔融粘度较分子量为小、分子量分布较宽的塑料熔融粘度为高，因此在加工时前者的料筒温度应比后者为高。

料筒温度的选择也与注射成型机的类型有关。由于柱塞式注射成型机中，塑料熔体的粘度较大（一般在 $10^6 - 10^7$ 厘泊左右），其流动又呈滞流形式，所以须较高的料筒温度。而在螺杆式注射成型机中由于塑料受螺杆的不断搅动混合，料层较薄，热传递较好和螺杆前进因剪切作用不断产生摩擦热，所以料筒温度可以低些。

最后应该指出的是制品及模具的结构的特点也是料筒温度选择时的考虑因素。对于厚壁制件，由于塑料流动充模较方便，在模具中冷却时间较长，因而其注射料在料筒中停留时间亦长，必须使料筒温度选择低些。而薄壁制件，由于模腔是狭长孔穴，塑料注入阻力大，易于冷却，所以必须使料筒温度选择高些，保证有较好的流动性。

料筒温度一般采用分段加热，后段即近料斗一侧温度较低，前段即近喷嘴一侧温度较高。一般以电热圈加热，现在也有采用电感应加热的，后者方法较好。

喷嘴温度的选择，一般要比料筒中最高温度略低，这样才能防止塑料流涎，并考虑到料流快速通过喷嘴时产生的摩擦热。但温度太低也不好，容易引起料流冷凝堵塞喷嘴孔或在模腔内流入部分冷凝料。

(2) 模具温度

涉及模具温度选择的因素，主要的有塑料的品种、制品的尺寸与结构、制品的性能要求以及料流温度、注射速度及压力、循环周期等有关的工艺条件等。

塑料料流在模具中进行的是冷却降温过程，为了保证脱模时的变形，塑料应由粘流态冷却到玻璃态，因此模具温度必须低于高聚物的玻璃化温度。

无定形结构的塑料在熔融状态进入模腔之后，只随时间延长而降温冷凝，没有相的转变，因此在保证顺利充模的前提下，一般采用较低模温，缩短冷却时间，提高劳动生产率。如聚苯乙烯、醋酸纤维等熔融粘度中等或较低的无定形塑料，多采用低温模具。而聚碳酸酯、聚苯醚等熔融粘度较高的塑料，则常采用较高的模温（如聚碳酸酯 $100 - 120^\circ\text{C}$ ，聚苯醚 $110 - 150^\circ\text{C}$ ），这不仅是考虑到满足这些粘度随温度改变而有较大变化的高粘度塑料充模的要求，而且是使制品内外冷却速度尽可能均匀一致，防止由于内外温差不一而造成的内应力、空凹及裂纹等缺陷的一个重要措施。

结晶类塑料在注射入模腔后，随着温度下降，还发生相的转变。因此模温的高低，更直接影响制品的性能。模温高时，冷却缓慢，为充分结晶创造了条件，因而制品结晶度高，收缩量大，使制品具有硬度大，刚性好、耐磨性高，抗拉强度好的性质。而当模温低时，则冷却较快，所得结晶度小，使制品具有柔软，韧性好，曲挠性好，延伸率高等性质。