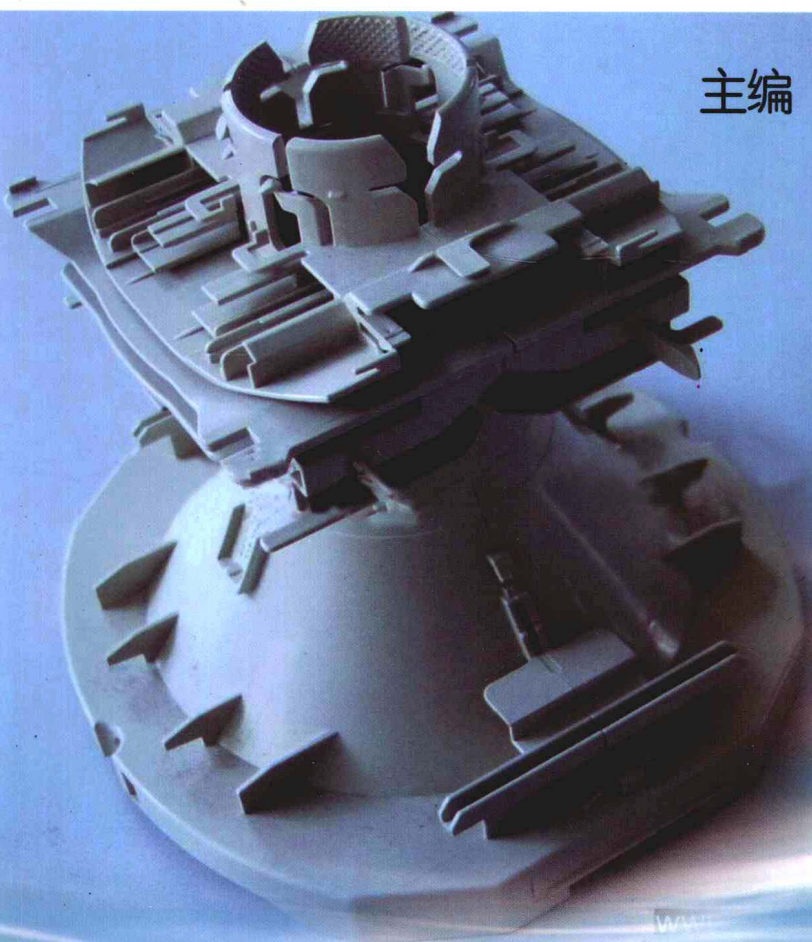


21 世纪高校规划教材

塑料模具设计

主编 王翠芳 万曼华



江西高校出版社

图书在版编目(CIP)数据

塑料模具设计/王翠芳,万曼华主编. —南昌:江西高校出版社, 2009.1

ISBN 978 - 7 - 81132 - 478 - 5

I. 塑... II. ①王... ②万... III. 塑料模具 - 设计 IV. TQ320.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 211417 号

出版发行	江西高校出版社
社 址	江西省南昌市洪都北大道 96 号
邮 政 编 码	330046
总编室电话	(0791)8504319
销 售 电 话	(0791)8511423
网 址	www.juacp.com
印 刷	南昌市光华印刷有限责任公司
照 排	江西太元科技有限公司照排部
经 销	各地新华书店
开 本	787mm × 1092mm 1/16
印 张	19.75
字 数	480 千字
版 次	2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷
印 数	1 ~ 3000 册
书 号	ISBN 978 - 7 - 81132 - 478 - 5
定 价	32.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

近年来,模具工业得到了飞速的发展,与模具工业的发展速度相适应,对模具技术人才的要求及培养速度也在大幅度提高。为立足于不断发展的教学的实践需求,我们特别组织了有实践经验和教学一线的教师,在总结多年教学经验和生产实践经验的基础上,参照高职高专模具设计与制造专业的教学大纲编写了这本教材,书中内容丰富、详实,强调实用,重视新技术,整体布局与取材上力求理论与实践的紧密结合,着重于技术运用能力的培养。

本书共九章,主要内容有:塑料化工的基础知识;重点内容是系统详细地介绍了塑料注射成型、压缩成型、挤出成型、气动成型等模塑工艺方法,以及相应的成型设备、成型工艺过程、工艺设计和模具设计的相关内容;阐明了在生产实践中可能遇到的问题及其解决办法;介绍了模具 CAD/CAM/CAE 方面的知识;还提供了大量工程应用中常用的技术资料。本书适合于高等专科学校、高等职业学校、成人高等学校使用,也可供从事塑料成型技术和塑料模具设计的工程技术人员参考。

本书由江西旅游商贸职业学院王翠芳、九江职业技术学院万曼华担任主编,江西旅游商贸学院陈勇、江西应用职业技术学院赵薇任副主编。江西电力职业技术学院的黄文华,江西农业工程职业技术学院的周先保参与了本书的编写,最后由王翠芳负责全书的统稿及修改。

在本书的编写过程中,我们得到了其他同仁的大力支持和帮助,并参阅了大量专家学者的相关文献,在此向他们表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中难免有不当和疏漏之处,恳请广大教师和读者批评指正。

目录

绪论	1
第一节 塑料工业的发展	1
第二节 塑料模具工业发展趋势	2
第三节 塑料模具的分类	3
第四节 本课程的性质、任务及要求	4
第一章 塑料	5
第一节 高分子聚合物的分子结构与特性	5
一、高分子聚合物的分子结构	5
二、高分子聚合物的热力学性能	6
三、高分子聚合物的物理化学变化	8
第二节 流体流变学基础	13
第三节 塑料的成分及特性	18
一、塑料的成分	18
二、塑料的特性及用途	19
三、成型用物料及其制取方法	20
第四节 塑料的分类	22
一、根据塑料中树脂的分子结构和热性能分类	22
二、根据塑料性能及用途分类	23
第五节 塑料的工艺性能	23
一、热塑性塑料的工艺性能	23
二、热固性塑料的工艺性能	26
第六节 常用塑料的性能及应用	27
一、常用热塑性塑料	27
二、常用热固性塑料	32
第七节 塑料的改性	33
第二章 常用塑料成型工艺	35
第一节 常用塑料模塑成型工艺方法	35
一、注射成型	35
二、压缩成型	36
三、挤出成型	36
四、气动成型	37
五、其他成型工艺方法简介	42
第二节 塑料制品工艺性	46
一、尺寸及精度	46

二、表面粗糙度	48
三、形状	49
四、脱模斜度	49
五、壁厚	51
六、加强肋及其他防变形结构	52
七、支承面	53
八、圆角	53
九、孔的设计	54
十、螺纹设计	56
十一、齿轮设计	58
十二、嵌件设计	58
十三、符号、文字及标志	61
第三章 注射成型工艺及注射模具设计	62
第一节 注射成型设备	62
一、注射机的结构及组成	62
二、注射机的分类	63
第二节 注射成型工艺过程	63
一、成型前的准备过程	64
二、注射成型过程	65
三、制件后处理	65
四、注射成型工艺参数的选择及控制	66
第三节 注射模具的基本结构及分类	68
一、单分型面注射模	69
二、双分型面注射模	70
三、斜导柱侧向分型与抽芯注射模	72
四、斜滑块侧向分型与抽芯注射模	73
五、带有活动镶件的注射模	74
六、角式注射机用注射模	75
第四节 注射模具与注射机有关工艺参数的校核	75
第五节 分型面的选择	81
一、型腔数目的确定与型腔的分布	81
二、分型面的选择	83
第六节 浇注系统设计	85
一、普通浇注系统的组成及设计原则	86
二、主流道设计	86
三、分流道设计	87
四、浇口的设计	89
五、冷料穴和拉料杆的设计	96
六、排气系统的设计	97

第七节 成型零件设计	99
一、成型零部件的结构设计	99
二、成型零部件工作尺寸的计算	105
三、成型零部件的强度与刚度校核	112
第八节 推出机构设计	116
一、推出机构的结构组成与分类	116
二、推出力的计算	117
三、一次推出机构	118
四、推出机构的导向与复位	122
五、二次推出机构	124
六、定、动模双向顺序推出机构	128
七、浇注系统凝料的推出机构	129
八、带螺纹塑件的脱模	131
第九节 侧向分型与抽芯机构设计	133
一、侧向分型与抽芯机构的分类	134
二、机动侧向分型与抽芯机构	134
三、手动侧向分型与抽芯机构	155
四、液压或气动侧向分型与抽芯机构	156
第十节 模架零部件的设计及选用	157
一、塑料注射模标准化及标准模架	157
二、支承零部件设计	161
三、合模导向机构的设计	163
第十一节 模具温度调节系统设计	167
一、模具温度与塑件成型温度的关系	167
二、冷却回路的尺寸确定与布置	168
三、常见冷却系统的结构	171
四、模具的加热系统	173
第十二节 特殊用途注射模简介	174
一、无流道凝料模具	174
二、热固性塑料注射成型模具	180
三、精密注射成型与模具	186
第四章 压缩成型工艺及压缩模具设计	192
第一节 压缩成型设备	192
一、压力机的分类	192
二、压力机的主要技术参数	193
三、液压机技术参数的校核	193
第二节 压缩成型工艺过程	196
一、成型前的准备	196
二、压缩成型过程	196

三、制件后处理	198
四、压缩成型工艺参数的选择	198
第三节 压缩模具的基本结构及分类	200
一、压缩模结构	200
二、压缩模分类	201
三、压缩模结构的选用	204
第四节 压缩模具设计要点	204
一、塑件在模具内加压方向的选择	204
二、凸、凹模的配合形式	206
三、压缩模脱模机构设计	214
第五节 压注模	219
一、压注成型原理及成型工艺	219
二、压注模及其分类	220
三、压注模的典型结构	221
第五章 挤出成型原理及模具设计	224
第一节 挤出成型设备	224
一、挤出机的结构及工作原理	224
二、挤出机的主要技术参数	227
三、挤出成型辅机	231
第二节 挤出成型工艺过程	231
一、挤出成型原理及特点	231
二、挤出成型工艺	232
三、挤出成型的工艺参数	232
第三节 挤出成型模具的结构	234
一、挤出成型机头的结构	234
二、挤出成型机头的设计原则	235
第四节 棒材类挤出成型机头	236
第五节 管材类挤出成型机头	237
一、常用结构	237
二、电线电缆挤出机头	239
第六节 吹塑薄膜机头	240
第七节 板材、片材挤出机头	243
一、鱼尾式机头	244
二、支管式机头	244
三、螺杆式机头	245
第八节 异形材挤出机头	246
第六章 气动成型工艺及模具设计	249
第一节 中空吹塑成型	249
一、中空吹塑成型工艺的分类及特点	249

二、中空吹塑模具设计	252
第二节 真空吸塑成型	253
一、真空吸塑成型工艺的分类及特点	254
二、真空吸塑成型模具设计	255
第三节 压缩空气成型	256
一、压缩空气成型工艺的分类及特点	257
二、压缩空气成型模具设计	257
第七章 塑料模具寿命与模具材料	260
第一节 塑料模具失效形式	260
一、塑料模具失效形式	260
二、影响塑料模具寿命的因素及提高寿命的方法	261
第二节 塑料模具材料的选用	262
一、塑料模具成型零件材料的选用	262
二、塑料模具结构零件材料的选用	263
第八章 塑料模具设计实例	266
第一节 注射模设计须考虑的问题	266
第二节 设计程序	266
第三节 设计举例与分析	267
一、产品工艺性分析	267
二、初选注射成型机的型号和规格	268
三、确定模具基本结构	268
四、模具结构设计	269
五、绘制模具装配草图	272
六、校核计算	273
七、根据校核计算结构修改完善模具装配图	273
八、拆画零件图	274
第九章 塑料模具计算机辅助设计简介	277
第一节 塑料模具计算机辅助设计、制造简介	277
一、塑料模具 CAD/CAE/CAM 的意义	277
二、塑料模具 CAD/CAM 的发展概况	277
第二节 Pro/ENGINEER 模具设计简介	279
一、模具设计工艺流程	279
二、模具设计中的主要环节	281
第三节 应用实例	281
一、塑件三维造型	282
二、模具成型零件的设计与加工	282
附 录	286
附录 1 塑料及树脂缩写代号	286
附录 2 常用热塑性塑料的主要技术指标	288

附录 3 常用热固性塑料的主要技术指标	291
附录 4 常用热塑性塑料注射成型的工艺参数	294
附录 5 注射成型制品的缺陷及原因分析	297
附录 6 常用热固性塑料的模塑成型工艺参数	299
附录 7 压缩成型制品的缺陷及产生的原因分析和解决措施	300
附录 8 挤出管材的缺陷及产生的原因分析和解决措施	301
附录 9 吹塑薄膜的缺陷及产生的原因分析和解决措施	302
附录 10 塑料零件注射成型工艺卡	303
附录 11 塑料零件压缩成型工艺卡	304
参考文献	305

绪 论

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。在三大高分子材料中,塑料是用量最大的一类材料,目前世界高分子材料的年产量中,塑料约 1.5 亿吨,合成纤维约 0.3 亿吨,合成橡胶约 0.1 亿吨。

塑料是 20 世纪发展起来的新型材料,由于应用广泛,已替代部分金属、木材、皮革及硅酸盐等自然材料,成为现代工业和生活中不可缺少的一种人造化学材料。塑料因其材料本身性能优越,加工方便,而被广泛应用于机械工业(特别是汽车、摩托车工业)、电子工业(特别是家电工业)、航空工业、医疗器械、化工机械、包装工业、日常用品工业等领域,并日益显示出其巨大的优越性和发展潜力。

塑料工业发展历史短但发展速度惊人的新兴工业之一,同时又是一个伴随着石油工业的发展而迅速发展的领域。

第一节 塑料工业的发展

相对机械工业而言,塑料工业是一门新兴工业。

在近百年的发展历程中,世界塑料工业的发展大致分为以下几个阶段。

1. 初创阶段

20 世纪 20 年代以前,主要是发展和利用热固性塑料。1868 年硝酸纤维素产生,1877 年人工合成酚醛树脂,1920 年氨基塑料产生。原料的发展经历了天然树脂—改性天然树脂—人工合成树脂完整过程。酚醛塑料和氨基塑料在当时的电器和仪器制造业上得到广泛应用,不过,这一阶段的工业化特征仅是间歇法、小批量生产。

2. 发展阶段

20 世纪 20 年代至 50 年代初,逐步发展热塑性塑料。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,为塑料工业的进一步发展开辟了道路。

3. 飞跃发展阶段

20 世纪 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。高密度聚乙烯和聚丙烯相继工业化生产。工程塑料也因聚碳酸酯、聚甲醛和聚酰亚胺等的相继出现且工业化生产,使得塑料向耐高温的结构件领域发展。增强及复合材料的出现进一步使塑料步入高强度、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

20 世纪 70 年代以来,由于石油危机,原材料价格猛涨,塑料的增长速度平稳。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性能、提高产品质量、扩大应用领域,生产技术也更加日趋合理。塑料工业向着生产工艺自动化、连续化

和产品系列化以及不断开拓功能性塑料的新领域发展。

相对世界塑料工业发展而言,我国的塑料工业则起步较晚,新中国成立之前基本是一个空白点,仅能生产少量酚醛和氨基塑料制品,而且原料主要依靠进口。新中国成立之后,我国塑料工业从无到有,从小到大,特别是改革开放政策的实施使得我国塑料工业的发展突飞猛进,塑料原料的生产也大为改观,尤其是1988年以来,我国大庆、齐鲁、扬子三套30万吨乙烯工程引进装置的陆续投产,使得聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等热塑性塑料大幅度增加。据最新资料统计,目前塑料产量我国位居世界第五,塑料制品产品位居世界第二。

第二节 塑料模具工业发展趋势

随着工业产量应用范围的不断扩大,对塑料制件在数量、质量、精度等方面均提出了越来越高的要求,并促使塑料成型技术不断向前发展。目前,塑料成型技术的发展趋势主要归纳为以下几个方面。

1. 模具零件标准化和专业化

标准化和专业化是缩短模具设计制造周期,降低模具成本行之有效的途径,同时也可计算机辅助设计与制造创造有利条件。各工业化国家对模具标准化和专业化生产均十分重视,美国和日本模具标准化程度已达80%,而我国40%,模具专业化生产程度美国和日本分别达90%和70%,而我国为30%。可见,我国模具标准件水平和模具标准化程度仍较低,在一定程度上制约着我国模具工业的发展,为提高模具质量和降低模具制造成本,模具标准件的应用要大力推广。为此,首先要制定统一的国家标准,并严格按标准生产;其次要逐步形成规模生产,提高商品化程度、提高标准件质量、降低成本;再次是要进一步增加标准件的规格品种。

2. CAD/CAM/CAE在模具设计制造中的应用

塑料流变学、几何造型技术、数控加工以及计算机技术突飞猛进,为塑料模具CAD/CAE/CAM系统的开发创造了条件。目前国内外广泛进行塑料模具CAD/CAE/CAM的技术研究开发工作,陆续推出Pro/E、UG等相关软件系统并在生产中获得应用,从注射产品开发、模具设计到数控加工数据的生成,并预测成型工艺及模具结构等有关参数的正确性。例如采用熔体流动模拟软件Moldflow来分析塑料熔体在模具型腔内的流动过程,以此改进浇注系统乃至模具的设计,提高一次试模的成功率。采用应力分析软件可以预测塑件出模后的变形或翘曲程度等,目前CAD/CAM技术已发展成为一项比较成熟的共性技术,基于网络的CAD/CAE/CAM一体化系统结构初见端倪,其将解决传统混合型CAD/CAM系统无法满足实际生产过程分工协作要求的问题;CAD/CAM软件的智能化程度逐步提高;塑料制件及模具的三维设计与成型过程的三维分析将在我国塑料模具工业中发挥越来越重要的作用。此外,采用三坐标测量仪实现逆向工程也是塑料模具CAD/CAM的关键技术之一。

3. 成型理论研究

深入研究掌握塑料成型理论和工艺,加深对塑料成型过程中所发生的物理、化学变化及力学行为、流动规律的认识,借以改进生产技术、方法和设备,推动模具设计由经验设计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。到目前为止,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,今后的工作是进一步加强对塑料熔体在三维模腔中流动行为的研究。

4. 改革创新成型工艺

为适应新型塑料制件的要求及提高塑件质量和生产率需要,新的塑料成型工艺不断涌现,如多种塑料共注射成型、多种工艺复合模塑成型、无流道注射成型、低发泡注射成型、反应注射成型和气辅、水辅注射成型等。例如,采用热流道技术的模具可提高制件的生产率和质量,并能大幅度节省塑料制件的原材料和节约能源,广泛应用这项技术是塑料模具的一大变革;另外气体辅助注射成型可在保证产品质量的前提下,大幅度降低成本,目前在汽车和家电行业中正逐步推广使用,气体辅助注射成型比传统的普通注射成型工艺有更多的工艺参数需要确定和控制,而且常用于较复杂的大型制品,模具设计和控制的难度较大,因此,开发气体辅助成型流动分析软件,显得十分重要;再就是为了确保塑料件精度,继续研究开发高压注射成型工艺与模具也非常重要。

5. 发展模具新结构、新材料和新工艺

重点开发精密、复杂、大型、微型、高效、高光、长寿命模具,以满足塑料制件精密化、微型化和大型化的要求,发展多腔、多层、多工位模具,发展多功能模具、组合模具。应用优质材料和先进的表面处理技术对于提高模具寿命和质量显得十分必要。开发快速经济模具,以适应多品种、少批量的生产方式。革新模具加工技术,提高模具制造精度,缩短制造周期,在模具型腔加工中广泛应用高精度、高效率、自动化机床,如仿形、数控、电加工、微机控制机床以及坐标镗、坐标磨等精密加工设备。此外,精密铸造、冷挤压、超塑成型、电铸等工艺的采用,已使型腔加工工艺获得了重大进展。

第三节 塑料模具的分类

塑料模具的分类方法很多,按照塑料制件的成型方法不同可以分为以下几类。

(1)注射模 注射模又称为注塑模。塑料注射成型是在金属压铸成型原理的基础上发展起来的。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,然后在模具型腔中,经过一定的保压,塑料在模内冷却、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的成型。近年来,热固性塑料的注射成型也在逐渐增加。注射成型能成型形状复杂的制件及具有生产效率高等特点,在塑料制件的生产中占有很大的比重。据统计,注射模的产量占世界塑料成型模具产量的一半以上。

(2)压缩模 压缩模又称压塑模。压缩成型是塑件成型方法中较早采用的一种方法。将预热过的塑料原料直接放在经过加热的模具型腔(加料室)内,凸模向下运动,在热和压力的作用下,塑料呈熔解状态并充满型腔,然后再固化成型。压缩模多用于热固性塑料制件的成型,但该方法成型周期较长、生产效率低。

(3)压注模 压注模又称传递模。压注模的加料室与型腔是通过浇注系统连接起来的,通过压柱或柱塞将加料室内受热塑化熔融的热固性塑料经浇注系统压入被加热的闭合型腔,最后固化定型。压注模主要用于热固性塑料制件的成型。

(4)挤出模 挤出模常称为挤出机头。挤出成型是利用挤出机料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物料从料筒中挤出,通过特定截面形状的机头口模成型并借助于牵引装置将挤出的塑料制件均匀拉出,同时冷却定型,获得截面形状一致的连续型材。

(5)气动成型模 气动成型模是指利用气体作为动力成型塑料制件的模具。气动成型模包括中空吹塑成型模、真空成型模与压缩空气成型模等。中空吹塑成型是将挤出机挤出或注射机注射出的处于半熔融状的型坯置于闭合的模腔内,然后向其内部通入压缩空气,使其胀大并紧贴于模具型腔表壁,经冷却定型后就成了具有一定形状和尺寸精度的中空塑料容器;真空成型是将加热过的塑料片材放在模具型腔的表面,然后在两者之间形成的封闭空腔内抽真空,在大气压力的作用下发生塑性变形的片材紧贴在模具型腔表面而成为塑件的成型方法。另外,在成型个别深度大、形状复杂塑件的情况下,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都是使用已成型的塑料片材再进行塑料制件的生产,因此是属于塑料制件的二次成型。

除了上述介绍的几类常用的塑料成型模具外,还有泡沫塑料成型模、浇铸成型模、滚塑(包括搪塑)成型模、压延成型模以及聚四氟乙烯冷压成型模等。

第四节 本课程的性质、任务及要求

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,“塑料模具设计”被列为模具设计与制造、高分子材料成型等专业的主要课程之一。

本课程是模具专业的一门重要专业课,包括塑料成型与塑料成型模具设计两大内容。根据专业的特点,侧重于模具设计方面。通过本课程的学习,要求达到以下目的:

(1)了解聚合物的物理性能、流动性能、成型过程中的物理、化学变化以及塑料的组成、分类及其性能与选用。

(2)了解塑料成型基本原理和工艺特点,正确分析成型工艺对模具的要求,具有编制成型工艺卡能力。

(3)具有开发和设计中等复杂程度的塑料制作的能力。

(4)能掌握各种成型设备对各类模具的要求。掌握各类成型模具的结构特点及设计计算方法,能独立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,包括具有初步分析制品成型缺陷产生的原因和提出解决办法的能力。

(6)了解塑料模各零件对制模材料的要求,能合理地选用模具材料及热处理方法。

本课程又是一门实践性很强的课程,其主要内容是在生产实践中逐步总结和丰富起来的,因此,学习本课程除重视其中必要的成型工艺原理和模具设计原理外,应特别注重理论联系实际,并配合必要的现场教学、实验、实习、课程设计和毕业设计等教学环节。

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,还应注意了解塑料成型与模具的新工艺、新材料和新技术的发展动态,不断学习和掌握新知识,努力为振兴我国的塑料成型加工工业而作出应有的贡献。

第一章 塑 料

塑料的主要成分是树脂。树脂可分成天然树脂和合成树脂。松香、虫胶等属于天然树脂,其特点是无明显熔点,受热后逐渐软化,可溶解于溶剂而不溶于水等。用人工方法合成的树脂称合成树脂,人们所使用的塑料一般都以合成树脂为主要原料制成。树脂都属于高分子聚合物,简称高聚物或聚合物。聚合物的高分子含有很多原子数、相对分子质量很高,分子是很长的巨型分子,正因为这样,才使得聚合物在热力学的性能、流变学的性质、成型过程的流动行为和物理化学变化等方面有着它自身的特点。

第一节 高分子聚合物的分子结构与特性

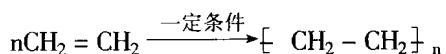
一、高分子聚合物的分子结构

1. 聚合物的分子结构

塑料是以高分子合成树脂为基本原料,加入一定量的添加剂组成,在一定的温度、压力下可塑制成具有一定结构形状,能在常温下保持其形状不变的材料。

合成树脂是由一种或几种简单化合物通过聚合反应生成的一种高分子化合物,也叫聚合物,这些简单的化合物也称为单体。

例如:若干个乙烯单体分子,在适当条件(100 MPa, 200℃)下,聚合形成高分子化合物(即聚合物)聚乙烯。其反应式如下:



上式中: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 是乙烯单体; $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ 是聚乙烯,将其展开得到 $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$, 其中 $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]$ 是结构单元,也叫链节; n 称为链节数或者聚合度,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”。

与低分子结构相比,聚合物的高分子结构有如下特点:

(1) 低分子所含原子数都很少,而一个高分子中含有几千个、几万个,甚至几百万个原子。

(2) 相对分子质量 低分子化合物如水的相对分子质量为 18, 石灰石的相对分子质量为 100, 酒精的相对分子质量为 46, 蔗糖的相对分子质量为 324, 这些低分子化合物的相对分子质量只有几十或几百。而高分子化合物的相对分子质量比低分子高得多,一般可自几万至几十万、几百万甚至上千万。例如尼龙分子的相对分子质量为二万三千左右,天然橡胶为四十万。

(3) 分子长度 低分子例如乙烯的长度约为 $0.0005\mu\text{m}$, 而高分子聚乙烯的长度为 $6.8\mu\text{m}$, 后者是前者的 13 600 倍。

如果聚合物的分子链呈不规则的线状(或者团状),则聚合物是一根根分子链组成的,称为线型聚合物,如图 1.1(a)所示。如果在大分子的链之间还有一些短链把它们连接起来,成

为立体结构,则称为体型聚合物,如图 1.1(c)所示。此外,还有一些聚合物的大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 1.1(b)所示,称为带有支链的线型聚合物。

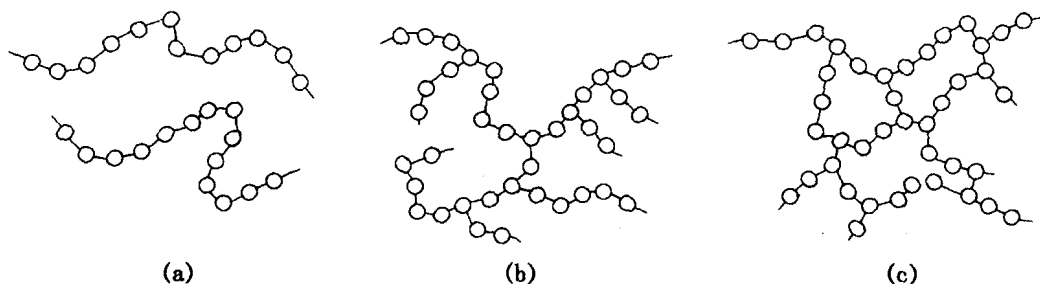


图 1.1 聚合物分子链结构示意图

2. 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引力也较大,容易聚集为液态或固体而不形成气态。固体聚合物的结构按照分子排列的几何特征,可分为结晶型和非结晶型(或无定型)两种。

结晶型聚合物由“晶区”(分子做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 1.2 所示。晶区所占的质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,有利于结晶;反之,则对结晶不利或不能形成结晶区。结晶只发生在线性聚合物和含交联不多的体型聚合物中。



图 1.2 结晶型聚合物结构示意图

1—晶区;2—非晶区

结晶对聚合物的性能有较大影响。由于结晶造成了分子紧密聚集状态,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有所提高,但与链运动有关的性能如弹性、伸长率和冲击强度等则有所降低。

对于非结晶聚合物的结构,过去一直认为其分子排列是杂乱无章的、相互穿插交缠的。但在电子显微镜下观察,发现无定型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,分子链难以做有序排列,所以绝大部分是无定型聚合物。

二、高分子聚合物的热力学性能

塑料的物理、力学性能与温度密切相关,温度变化时塑料的受力行为发生变化,呈现出不同的物理状态,表现出分阶段的力学性能特点。塑料在受热时的物理状态和力学性能对塑料的成形加工有着非常重要的意义。

1. 塑料的热力学性能

(1) 热塑性塑料在受热时的物理状态

热塑性塑料在受热时常存在的物理状态为玻璃态(结晶聚合物亦称结晶态)、高弹态和黏流态。图 1.3 所示为线型无定型聚合物和线型结晶型聚合物受恒定压力时变形程度与温度关系的曲线,也称热力学曲线。

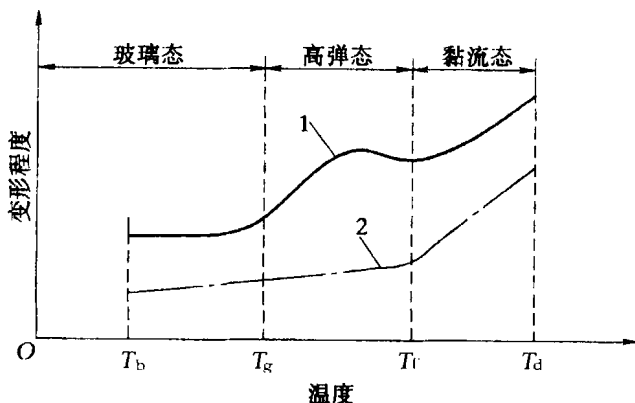


图 1.3 线型聚合物的热力学曲线

1 - 线型无定型聚合物; 2 - 线型结晶聚合物

① 玻璃态

塑料在温度 T_g 以下的状态是坚硬的固体,称之为处于玻璃态,它是大多数塑件的使用状态。处于此状态的塑料,在外力作用下分子链只能发生很小的弹性变形(服从胡克定律)。 T_g 称为玻璃化温度,是聚合物从玻璃态转变为高弹态(或高弹态转变为玻璃态)的临界温度,也是合理选择塑料的重要参数,是多数塑料使用温度的上限。聚合物在 T_g 以下还存在一个脆化温度 T_b ,聚合物在此温度下受力很容易断裂,所以 T_b 是塑料使用的下限温度。

② 高弹态

当塑料受热温度超过 T_g 时,由于聚合物的链段运动,塑料进入高弹态。处于这一状态的塑料类似橡胶状态的弹性体,仍具有可逆的形变性质。从图 1.3 曲线 1 可以看到,线型无定型聚合物有明显的高弹态;而从曲线 2 可看到,线型结晶聚合物无明显的高弹态。这是因为,完全结晶的聚合物无高弹态,或者说在高弹态温度下也不会有明显的弹性变形,但结晶型聚合物一般不可能完全结晶,都含有非结晶的部分,所以它们在高弹态温度阶段仍能产生一定程度的变形,只不过比较小而已。

③ 黏流态

当塑料受热温度超过 T_f ,由于分子链的整体运动,塑料开始有明显的流动,塑料开始进入黏流态变成黏流液体,通常也称之为熔体。塑料在这种状态下的变形不具可逆性质,一经成形和冷却后,其形状会永远保持下来。

T_f 称为黏流化温度,是聚合物从高弹态转变为黏流态(或黏流态转变为高弹态)的临界温度。当塑料继续加热至温度 T_d 时,聚合物开始分解变色。 T_d 称为热分解温度,是聚合物在高温下开始分解的临界温度。 T_f 是塑料成形加工重要的参考温度, $T_f \sim T_d$ 的范围越宽,塑料成形加工就越容易进行。

(2) 热固性塑料在受热时的物理状态

热固性塑料在受热时伴随着化学反应,它的物理状态变化与热塑性塑料明显不同。开始加热时,由于树脂是线型结构,和热塑性塑料相似,加热到一定温度时树脂分子链运动的结果使之很快由固态变成黏流态,这使它具有成形的性能。但这种流动状态存在的时间很短,很快由于化学反应的作用,分子结构变成网状,塑料硬化变成坚硬的固体。再加热分子运动仍不能恢复,化学反应继续进行,分子结构变成体型,塑料还是坚硬的固体。当温度升到一定值时,塑料开始分解。

2. 塑料的加工工艺性

塑料在受热时的物理状态决定了塑料的成形加工性能。

当温度高于 T_f 时,塑料由固体状的玻璃态转变为液体状的黏流态即熔体。从 T_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,这时塑料熔体形变特点是,在不太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塑性形变,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注射、挤出、吹塑和贴合等加工。

过高的温度将使塑料的黏度大大降低,不适当地增大流动性容易引起诸如注射成形中的溢料、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 T_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。

不同状态下热塑性塑料的物理性能与加工工艺性能见表 1-1。

表 1-1 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	黏流态
温度	T_g 以下	$T_g \sim T_f$	$T_f \sim T_d$
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
物理状态	坚硬的固态	高弹态固态,橡胶状	塑性状态或高黏滞状态
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、真空成形、冲压等,成形后会产生较大的内应力	可注射、挤出、压延、模压等,成形后应力小

三、高分子聚合物的物理化学变化

在成型加工过程中,聚合物会发生某些物理和化学变化。例如在某些条件下,聚合物能够结晶或改变结晶度,借外力作用产生分子取向,在某些情况下聚合物还能发生降解或交联反应。在成型过程中出现的这些物理和化学变化,能引起聚合物的力学、光学、热性能以及其他性质的变化。了解聚合物加工过程中产生的结晶、取向、降解和交联等现象的物理和化学变化的特点以及成型工艺条件对它们的影响,并根据产品性能和用途需要,对这些物理和化学变化进行控制,对聚合物的成型和应用都有很重要的实际意义。

(一) 物理变化

1. 结晶

聚合物的结构分成结晶型和无定形两种。结晶型聚合物其结晶程度可用结晶区在聚合物中所占的质量分数——结晶度来度量。