

国家“十五”重点图书
塑性成型技术丛书

现代塑料注射成型的 原理、方法与应用

李德群 主编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

计算机辅助设计(CAD)、计算机辅助工程(CAE)和计算机辅助制造(CAM)在塑料注射成型领域内的应用越来越广泛,现已成为该领域的关键技术。本书系统介绍了与 CAD/CAE 相关的塑料成型加工理论基础,概述了注射成型工艺及模具设计的要点。在此基础上分别讲述了注射模 CAD 和 CAE 的实现原理、相关技术和具体应用,还扼要地介绍了注射成型工艺的新发展,包括气体辅助成型、热流道成型和热固性塑料注射成型等。本书旨在帮助广大师生和模具工作者学习现代注射成型原理和方法,熟悉注射模 CAD/CAE 系统的开发原理和使用方法,以便更好地参与和指导塑料注射成型生产过程。

本书编排新颖,内容深入浅出,便于自学和应用,可作为大专院校本科生或研究生的教材参考书,也可供有关技术人员学习与参考。

前 言

塑料具有密度小、质量轻、比强度大、绝缘性好和价格低等一系列优点,在国民经济的各个领域得到了日益广泛的应用。塑料注射成型在塑料加工行业中占有十分重要的地位,是最有效的塑料加工方法之一。但传统的塑料注射成型主要是采用尝试法,经常是依据设计者有限的经验和比较简单的计算公式来制定成型工艺和设计模具。而在注射成型生产实际中,塑料熔体的流动性能千差万别,制品和模具的结构千变万化,工艺条件各不相同,仅依赖有限的经验和简单的公式难以对各种影响因素作综合的考虑和正确的处理。传统方法与塑料工业日新月异发展之间的差距,导致了注射成型中经常会出现反复试模和修模、生产周期长、费用高、产品质量难以保证等弊病。

解决上述问题的有效途径是将计算机辅助设计(CAD)、计算机辅助工程(CAE)和计算机辅助制造(CAM)技术应用于塑料注射成型领域,用现代塑料注射成型原理和方法来指导工艺方案的制定和模具结构的设计。由于塑料注射模CAD/CAE/CAM技术是多学科的交叉,涉及的知识面很广,加上该技术发展很快,难以及时地加以概括和总结,因此有关该领域的论著较少,读者较难获取这方面的技术资料。本书的作者长期从事塑料注射模CAD/CAE/CAM系统的研究并具有许多实际应用的经验。编著本书的目的,一方面是对多年研究成果的总结,另一方面旨在帮助广大模具工作者学习现代塑料注射成型原理和方法,了解注射模CAD/CAE系统的开发基础和过程,用以指导塑料注射成型生产过程。

本书由华中科技大学模具技术国家重点实验室和上海交通大学国家模具工程中心联合编著。华中科技大学李德群编写第1、2章,周华民编写第4章的第1、2、3节和第5章的第3节,文劲松编写第3章和第5章的第1、2节,上海交通大学郭志英编写第4章的第4、5节和第6章,全书由李德群主编。

鉴于作者水平有限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

李德群

2004年5月

目 录

第 1 章 塑料成型加工基础理论	1
1.1 塑料的工艺特性	1
1.1.1 塑料的组成和分类	1
1.1.2 塑料的收缩性	3
1.1.3 塑料的流动性	6
1.1.4 塑料的结晶性及其他工艺性能	7
1.2 塑料成型流变学基础	8
1.2.1 牛顿型流体	8
1.2.2 非牛顿型流体	10
1.2.3 影响流变性能的因素	13
1.2.4 流变学在模具浇注系统设计中的应用	23
1.3 塑料成型热学基础	25
1.3.1 热物理性能	25
1.3.2 塑料的几个特征温度	28
1.3.3 状态方程	31
1.3.4 注射成型冷却过程中的热量传递	33
1.4 塑料的力学特性	38
1.4.1 形变与应力的关系	38
1.4.2 应力与时间的关系	38
1.4.3 形变与时间的关系	39
1.4.4 形变与温度的关系	40
1.4.5 塑料的粘弹性模型	41
参考文献	44
第 2 章 塑料注射成型工艺及模具设计概述	45
2.1 塑料注射成型概述	45
2.1.1 塑料注射成型过程	45
2.1.2 塑料注射成型工艺的影响因素	47

2.2 塑料注射模具基本结构	50
2.2.1 注射模组成	50
2.2.2 注射模分类	52
2.2.3 注射模结构	53
2.3 塑料注射模浇注系统	57
2.3.1 浇注系统的组成与作用	57
2.3.2 浇注系统的设计原则	58
2.3.3 浇口位置的选择	59
2.4 塑料注射模冷却系统	64
2.4.1 冷却系统的设计原则	64
2.4.2 冷却回路	68
参考文献	73

第3章 注塑模 CAD 74

3.1 概述	74
3.1.1 CAD 技术在注塑模中的应用	74
3.1.2 注塑模 CAD 的发展现状	74
3.1.3 注塑模 CAD 相关技术	75
3.2 图形库及数据库技术在模具 CAD 中的应用	80
3.2.1 标准模架库的建立	80
3.2.2 标准模架的提取	86
3.2.3 图形库管理	86
3.3 典型结构设计 CAD	87
3.3.1 成型零件的设计过程	87
3.3.2 浇注系统的设计	93
3.3.3 成型杆及侧型芯设计	96
3.3.4 型芯型腔的生成	96
3.3.5 特征数据的定义与管理	96
3.4 基于知识的注塑模概念设计	98
3.4.1 注塑模具的概念设计	98
3.4.2 注塑制品信息模型定义	100
3.4.3 模具结构信息模型定义	103
3.4.4 注塑制品及模具结构设计知识的表达	105
3.4.5 系统结构及推理策略	107

3.4.6 基于实例的注塑模结构设计方法	108
3.5 注塑模的可制造性评价	112
3.5.1 模具制造费用评估模型	113
3.5.2 模具装配性评价	114
参考文献	117
第4章 塑料注射成型 CAE	118
4.1 注射成型 CAE 概述	118
4.1.1 注射成型 CAE 的概念	118
4.1.2 注射成型 CAE 的发展概况	118
4.1.3 注射成型 CAE 的发展趋势	119
4.2 充模流动过程模拟	121
4.2.1 充模过程的数学描述	121
4.2.2 充模流动的数值模拟	126
4.2.3 充模流动模拟技术新进展	131
4.3 保压过程模拟	135
4.3.1 保压模拟的重要性	135
4.3.2 保压过程的数学模型	136
4.3.3 塑料熔体的特性模型	137
4.3.4 保压模拟数值计算过程	138
4.4 冷却过程模拟	139
4.4.1 注射成型冷却过程温度场的数学描述	139
4.4.2 边界元法求解注射模温度场问题	141
4.4.3 温度场方程组的求解	146
4.5 内应力	148
4.5.1 内应力概述	148
4.5.2 塑料的热粘弹性力学性能	152
4.5.3 注射成型温度应力的理论研究	156
4.6 翘曲变形	159
4.6.1 翘曲变形的影响因素	159
4.6.2 线性翘曲变形数值模拟建模	160
4.6.3 几何非线性翘曲变形数值模拟建模	163
4.6.4 翘曲变形的数值求解	167
参考文献	174

第5章 注射模 CAD/CAE 的应用	175
5.1 注射模 CAD/CAE 应用概述	175
5.1.1 注射模 CAD/CAE 软件的构型	175
5.1.2 注射模 CAD/CAE 软件总体结构	179
5.1.3 系统设计流程	179
5.2 注射模 CAD 结构设计	181
5.2.1 产品造型	181
5.2.2 成型结构与浇注系统设计	181
5.2.3 标准模架设计	185
5.2.4 模具设计实例	188
5.3 注射成型 CAE 分析	190
5.3.1 软件的结构与功能	190
5.3.2 模拟软件输入数据的准备	191
5.3.3 分析结果的指导意义	192
5.3.4 应用实例	197
第6章 注射成型工艺的新发展	201
6.1 气体辅助注射成型	201
6.1.1 气体辅助注射成型工艺	202
6.1.2 气体辅助注射成型充填过程研究	218
6.2 热流道注射成型	225
6.2.1 热流道系统的组成	226
6.2.2 热流道注射成型要求	230
6.2.3 热流道注射成型常见的缺陷及故障	233
6.2.4 热流道系统的选择	235
6.2.5 双层热流道注射成型	236
6.3 热固性塑料的注射成型	237
6.3.1 热固性塑料注射成型工艺过程	238
6.3.2 热固性塑料注射成型特点	241
6.3.3 热固性塑料注射成型加工设备	242
6.3.4 热固性塑料注射成型工艺	245
6.3.5 热固性塑料注射成型优点与缺点	246
6.3.6 热固性塑料注射成型时常见的制品缺陷及解决方法	247

6.4 其他注射成型新技术	249
6.4.1 反应注射	249
6.4.2 滚塑注射成型	256
6.4.3 注射压缩成型	260
6.4.4 发泡注射	262
参考文献.....	266

第 1 章 塑料成型加工基础理论

1.1 塑料的工艺特性

1.1.1 塑料的组成和分类

塑料是一类以合成树脂为基本成分,加入一定量不同添加剂的混合物,在一定温度、压力和时间下能制成规定形状和尺寸且具有一定功能的塑料制品。

合成树脂是高分子聚合物,其分子由无数个单体单元构成,这些单体单元称之为链节。与低分子化合物不同,高分子聚合物的每个分子中可以包含数百、数千、数万乃至数十万个链节,因此高分子聚合物的相对分子质量可以是数万、数十万到数百万。这些链节相互连接构成很长的链状分子。热塑性塑料的链状分子在加热前和加热后只是互相缠绕并不以化学链相连接,通常称为线型聚合物。热固性塑料在加热开始时也具有链状结构,但在受热后这些链状分子通过交联反应逐渐结合成三维的网状结构,成为既不融化又不溶解的物质,通常称为体型聚合物。

聚合物大分子中所含链节数称为聚合度。同一种聚合物的各个大分子,聚合度会有很大差别,通常称为相对分子质量的多分散性。这是由于在生成聚合物时,受诸多复杂因素的影响,分子链的增长量是一个随机过程,各个大分子的链长会有较大差别。因此,聚合物的相对分子质量总是用平均值来表示。同一种聚合物的平均相对分子质量相同,但相对分子质量的多分散性也会有差别。平均相对分子质量及其多分散性对聚合物的许多性能,特别是对其力学性能有着重要影响。平均相对分子质量愈大,力学性能愈好;平均相对分子质量相同,相对分子质量多分散性愈小,力学性能愈好。

根据需要,在合成树脂中加入其他成分的助剂,作为塑性的配料,可以改善或调节塑料的性能。常用的助剂有填料、增强剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、抗氧化剂、光稳定剂、固化剂和阻燃剂等。并非所有塑料中都必须加入上述添加剂,而是根据塑料的预定用途和树脂的基本性能有选择性地加入某些助剂。以同一树脂为基础的塑料,所含助剂品种和数量不同,性能亦有很大差别,这就使得塑料的品种、品级出现了性能的多样化和应用的广泛性。

塑料的品种繁多,通常可按如下方法分类:

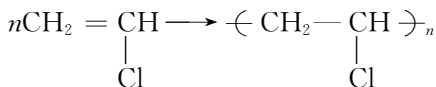
(1) 按受热时的行为分为热塑性和热固性

热塑性塑料加热时变软,冷却时变硬,其过程是可逆的,能够反复进行。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛、聚碳酸酯、聚酰胺(尼龙)、丙烯酸类、其他聚烯烃及其共聚物、聚砜、聚苯醚等都是热塑性塑料。热塑性塑料中聚合物的分子链都是线型或带支链结构,分子链之间无化学链产生,加热时软化流动和冷却变硬的过程都是物理变化。

热固性塑料第一次加热时可以软化流动,加热到一定温度时产生化学反应,交联固化而变硬,其过程是不可逆的,再次加热已不能再变软。热固性塑料的聚合物在固化前是线型或带支链的结构,固化后分子链之间形成化学链,成为三维的网状结构。酚醛、脲醛、三聚氰胺、环氧、不饱和聚酯和有机硅等塑料都是热固性塑料。

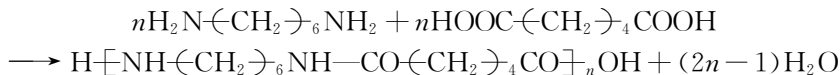
(2) 按反应类型分为加聚型和缩聚型

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应,单体加成而聚合起来的反应称之为加聚反应,例如由氯乙烯聚合成聚氯乙烯的反应:



由加聚反应生成的聚合物称为加聚物。反应过程中无低分子产物释出,其元素组成与单体相同,加聚物分子量是单体分子量与聚合度的乘积。聚烯烃、聚卤代烯烃、聚苯乙烯、聚甲醛和丙烯酸类等塑料都属于加聚物。加聚型塑料都是热塑性塑料。

若在反应过程中,除形成聚合物外,同时还有低分子副产物形成,则此种聚合反应称为缩聚反应,其产物亦称为缩聚物。由于有低分子副产物析出,所以缩聚物的元素组成与相应的单体不同。例如己二胺与己二酸之间的缩聚反应表示为:



反应中析出低分子水,生成主链中含有 n 个聚酰胺。聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜、酚醛、环氧和氨基塑料等都是缩聚型塑料。缩聚型塑料的部分品种是热固性塑料,另一部分品种是热塑性塑料。

(3) 按大分子排列状态分为无定形和结晶型

无定形塑料的聚合物大分子的排列是无序的。这种塑料由于聚合物分子链的结构特点或者是成型过程中工艺条件的限制,分子链不会产生有序的整齐堆砌形成结晶结构,而呈现无规则的随机排列。属于无定形的常用塑料如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯和 ABS 等。

结晶型塑料的聚合物大分子排列呈现出三维远程有序。从熔融状态冷却成为制品过程中,聚合物的分子链能够有序地紧密堆砌产生结晶结构。结晶型塑料不

像低分子晶体那样能产生100%的结晶度,一般结晶度在10%~60%左右,称之为半结晶。聚合物大分子链排列呈现出无定形相与结晶相共存的状态。成型条件对结晶度和晶态结构有明显影响。结晶结构只存在于热塑性塑料中。常用结晶型塑料如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙和聚甲醛等。

(4) 按性能和应用范围分为通用、工程和特种塑料

通用塑料是指生产量大、货源广、价格低、适于大量应用的塑料。通用塑料具有良好的成型工艺性,可采用多种成型工艺生产出各种不同用途的制品。聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和酚醛塑料被称为五大通用塑料。其他聚烯烃、乙烯基塑料及其共聚物与改性材料、丙烯酸塑料和氨基塑料等也都属于通用塑料。

工程塑料是指那些具有突出力学性能和耐热性、或优异耐化学试剂、耐溶剂性,或在变化的环境条件下可保持良好绝缘介电性能的塑料。工程塑料一般可以作为承载结构件,高温环境下的耐热性和承载件,高温条件、潮湿条件、大范围变频条件下的介电制品和绝缘用品。工程塑料的生产批量小,价格也较昂贵,用途范围相对狭窄,一般都是按某些特殊用途生产一定批量的材料。工程塑料主要品种有聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、ABS、PET、聚砜、氟塑料、超高分子量聚乙烯、环氧塑料和不饱和聚酯等。

特种塑料是指那些具有某种特殊功能,适于某种特殊用途的塑料,例如用于导电、压电、热电、导磁、感光、防辐射、光导纤维、液晶、高分子分离膜和专用于减振耐磨用途等塑料。

1.1.2 塑料的收缩性

塑料制品从模具中取出发生尺寸收缩的特性称为塑料的收缩性。因为塑料制品的收缩不仅与塑料本身的热胀冷缩性质有关,而且还与模具结构及成型工艺条件等因素有关,所以通常所指的塑料的收缩性实际上是指塑料制品的成型收缩性能。

塑料的收缩性可用塑料制品的收缩率表示。收缩率定义为:

$$S = \frac{L_m - L}{L_m} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中: S ——塑料的收缩率, %;

L_m ——模具型腔尺寸, mm;

L ——收缩后塑料制品的尺寸, mm。

由式(1-1)可得:

$$L_m = \frac{L}{(1-S)} = L(1 + S + S^2 + S^3 + \dots) \quad (1-2)$$

由于塑料的收缩率 S 一般为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 数量级,略去式(1-2)右边 S 的平方项和高次方项,有

$$L_m = L(1 + S) \quad (1-3)$$

式(1-3)即为由给定的塑料制品尺寸和收缩率计算模具型腔尺寸的基本关系式。

塑料的收缩率数据是以标准试样实测得到的。部分常用热塑性塑料的计算收缩率如表 1-1 所示。

表 1-1 部分常用热塑性塑料的计算机收缩率

成型物料		线膨胀系数 /($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	成型收缩率 /%	
塑料名称	填充物材料			
结晶型	聚乙烯(低密度)	—	10.0~20.0	1.5~5.0
	聚乙烯(中密度)	—	14.0~16.0	1.5~5.0
	聚乙烯(高密度)	—	11.0~13.0	2.0~5.0
	聚丙烯	—	5.8~10.0	1.0~5.0
	聚丙烯	玻璃纤维	2.9~5.2	0.4~0.8
	聚酰胺(6)	—	8.3	0.6~1.4
	聚缩醛	20%玻璃纤维	3.6~8.1	1.3~2.8
无定形	聚苯乙烯(通用)	—	6.0~8.0	0.2~0.6
	聚苯乙烯(抗冲击型)	—	3.4~21.0	0.2~0.6
	聚苯乙烯	20%~30%玻璃纤维	1.8~4.5	0.1~0.2
	ABS(抗冲击型)	—	9.5~13.0	0.3~0.8
	ABS	20%~40%玻璃纤维	2.9~3.6	0.1~0.2
	聚碳酸酯	—	6.6	0.5~0.7
	聚碳酸酯	10%~40%玻璃纤维	1.7~4.0	0.1~0.3
聚氯乙烯(硬质)	—	5.0~18.5	0.1~0.57	

从表 1-1 中可见,塑料的成型收缩率的绝对数值一般在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 的数量级,比金属、玻璃、陶瓷大 $1 \sim 2$ 个数量级。收缩率绝对值大对塑料制品成型不利,容易造成制品的表面凹陷和内部缩孔,特别是当制品壁厚较大时,会使制品的内应力较大而产生翘曲。从表中还可看出,所有塑料的收缩率都不是一个固定不变的数值,而是在一定范围内变化,称为收缩率波动。在实际成型时不同品种的塑料或者同一制品的不同部位的收缩率也经常不同。收缩率的大小不仅与聚合物相对分

子质量大小、相对分子质量分散度有关,更与成型时的工艺参数的选择有关。收缩率波动使得生产中难以控制制品尺寸,难以生产高精度尺寸的塑料制品。收缩率波动也使计算模具型腔尺寸时准确选取收缩率变得困难。

影响塑料收缩的因素可以从以下三个方面来分析:

(1) 成型工艺参数的影响

成型工艺参数中影响最大的因素当属成型压力。提高压力可以导致塑料制品密度增加,使收缩率减小。

提高物料温度,会使制品体积膨胀而使压入型腔的物料减少,使收缩率增大;但物料温度的升高使粘度减小却有利于向型腔内传递压力,又使收缩率减小,最终收缩率的大小取决于这两种效应的综合影响。一般,粘度对温度变化敏感的塑料,后一种效应影响大,致使收缩率减小;粘度对温度变化不敏感的塑料,前一种效应影响大,导致收缩率增大。

提高模具温度,一般会使收缩率增大,特别是对于结晶型塑料。延长保压时间,可以使收缩率减小。但是一旦浇口已经封闭,再延长保压时间便不再会对收缩率有影响。

(2) 塑料制品结构的影响

制品壁厚增大,收缩率增大。同一制品壁厚较大部分位的收缩率总是大于壁厚较小部位。制品收缩受到阻碍方向的收缩率总比无障碍方向要小,例如带通孔制品的孔径方向收缩要小于其轴向收缩,靠近嵌件部位的收缩要小于远离嵌件部位的收缩。形状复杂制品的收缩要小于形状简单制品的收缩。流动方向与垂直于流动方向的收缩也有明显差别。一般地,流动方向收缩率大于垂直于流动方向的收缩率。

(3) 模具结构的影响

模具结构对收缩率主要的影响因素是浇注系统的设置,包括浇口位置、浇口截面面积和浇口数量。浇口的数量和开设的位置不同,熔体进入型腔后的流向和流程便不同,使聚合物分子链取向方向和程度不同,不仅影响到收缩率大小,还影响到制品各部位和各方向收缩的差别程度。浇口截面面积大,有利于传递压力和补料,使收缩率减小。但采用截面大的浇口,要求有相应的较长保压时间,以便使浇口处熔体凝固,否则过早地结束保压,会因浇口尚未冻结封闭而使熔体从型腔内倒流至浇口外,反而会增大收缩率并引起制品的其他弊病。制品远离浇口部位的收缩率要比靠近浇口部位的收缩率大。

模具温度调节系统的设置有助于保持模具温度的恒定,能减少收缩率的波动。在可能的情况下采用较低的模温可以减小收缩率。

1.1.3 塑料的流动性

所有塑料都是在熔融状态下加工成型的,流动性是塑料成型过程中应具备的基本特性和标志。流动性好的塑料容易充满复杂的型腔并获得精确的形状。热塑性塑料的流动性常用塑料熔体流动速率指数来表征,简称熔融指数(MFI)。熔融指数是将塑料在规定温度下使之熔融并在规定压力下以一个规定直径和长度的仪器口模中挤出,在10min内挤出的材料的质量(g)数。熔融指数数值愈大,材料流动性愈好。由于材料的流动性与聚合物的相对分子质量有关,相对分子质量愈大,流动性愈差。因此,熔融指数用于定性地表示相对分子质量的大小,成为热塑性塑料规定品级的重要数据。同一种品种的塑料材料,规定出各种不同的熔融指数范围,以满足不同成型工艺的要求。

熔融指数测量仪虽然具有结构简单、使用简便等优点,但测试时熔体的剪切速率仅在 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{s}^{-1}$ 范围内,属于低剪切速率下的流动,远比塑料注射成型加工中通常的剪切速率 $10^2 \sim 10^4 \text{s}^{-1}$ 的范围要低。因此,通常测量的熔融指数并不能说明注射成型时塑料熔体的实际流动性能。

采用毛细管流变仪可测得剪切速率在 $10^1 \sim 10^5 \text{s}^{-1}$ 范围内的熔体表观粘度。粘度是描述塑料流动行为的最重要量度,在塑料注射成型计算机模拟技术中已广泛应用。毛细管流变仪的工作原理也十分简单,塑料熔体在流变仪料筒内保持恒温并被压入规定内径和长度的毛细管内,通过测量其流量和压力降便可获得其表观粘度值。

一般可将常用的热塑性塑料的流动性分为三类:

(1) 流动性好

如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、尼龙和醋酸纤维素等。

(2) 流动性较好

如有机玻璃、聚甲醛、改性聚苯乙烯(ABS、AS、HIPS)以及氯化聚酯等。

(3) 流动性差

如聚碳酸酯、硬聚氯乙烯、聚砜、聚芳砜和聚苯醚等。

热固性塑料的流动性测试方法与热塑性塑料类似,但又不完全相同。最常用的有拉西格流动性和螺旋流动长度测试两种。拉西格流动性是在规定温度和压力下,将塑料配料从规定口径和长度的拉西格流动仪中在规定时间内挤出的长度(mm),其值愈大塑料的流动性愈好。螺旋流动长度测试是将塑料配料装入一个标准的传递模加料室中,模具的型腔为螺旋状。在规定的温度、压力和时间内,在柱塞的挤压下,塑料通过流道被挤入螺旋状型腔的长度即为该塑料的螺旋流动长度,其值愈大,流动性愈好。拉西格流动性和螺旋流动长度都是热固性塑料配料在

规定条件熔融塑化、熔体粘度、凝胶速率等综合特性的量度。热固性塑料配料流动性与聚合物反应程度有关,反应程度愈大,流动性愈小;同时与配料中各成分比例,主要是填料的用量和性质有关。

1.1.4 塑料的结晶性及其他工艺性能

如前所述,高分子聚合物按其分子结构可分为结晶型和无定形两类。用 X 射线衍射方法研究发现,尽管许多聚合物并不具有很规则的宏观外形,但却包含着许多微小晶粒,这些晶粒内部结构与普通晶体类似,具有三维远程有序的特征。通过规则的折叠方式,长径比很大的链状分子整齐地排列成微小晶粒。聚合物结晶结构的基本单元为薄晶片,称之为片晶。在一定条件下,无数片晶可以从一个结晶中向四面八方生长,发展成球状的多晶聚集体,称之为球晶。球晶在热塑性塑料的制品中是一种最常见的结晶结构单元。

聚合物能否结晶取决于分子链结构的规整性,只有具有充分规整结构的聚合物才能形成结晶结构。因此只有那些具有高度规整结构的线性或带轻微支链结构的热塑性聚合物才有可能结晶。热固性聚合物由于具有三维网状结构,根本不可能结晶。热塑性聚合物中,那些分子链上含有不规则排列的侧基,或者分子链是由两种单体共聚生成,而两种单体又以随机方式排列,都大大减小了结晶的可能性。聚合物是否容易结晶,还与分子链的柔性有关,柔性愈好,结晶愈容易,因为其柔性有助于结晶时分子链的重排与折叠。

聚合物的结晶与低分子物质的结晶有着很大区别。聚合物结晶速度慢,结晶不完全,晶体不整齐。由于结晶不完全,结晶型塑料不像低分子结晶化合物那样具有明确的熔点,结晶型塑料的熔化是在比较宽的温度范围内完成的,其完全熔化时的温度被称为熔点。熔点和熔化温度随着聚合物的结晶程度变化,结晶程度高的熔点较高。

聚合物结晶的不完全性,通常用结晶度来表示,一般聚合物的结晶度在10%~60%左右。由于聚合物达到完全结晶时所需时间太长,有的需要几年甚至于几十年的时间,因此通常将结晶度达到50%的时间倒数作为评定各种聚合物结晶速度的标准。

能够结晶的常用塑料有聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙和聚甲醛等。无定形的常用塑料有聚苯乙烯、ABS、有机玻璃、聚砜和聚碳酸酯等。

结晶型塑料在注射成型时有如下特点:

- 1) 结晶型塑料必须要加热至熔点温度以上才能达到软化状态。由于结晶熔解需要热量,结晶型塑料达到成型温度要比无定形塑料达到成型温度需要更多的热量。

2) 塑料制品在模内冷却时,结晶型塑料要比无定形塑料放出更多的热量,因此结晶型塑料制品在模具内冷却时需要较长的冷却时间。

3) 由于结晶型塑料固态的密度与熔融时的密度相差较大,因此结晶型塑料的成型收缩率较大,达到 0.5%~3.0%;而无定形塑料的成型收缩率一般为 0.4%~0.6%。

4) 结晶型塑料的结晶度与冷却速度密切相关,在结晶型塑料成型时应按要求控制好模具的温度。

5) 结晶型塑料各向异性显著,内应力大,脱模后制品内未结晶的分子有继续结晶的倾向,易使制品变形和翘曲。

塑料的其他工艺性能包括塑料的热敏性、水敏性、应力敏感性、吸湿性、粒度以及塑料的各种热性能指标。

热敏性指某些塑料(如硬聚氯乙烯、聚甲醛等)对热较为敏感,在高温下受热时间较长或浇口截面过小,剪切作用大时,物料温度升高易发生变色和降解的倾向。对于这类热敏性塑料必须严格控制成型温度、模具温度和加热时间。

水敏性是指某些塑料(如聚碳酸酯等)即使只含有少量水分,在高温和高压下也容易分解。对于这类水敏性塑料在成型前必须加热干燥。

应力敏感性是指某些塑料对应力敏感,成型时质脆易开裂。对于这类应力敏感性塑料,除了在原材料内加入助剂提高抗裂性外,还应合理地设计制品和模具,并选择有利的成型工艺条件,以减少内应力。

粒度是指塑料粒料的细度和均匀度。塑料的热性能指标是指塑料的比热容、热导率、热变形温度等,这些指标对塑料成型都有较大的影响。

1.2 塑料成型流变学基础

1.2.1 牛顿型流体

塑料熔体在成型过程中的流动状态基本上属于层流。可将层流视为一层层彼此相邻且平行的薄层流体沿外力作用方向进行的相对滑移。图 1-1 为流体在圆管中层流滑移的示意图。

图 1-1 中, F 为外部作用于整个流体上的恒定剪切力, A 为流体液层面积。假定液层面积足够大,以致可以忽略四周边界的影响,液层上的剪切应力

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1-4)$$

在恒定应力作用下,流体的应变表现为液层以匀速 v 沿着切应力作用方向上

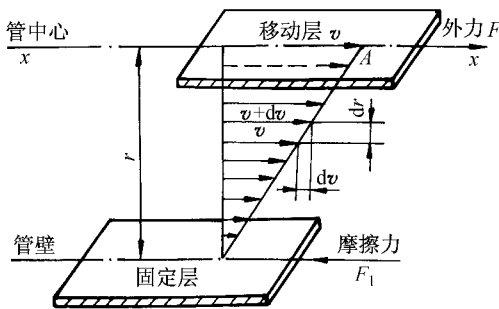


图 1-1 层流滑移示意图

移动。但液层间的粘性阻力和管壁力使相邻液层在移动方向上存在着速度差。圆管中心阻力最小，液层移动速度最大，管壁附近液层移动速度最小。假定在管壁上液层不发生滑移，则管壁上液层的移动速度为零。记液层间的径向距离为 dr ，相邻两液层的移动速度分别为 v 和 $v+dv$ ，则液层间单位距离内的速度差（即速度梯度）为 $\frac{dv}{dr}$ ，并记液层移动速度为 $\frac{dx}{dt}$ ，则

$$\frac{dv}{dr} = \frac{d \frac{dx}{dt}}{dr} = \frac{d \frac{dx}{dr}}{dt} \quad (1-5)$$

$\frac{dx}{dr}$ 是一个液层相对于另一个相邻液层移动的距离，即是该层流体在切应力的作用下产生的切应变，记为 $\gamma = \frac{dx}{dr}$ ，式(1-5)可改写为：

$$\frac{dv}{dr} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (1-6)$$

式中 $\dot{\gamma}$ 表示单位时间内的切应变，单位为 s^{-1} ，称为剪切速率。从上式可见，剪切速率与速度梯度在数值上相等。

牛顿在研究低分子流体时发现切应力与剪切速率之间存在着如下关系：

$$\tau = \mu \left(\frac{dv}{dr} \right) = \mu \frac{d\gamma}{dt} = \mu \dot{\gamma} \quad (1-7)$$

式(1-7)说明，液层单位表面上所施加的切应力与液层间的速度梯度 $\frac{dv}{dr}$ 成正比，此即著名的牛顿粘性定律。比例常数 μ 称为牛顿粘度，它是流体本身所固有的性质，其数值表征流体抵抗外力引起流动形变的能力。不同流体的 μ 值不同。 μ 的单位为 $Pa \cdot s$ 或者 $(N \cdot s)/m^2$ 。

凡符合式(1-7)的流体称为牛顿型流体。以切应力 τ 对剪切速率 $\dot{\gamma}$ 或者以粘