

塑料基础入门

钟匠咨询—梁焕彬



报告人简介

梁焕彬，从事模塑相关工作24年，其中6年从事塑料市场开发工作，塑料技术应用知识培训咨询和科普工作推广3年。2022年至今，钟匠（上海）企业管理咨询有限公司合伙人。

个人特长：系统化塑料技术应用服务、塑料产业链资源整合。

现在和未来主要讲授课程：

- ✓ 《高品质注塑成型》
- ✓ 《如何读懂塑料物性》
- ✓ 《塑料基础入门》
- ✓ 《工程塑料选型和应用入门》
- ✓ 《高品质产品结构和模具设计要点》
- ✓ 《注塑设备选型》
- ✓ 《注塑关键工艺参数控制原理》
- ✓ 《如何系统管控PC类材料制品的应力问题》

- ✓ 《PC和PCTG塑料注塑作业规范》
- ✓ 《ABS、PC材料的选型和应用》
- ✓ 《PA塑料选型和应用》
- ✓ 《PA塑料注塑作业规范》
- ✓ 《特种工程塑料选型和应用入门》
- ✓ 《聚砜和PEI注塑作业规范》
- ✓ 《注塑件成本构成及降本模型简析》

.....



报告人简介

使命：为塑料产业链赋能个人能力提升、企业成本优化、社会价值创造。

价值观：开放、分享、利他、提己、共赢。

愿景：致力成为让塑料落地使用更简单高效的实践者、传播者、引领者。



过去6年的业绩：

- ✓ 服务客户超百家。
- ✓ 开发工程塑料项目数十个，最大一个项目为客户降本200多万。
- ✓ 处理产品失效案例数百个。
- ✓ 客户内部培训100多场，外部公益分享10多场。



梁焕彬，让塑料落地使用更简单高效

01

塑料概述

02

塑料的分类

03

塑料的物理特性



塑料概述



高分子

原子

指化学反应不可再分的基本微粒。原子在化学反应中不可分割，但在物理状态中可以分割。原子由原子核和绕核运动的电子组成。原子构成一般物质的最小单位，称为元素，已知的元素有118种，常见的有C、H、O、CL、F、S等。

分子

物质中能够独立存在的相对稳定并保持该物质物理化学特性的最小单元。分子由原子构成，原子通过一定的作用力，以一定的次序和排列方式结合成分子。以水分子为例，将水不断分离下去，直至不破坏水的特性，这时出现的最小单元是由两个氢原子和一个氧原子构成的一个水分子(H_2O)。分子中的原子数可为几个、十几个、几十个乃至成千上万个。例如一个二氧化碳分子(CO_2)由一个碳原子和两个氧原子构成。一个苯分子包含六个碳原子和六个氢原子(C_6H_6)，最早提出比较确切的分子概念的是意大利化学家阿伏伽德罗，他于1811年发表了分子学说，认为：“原子是参加化学反应的最小质点，分子则是在游离状态下单质或化合物能够独立存在的最小质点。分子是由原子组成(构成)的，单质分子由相同元素的原子组成(构成)，化合物分子由不同元素的原子组成(构成)。在化学变化中，不同物质的分子中各种原子进行重新结合。”

自从阿伏伽德罗提出分子概念以后，在很长的一段时间里，化学家都把分子看成比原子稍大一点的微粒。1920年，德国化学家施陶丁格开始对这种小分子一统天下的观点产生怀疑，他的根据是：利用渗透压法测得的橡胶的分子量可以高达10万左右。他在论文中提出了大分子(高分子)的概念，指出天然橡胶不是一种小分子的缔合体，而是具有共价键结构的长链大分子。高分子还具有它本身的特点，例如高分子不像小分子那样有确定不变的分子量，它所采用的是平均分子量。



高分子

高分子

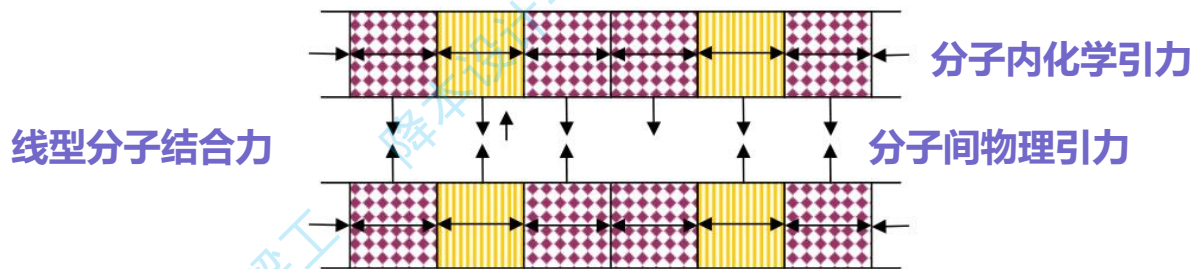
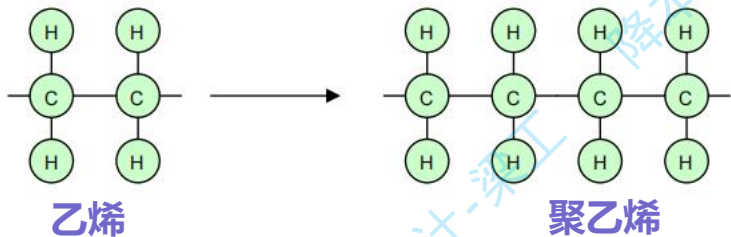
又称**高分子聚合物**，高分子是由分子量很大的长链分子所组成，高分子的分子量从几千到几十万甚至几百万。而每个分子链都是由共价键联合的成百上千的一种或多种小分子构造而成。

高分子特点

高分子与低分子化合物相比较，分子量非常高。由于这一突出特点，聚合物显示出了特有的性能，表现为“三高一低一消失”。既是：**高分子量、高弹性、高黏度、结晶度低、无气态**。因此这些特点也赋予了高分子材料(如复合材料、橡胶等)高强度、高韧性、高弹性等特点。

高分子组成

一个大分子往往由许多简单的结构单元通过共价键重复链接而成。合成聚合物的原料称为单体，通过聚合反应，单体才转变成大分子的结构单元。由一种单体聚合而成的聚合物称为**均聚物**（PP、PE、PS、PC等），由两种以上单体共聚而成的聚合物则称为**共聚物**（AS、ABS、ASA等）。



高分子

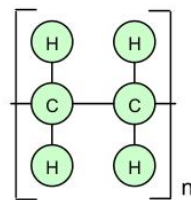
高分子组合结构

高分子化合物中的原子连接成很长的线状分子时，叫**线型高分子**，这种高分子在加热时可以熔融，在适当的溶剂中可以溶解。

高分子化合物中的原子连接成线状并带有较长分支时，叫**支链型高分子**，这种高分子也可在加热时熔融，也可在适当的溶剂中溶解。

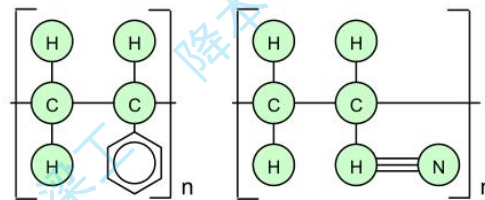
如果高分子化合物中的原子连接成网状时，则叫**网状高分子**，这种高分子由于一般都不是平面结构而是立体结构，所以也叫**体型高分子**。体型高分子加热时不能熔融，只能变软和弹性增大；不能在任何溶剂中溶解，只能在某些适当的溶剂中溶胀。

均聚物，线型高分子



PE

均聚物，支链型高分子

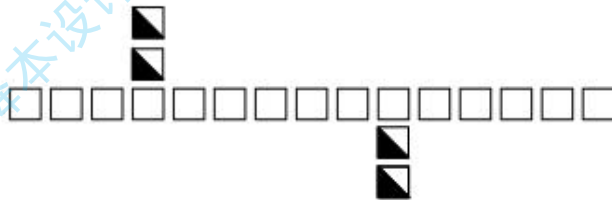


AS

共聚物，线型高分子



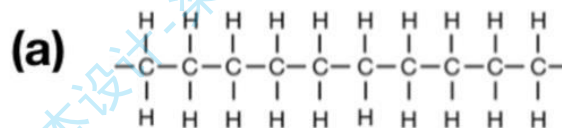
均聚物，支链型高分子



块状共聚物

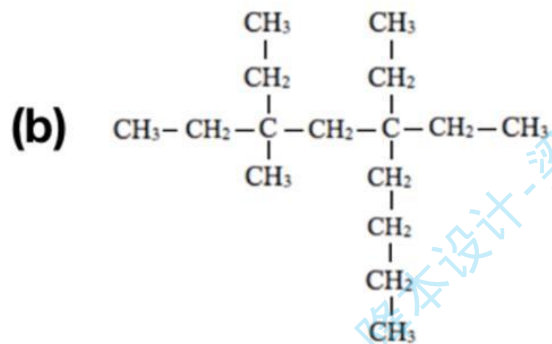


线型结构



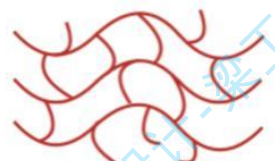
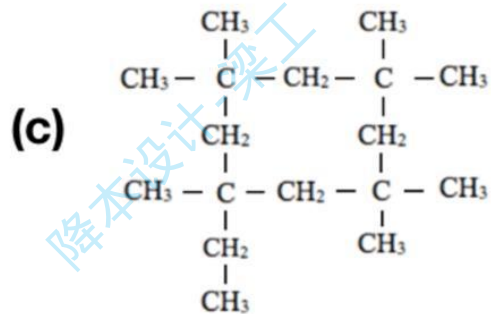
Linear Polymer

支链型结构



Branched Polymer

交链网状结构



Cross-linked Polymer

二维
热塑性塑料

三维
热固性塑料



塑料概念

塑料是以合成的或天然的高分子聚合物为基本成分，在加工过程中可塑制成型，而产品最后能保持形状不变的材料。大部分塑料以合成树脂为基本成分，一般含有抗氧化剂、增韧剂、相容剂、阻燃剂等辅助物料。



聚合物(树脂)

添加剂
改善加工性能
赋予特殊功能

造粒



塑料粒子

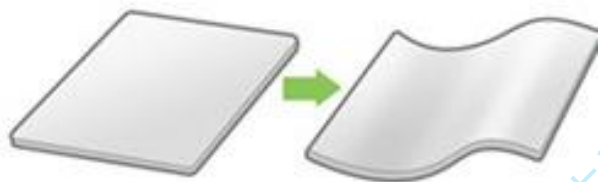
加工成型



塑料制品

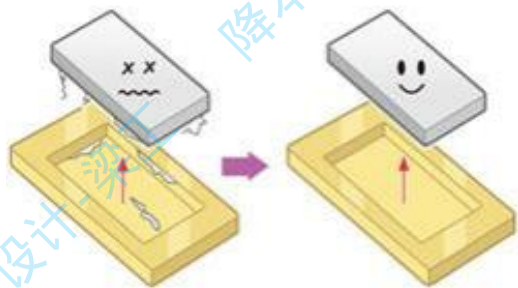


塑料添加剂



增塑剂

作用：增加塑料的塑性，改善材料的加工性能。种类：邻苯二甲酸酯类，苯甲酸酯类，环氧类等



润滑剂

作用：提高塑料的流动性和脱模性。
种类：烃类润滑油，脂肪酸，高级醇，金属皂，酯类等



纤维

作用：增加材料的刚度，拉伸模量
种类：玻纤GF，碳纤CF，矿纤BF，芳纤AF等



填料

作用：降低材料成本，提高尺寸稳定性
种类：碳酸钙，滑石粉，黏土等



塑料添加剂



着色剂

作用：着色

种类：金属氧化物，炭黑，有机染料等

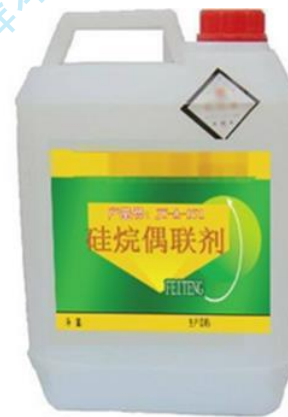
成核剂

作用：诱导结晶，促使晶粒尺寸微细化，达到缩短成型周期，提高产品透明性等。

种类：磷酸金属盐，山梨醇类等



Without clarifying agent With clarifying agent
ADK STAB* NA-71 : 0.2phr



偶联剂

作用：改善聚合物基体与纤维界面结合性能，提高塑料基体与纤维的粘结。

种类：络合物，硅烷类，钛酸酯等



塑料添加剂

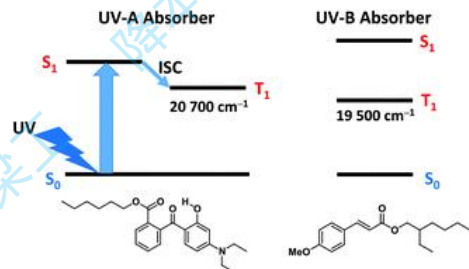
FREE RADICAL SCAVENGERS



抗氧化剂

作用：捕捉活性自由基，缓解分子降解，增加塑料使用寿命。

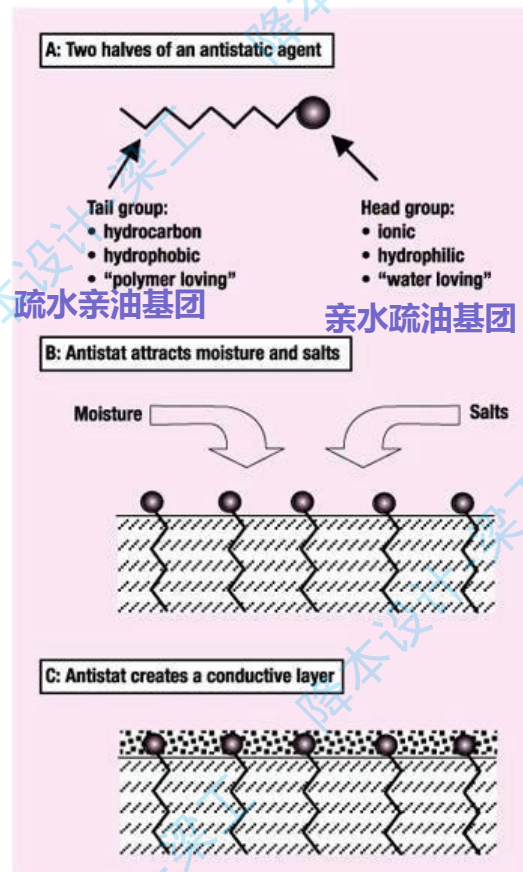
种类：苯酚类，胺类等



抗UV剂

作用：吸收高能紫外线，转换成热能或无破坏作用低能光波，防止破坏分子链导致聚合物降解。

种类：苯并三唑型，三嗪型水杨酸酯，二苯甲酮等



抗静电剂

作用：释放绝缘塑料产生的静电。

种类：表面活性剂



塑料添加剂



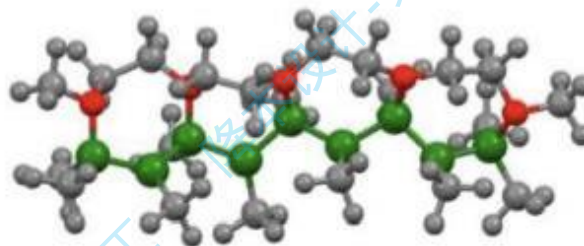
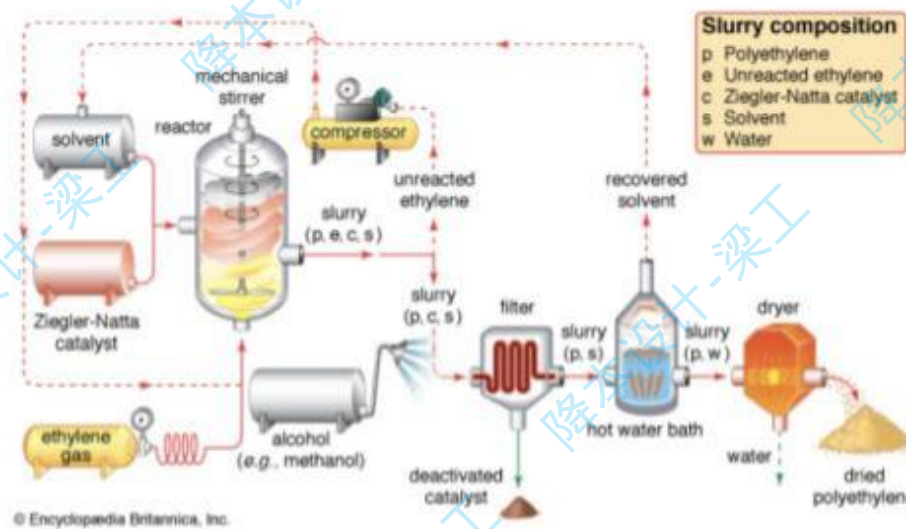
阻燃剂

作用：减少塑料燃烧的可能性

种类：卤系、磷系阻燃剂、磺酸盐系阻燃剂、膨胀石墨等

其他

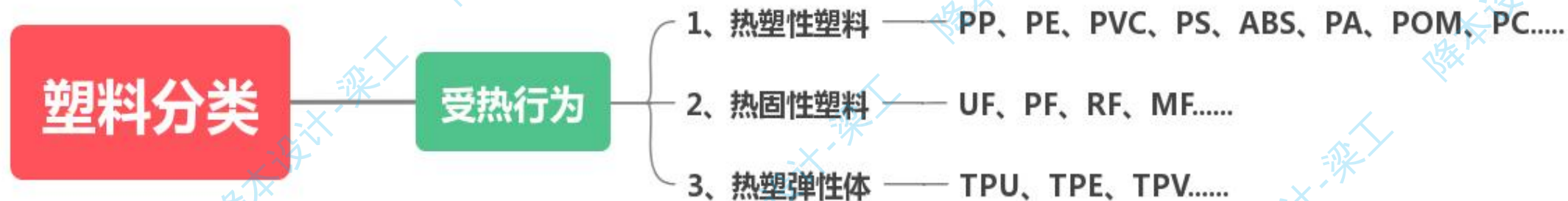
- ✓ 发泡剂
- ✓ 导电填料
- ✓ 抗菌剂
- ✓



塑料分类



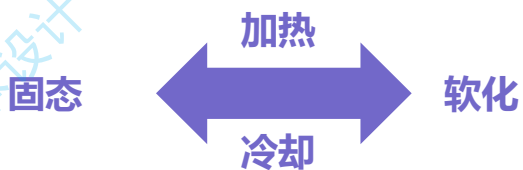
按受热行为塑料分类



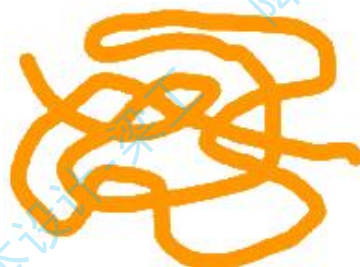
热塑性塑料

热塑性塑料

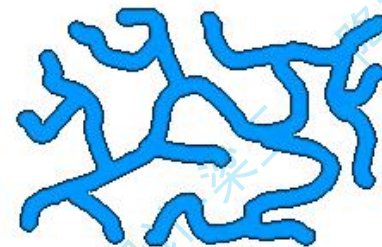
指加热后会熔化，可流动至模具冷却后定型，再加热后又会熔化的塑料，即可运用加热及冷却，使其产生“可逆变化”（液态 \leftrightarrow 固态），是所谓的物理变化。



热塑性材料的分子结构



线型结构



支链型结构

特点：易成型，可回收重复利用

常见材料：PP, PE, PVC, PS, ABS, POM, PC, PA, PMMA.....



热塑性弹性体

热塑性弹性体

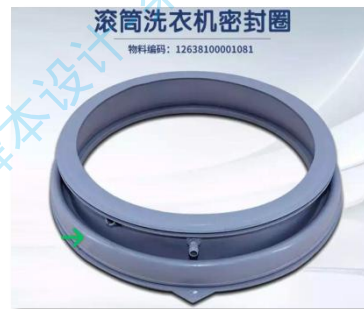
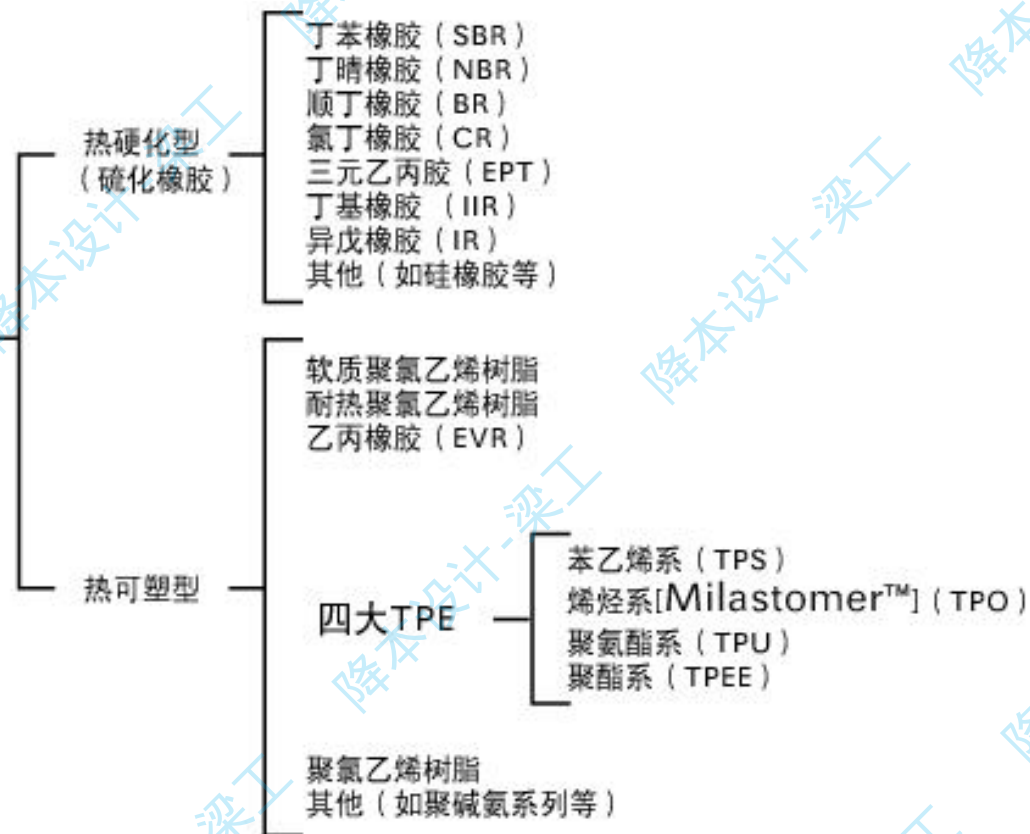
指在常温下显示橡胶弹性，在高温下能够塑化成型的高分子材料。其产品既具备传统交联硫化橡胶的高弹性、耐老化、耐油性各项优异性能，同时又具备普通塑料加工方便、加工方式广的特点。

热塑弹性体的分子结构



特点：易成型，常温弹性好，可回收重复利用

弹性体



梁焕彬，让塑料落地使用更简单高效



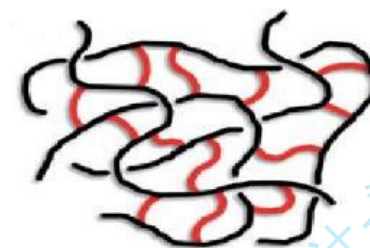
热固性塑料

热固性塑料

指的是加热后，会使分子构造结合成网状型态的材料。一旦结合成网状聚合物，即使再加热也不会软化，显示出所谓的“非可逆变化”，是分子构造发生变化“交联作用”所致。



热固性材料的分子结构



— = Main backbone chain
 ~ = Cross-links

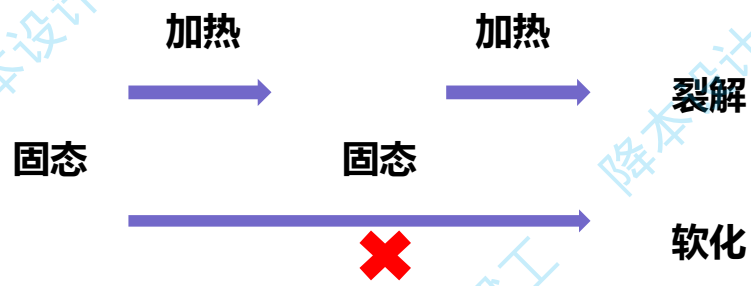
三维网状结构

特点：耐高温，质地坚硬，适用结构部件，不可回收利用

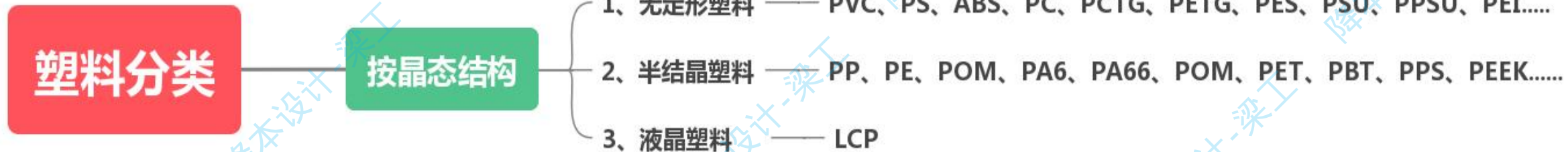
常见材料：环氧树脂，聚氨酯，有机硅塑料等



梁焕彬，让塑料落地使用更简单高效



按结晶状态分类



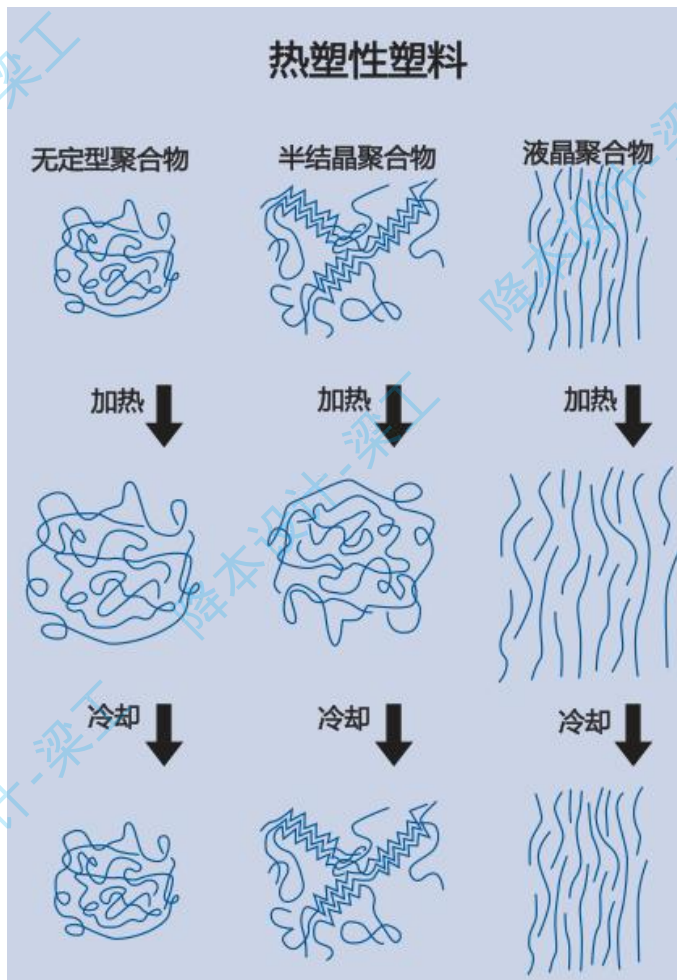
无定型塑料

无定型塑料

结构是不规则的。在不受应力的熔融状态下，聚合物分子之间随意排列和缠结。不论在何种状态下，无定型材料都保持这种相互缠结、不规则的分子构型。只有在热处理之后，才会发现有少量的分子排列规则（物理老化）。当熔融温度下降，无定型聚合物开始呈橡胶状。当温度进一步降至低于玻璃转化温度时，则无定型聚合物转变成玻璃状材料。无定型聚合物具有较宽的熔程（不存在明显的熔融温度）、中等耐热性、良好的抗冲击性以及低收缩率。



无定型结构



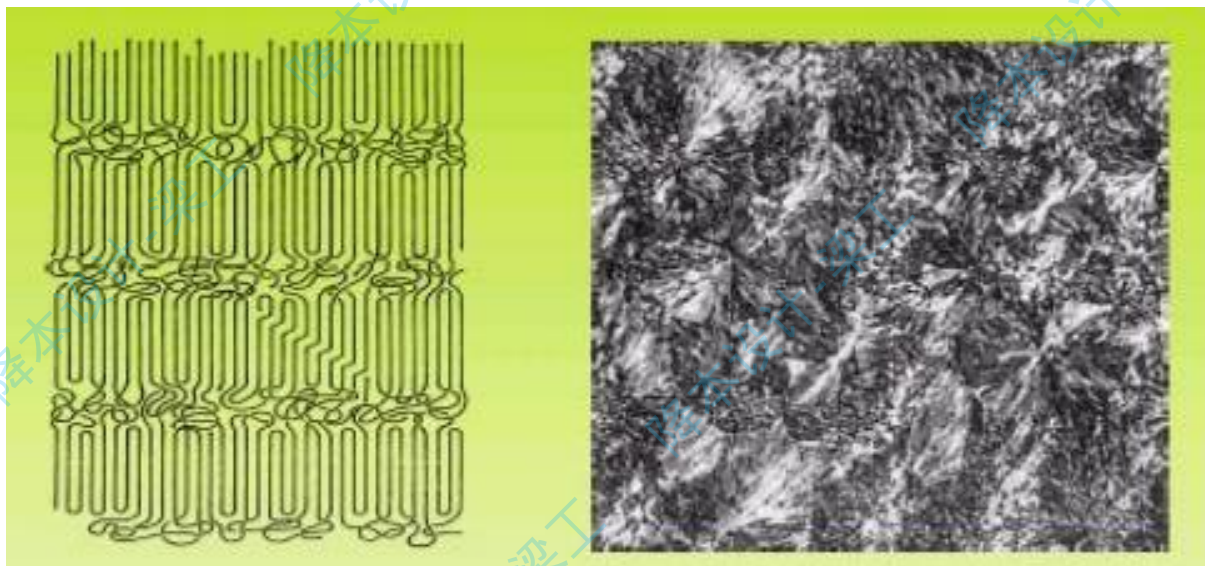
结晶性塑料

半结晶塑料

在固态下呈局部规则的晶体结构，而在无定型状态下分散。这些晶体结构是在半结晶塑料从熔融态冷却至固态的过程中形成的。该聚合物链的一部分能够紧凑地排列，且具有较高的密度。其结晶度取决于聚合物链段的长度和流动性、成核剂的使用、熔体及模具温度。

液晶塑料

不论在熔融态还是在固态下，液晶聚合物（LCP）分子均呈有序排列。这种材料的特点是，其刚性棒状分子排列成平行阵列或结构域。



结晶结构



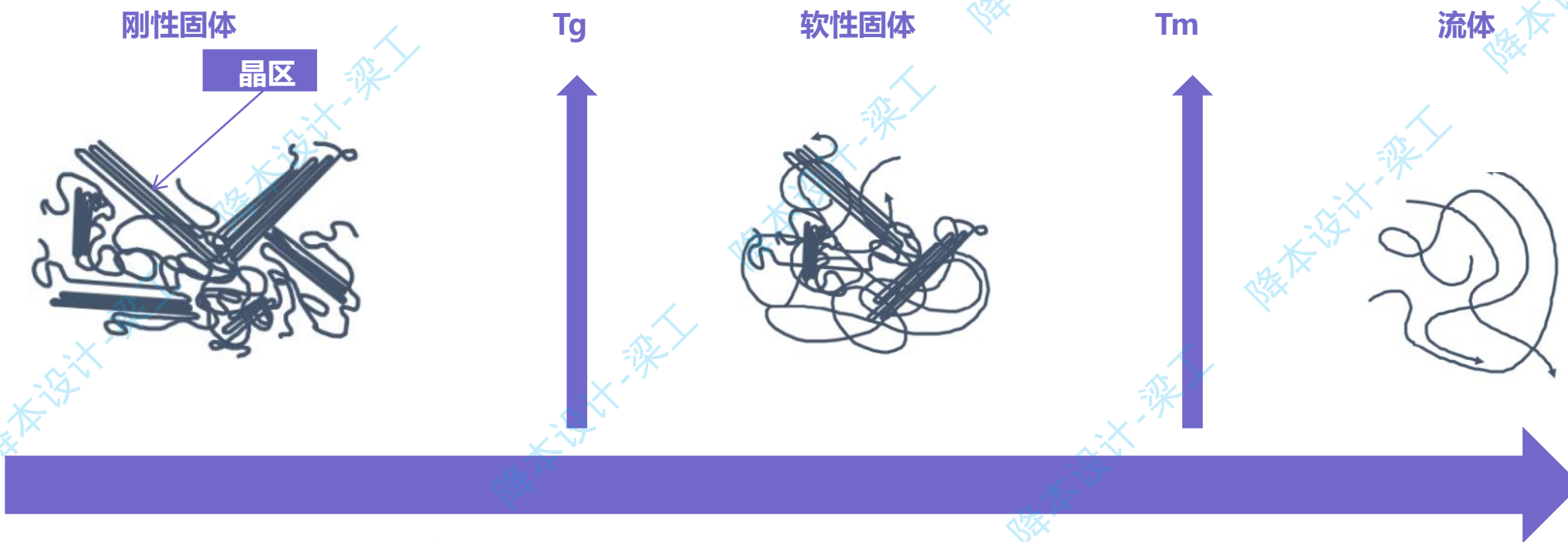
LCP样条截面结构



结晶性塑料

结晶型塑料的热性能

结晶型塑料有明显的熔点，固体时分子呈规则排列。规则排列区域称为晶区，无序排列区域称为非晶区，晶区所占的百分比称为结晶度。



增加加热温度会使分子链间空隙增大，但结晶性结构会阻止流动



两款材料的性能对比

项目 \ 材料	半结晶性材料	无定型材料
聚合物	PPA、PPS、PET、PBT、POM、PA、PE、PP等	聚砜、PPO、PC、ABS、PS、PMMA、PVC等
微结构	熔融态分子排列随意，晶态在固态下部分分子排列紧密	熔融态和固态下分子都是随意排列
收缩率	大	小
翘曲收缩	大、异向性明显	小
耐化学性	好	差（高性能材料如聚砜、PEI，耐化好）
拉伸性能	好	差
冲击性能	偏脆	好
流动性	好	差
尺寸稳定性	差	好
强化填充	热性能快速提升	热性能提升不明显
透光性	差，一般表现是不透明、半透明	好、大部分是透明
内应力	小（无定型部分应力大）	大
表面成形	差	好
热反应	Tg点和Tm温度都存在，有熔点、熔融温度明显	仅有Tg点、软化的温度范围很宽



塑料按应用场景分类

通用塑料

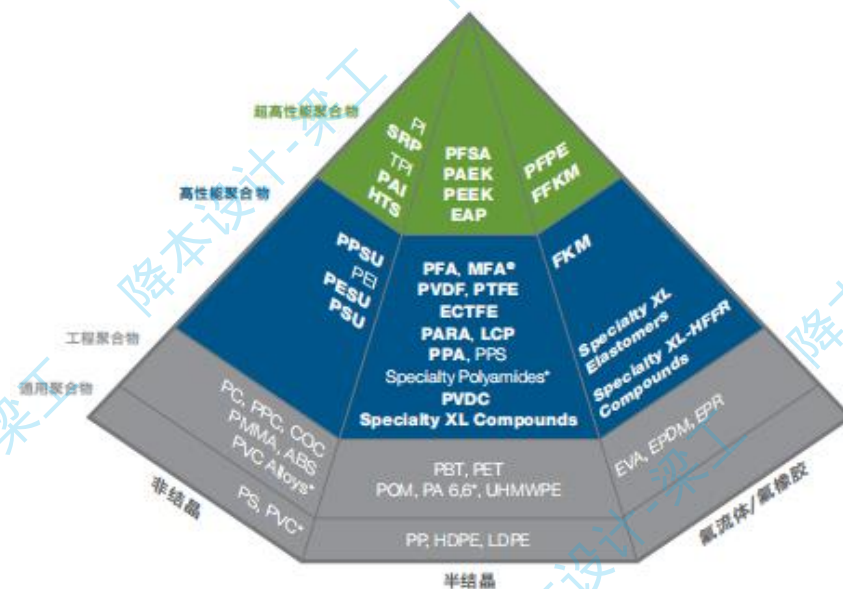
泛是指产量大、用途广、成型性好、价格便宜的塑料。
五大通用塑料：PE、PP、PVC、PS、ABS。

工程塑料

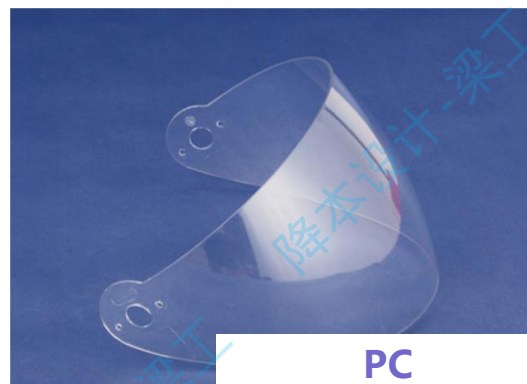
一般指能承受一定外力作用，具有良好的机械性能和耐高、低温性能，尺寸稳定性较好，可以用作工程结构的塑料。在工程塑料中又将其分为通用工程塑料和特种工程塑料两大类。

工程塑料的一般标准

- 1、可以用于取代铝、镁、铜等金属；
- 2、可以用于制造复杂结构件及高功能精密零件；
- 3、长期耐热温度大于100℃、拉伸强度在50Mpa以上、弯曲模量在2000Mpa以上。



苏威图文



PC



PPSU



塑料分类-按分子结构分类

通用及工程塑料

聚氯乙烯: PVC

聚烯烃: PP、PE、PE-UHMW、COP、COC、TPX

苯乙烯: GPPS、HIPS、AS、SPS、ABS、ASA

聚碳酸酯: PC、HTPC

聚酰胺: PA6、PA66

聚甲醛: POM-C、POM-H

聚苯醚: PPO

聚酯类: PBT、PET、PETG、PCTG、PCT、PCTA

弹性体: TPE、TPEE、TPV

高性能工程塑料

聚苯硫醚: PPS

高性能PA: PA46、PA4T、PA6T、PA9T、PA10T、PA12、PA410、MXD6

液晶聚合物: LCP

聚芳脂: PAR

聚砜: PSU、PESU、PPSU

聚酰亚胺: PEI、TPI、PAI、PBI、PI

聚芳醚酮: PEEK、PEKK、PEAK、PEK

聚酮: POK



塑料的物理特性



塑料的热力学三态

玻璃态、高弹态、粘流态

特点 \ 形态	玻璃态	高弹态	粘流态
热力学运动	分子链段被冻结，只有侧基，链节，键角的局部运动。	分子链段解冻，运动充分。	分子链剧烈运动，分子链发生相对位移。
力学性能	质地较为坚硬且具有一定的脆性。	处于高弹态的聚合物受较小的外力即可产生较大的形变，撤去外力后可逐渐恢复。	沿外力方向发生流动，形变量大，不可完全恢复。
意义	常温下处于玻璃态的聚合物我们称之为 塑料 。塑料件可以进行削、切、刨等机械加工。	常温下处于橡胶态的聚合物我们称之为 橡胶 。	聚合物的加工温度。 所有塑料只有在热加工过程中才会出现粘流态。

注塑成型过程

通过加热和外力的作用，让塑料从室温的玻璃态（或高弹态），经高弹态转变为粘流态，注射入具有一定形状的封闭模腔，然后在模腔中逐渐冷却，从粘流态返回常态的玻璃态或高弹态，最后取出与模腔形状一致的塑料制品的过程。

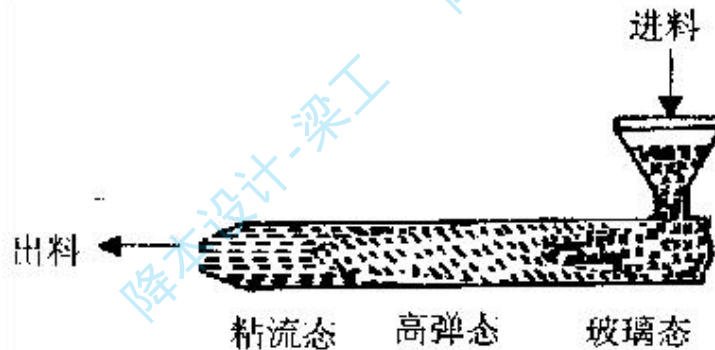


图 C 塑料在加热料筒中的三态变化



塑料的热力学三态

脆化温度(T_b , brittle temperature)/TX

- ✓ 定义：塑料在冲击载荷作用下变为脆性破坏的温度，一般把在规定冲击条件下有50%试样产生脆性破坏的温度确定为脆化温度。
- ✓ 意义：塑料材料能够正常使用的温度下限，也是塑料的主要耐寒性能指标。
- ✓ 原理：温度越低，聚合物分子链活动性能变得越来越小，失去柔韧性，易碎。

玻璃化转变温度(T_g , glass transition temperature)

- ✓ 无定形聚合物(包括非结晶和半结晶塑料中的非结晶部分)由玻璃态转向高弹态的转变温度。

粘流态转变温度(T_f , viscous flow temperature)

- ✓ 无定形聚合物由高弹态转变为粘性流动态的温度。

熔点(T_m , melting temperature)

- ✓ 对于结晶型聚合物，大分子链结构的三维有序态转变为无序粘流态的温度，也称熔点。是结晶型聚合物成型加工温度的下限。

分解温度(T_d , degradation temperature)

- ✓ 指处于粘流态的聚合物当温度进一步升高时，便会使分子链的降解加剧，升至聚合物分子链明显降解时的温度为分解温度。



塑料的热力学三态

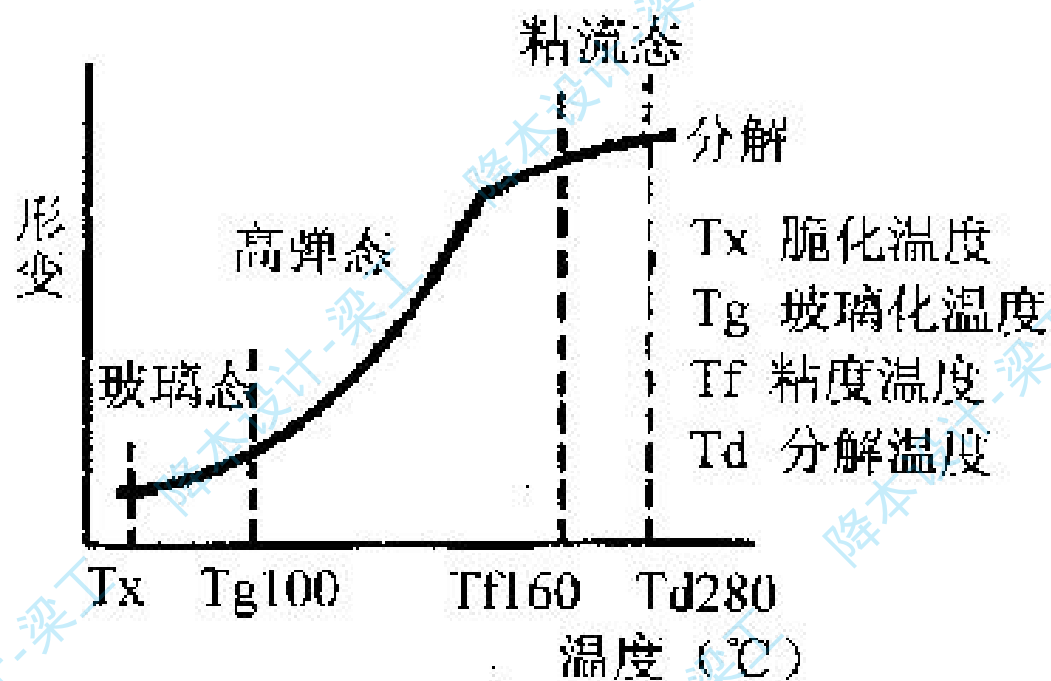


图 A 聚苯乙烯树脂的三态变化

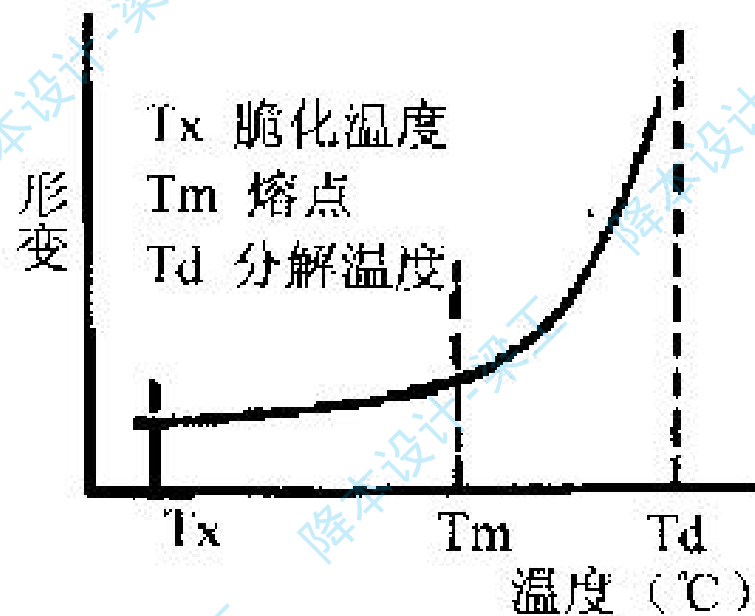


图 B 聚乙烯结晶型树脂的三态变化



塑料的热力学三态

塑料种类	玻璃化温度 [°C]	熔点温度 [°C]	加工温度 [°C]	密度 [g/cm ³]
PS	80-100	-	220-280	1.05
ABS	80-100	-	220-250	1,04-1,06
SAN	100-105	-	220-250	1.08
PC	130-150	-	280-310	1,20-1,22
PMMA	100-110	-	220-250	1.18
PVC-硬	80	-	210-220	1,35-1,40
PVC-软	80	-	200-220	1,21-1,35



塑料的热力学三态

塑料原料	玻璃化温度 [°C]	熔点温度 [°C]	加工温度 [°C]	密度 [g/cm ³]
PE-LD	-40	105-115	200-260	0,91-0,92
PE-HD	-120	130-140	220-280	0,94-0,97
PP	-10	160-168	220-280	0,90-0,91
PA 6	40-60	217-221	240-250	1.13
PA 6.6	50-70	257-265	270-290	1.14
POM	-35	164-167	205-215	1,41-1,42
PBT	60	255	250-260	1,30-1,31
PET	95-100	255-260	270-290	1,37-1,38

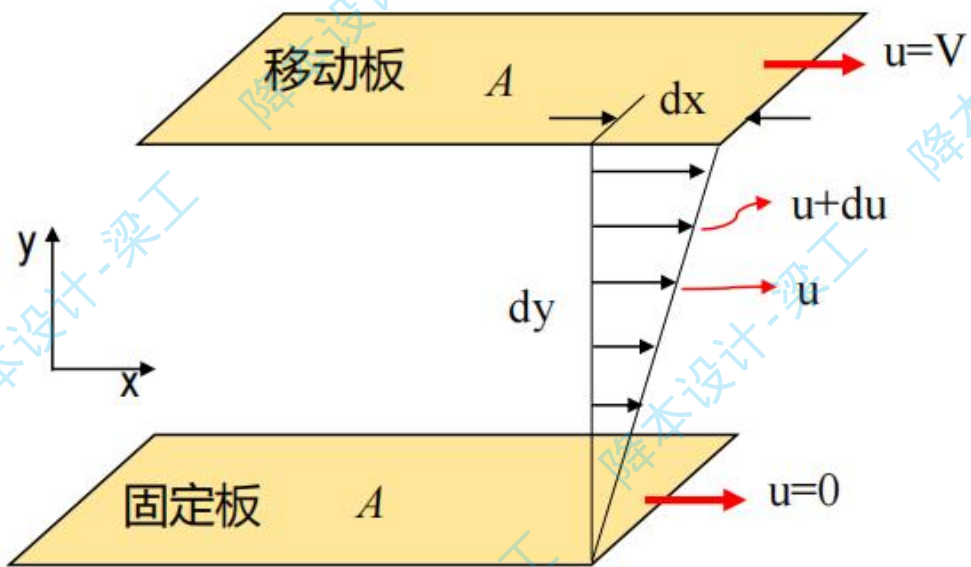


塑料的流动

粘度

流体的“内摩擦力”阻碍流体内部各“层”之间相对运动。

一对平板，面积为A，相距dy，板间充满某液体，今对上板施加一力F，使其产生以速度变化du，由于液体粘性将此力层层传递，各层也开始相对运动，形成以速度梯度du/dy，称为剪切速率，以 τ 表示；F/A称为剪切应力，以T表示，剪切应力和剪切速度关系为： $(F/A) = \eta \cdot (du/dy)$ ，比例系数 η 称为剪切粘度。



1、剪切速率Shear rate

$$\tau = \frac{du}{dy}, \quad \text{单位} = \frac{\text{m/s}}{\text{m}} = \text{s}^{-1}$$

2、剪切应力Shear stress

$$T = \frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dy} = \eta \cdot \tau, \quad \text{单位} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

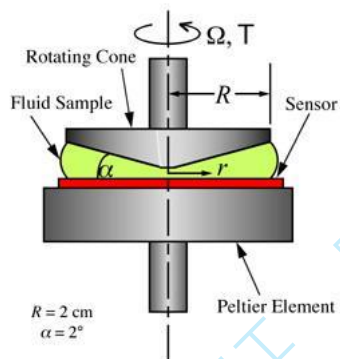
3、粘度Viscosity

$$\eta = \frac{T}{\tau} = \frac{F/A}{du/dy}, \quad \text{单位} = \frac{\text{N/m}^2}{\text{s}^{-1}} = \text{Pa}\cdot\text{s}$$



塑料的流动

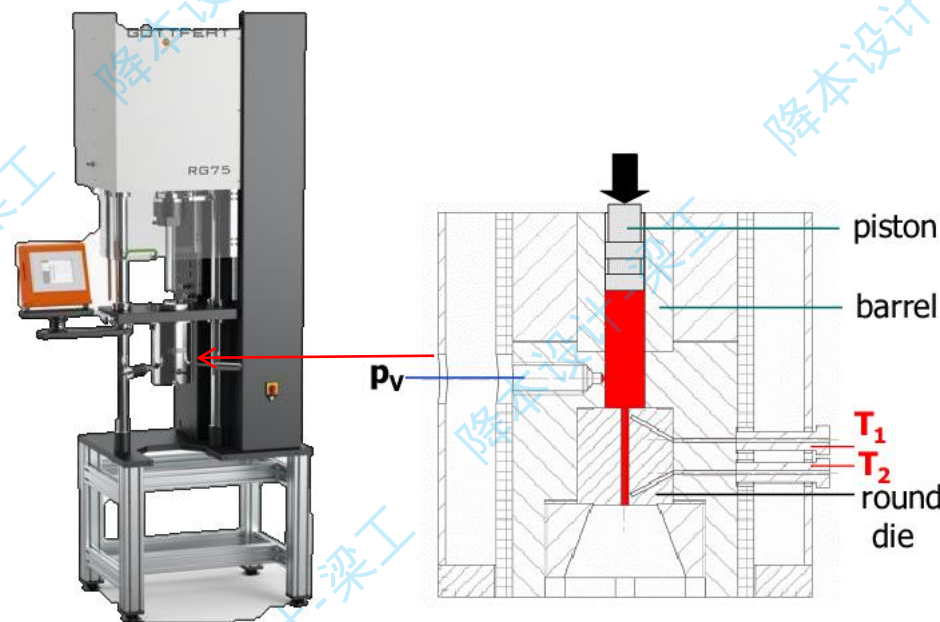
粘度测试仪器



旋转流变仪

适用：低粘度，低弹性流变

测试范围：剪切速率 $10^{-3} \sim 1 \text{ s}^{-1}$



毛细管流变仪

适用：塑料的加工粘度测试

测试范围：剪切速率 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$

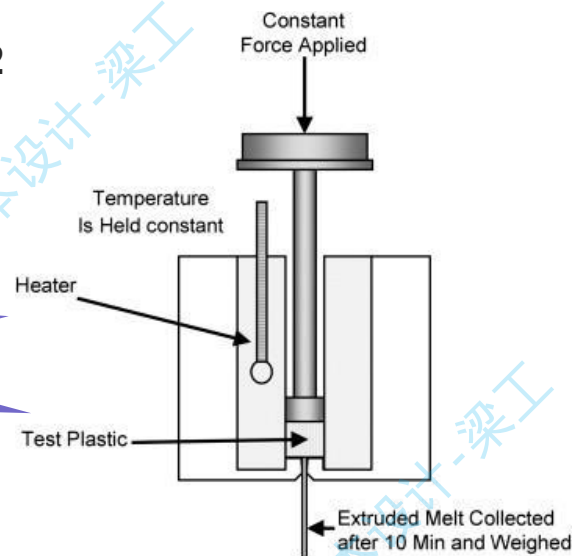


塑料的流动

熔体流动指数 (Melt Flow Index)

- ✓ 在规定温度，负载和活塞位置条件下，熔融树脂通过规定长度和内径的口模的挤出速率
- MFR: melt flow rate, 熔体质量流动速率, 单位g/10min
- MVR: melt volume-flow rate, 熔体体积流动速率, 单位cm³/10min
- 温度越高MI越高
- 负载(剪切速率)越高, MI越高
- ✓ 测试标准: ASTM D1238, ISO 1133, GB/T3682
- ✓ 物理管控, 评价树脂流动性能

未注明温度或载荷情况下的MI数据是无意义的!



MI测试装置



塑料的流动

不同家族的原料之间可以用MFR值来进行粘度对比吗？

为什么不同塑料的熔融指数 (MFI, MFR, MVR) 的在相同的测试标准下 (比如ISO1133), 加载重量是不同的? 例如: PS (200°C/5kg) 而PC (300°C/1.2kg)。温度不同可以理解, 但是为什么加载重量也不同呢? 这个量不就是用来比较粘度的吗? 如果加载重量不一样, 那这个量就不能用来对不同的家族的塑料进行粘度对比了?

因为有些塑料熔体粘度对温度敏感, 而另一些则可能对剪切敏感。对剪切敏感的, 随着剪切应力的增加 (加如果砝码过重则会瞬间喷致无法测量, 所以要选择合适的重量; 熔融指数的比较通常只同类材料间进行, 不同材料的粘度对比通常用流变仪测量熔体粘度 (单位: Pa.S) 当然, 如果仅仅希望获得粗略的粘度比较结果的话, 也可以测量不同材料在相同条件下的熔融指数。

MFR测试国家标准 GB/T3682标准参数

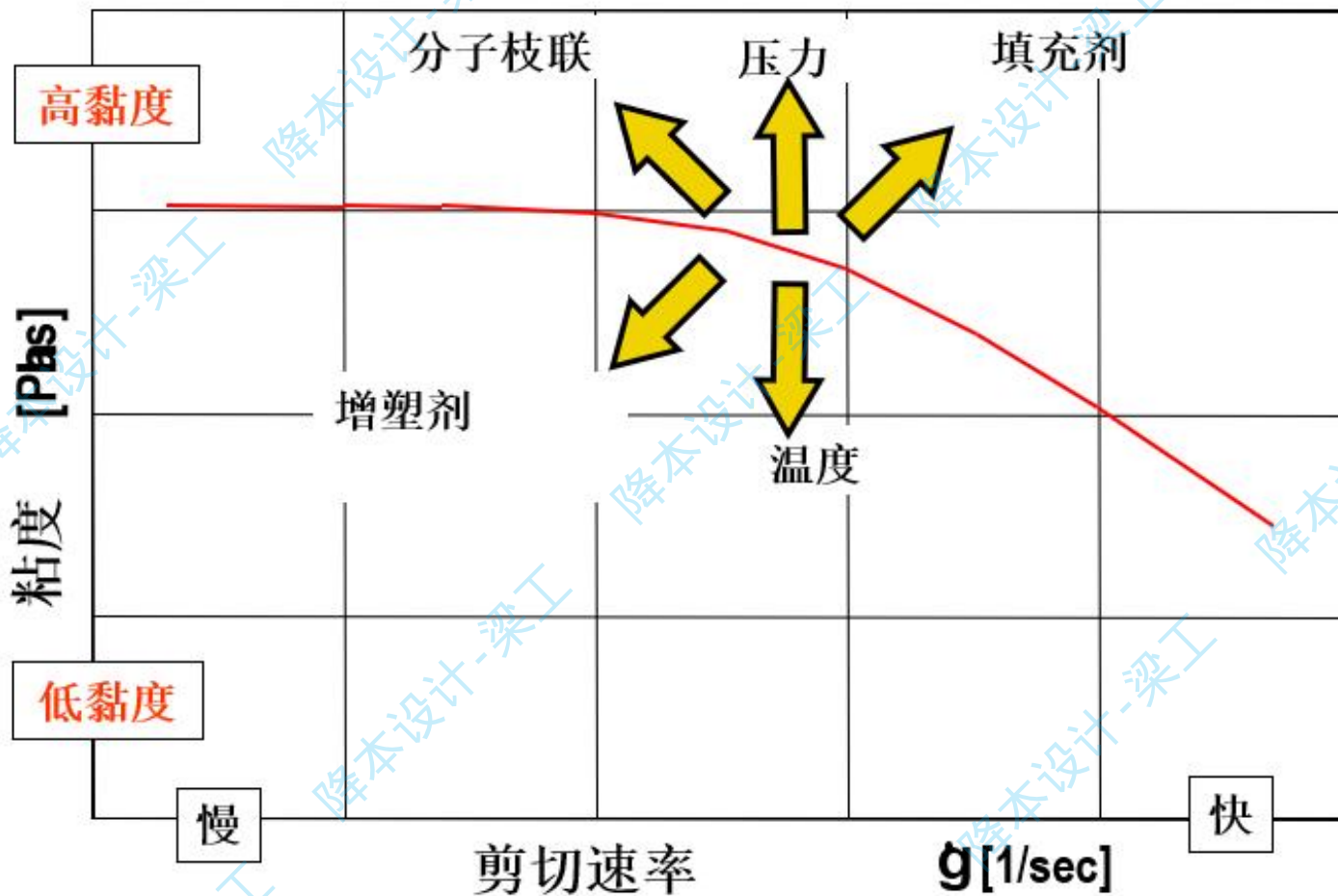
测试条件 (代号)	试验温度 (°C)	标称负荷 (KG)
A	250	2.16
B	150	2.16
D	190	2.16
E	190	0.325
F	190	10
G	190	21.6
H	200	5
M	230	2.16
N	230	3.8
S	280	2.16
T	190	5
U	220	10
Z	125	0.325

材料	测试条件 (代号)	试验温度 (°C)	标称负荷 (KG)
PS	H	200	5
PE	D	190	2.16
PE	E	190	0.325
PE	G	190	21.6
PE	T	190	5
PP	M	230	2.16
ABS	U	220	10
PS	H	200	5
EVA	B	150	2.16
EVA	D	190	2.16
EVA	Z	125	0.325
SAN	U	220	10
ASA, ACS, AES	U	220	10
PC	W	300	1.2
PMMA	N	210	3.8
PB	D	190	2.16
PB	F	190	10
POM	D	190	2.16
MABS	U	220	10



塑料的流动

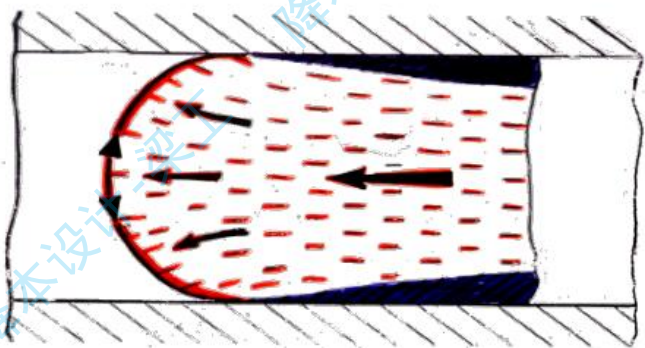
各个参数对粘度的影响



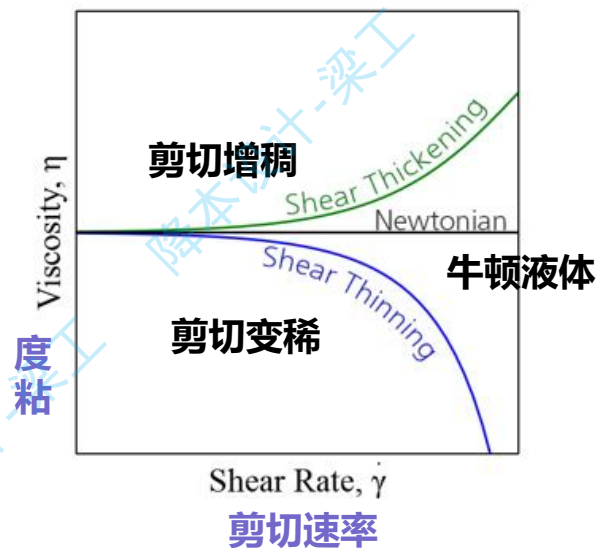
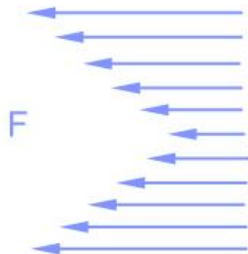
塑料的流动

剪切速率对粘度的影响

- ✓ **低剪切区：**在低剪切速率下无法产生足够的剪切作用使高分子缠结顺开，所以表现出粘度不变的特性。
- ✓ **中剪切区：**随着剪切速率的提高剪切作用加强，高分子链段缠结被顺开且来不及重新恢复。这样就阻止了链段之间相对运动使内磨擦的减小,产生剪切稀化。
- ✓ **高剪切区：**当剪切速率很高时粘度可降至最小，因为大分子链段缠结在高剪切作用下已全部被拉直，呈现高度定向。



剪切力分布：



塑料的流动

温度对粘度的影响

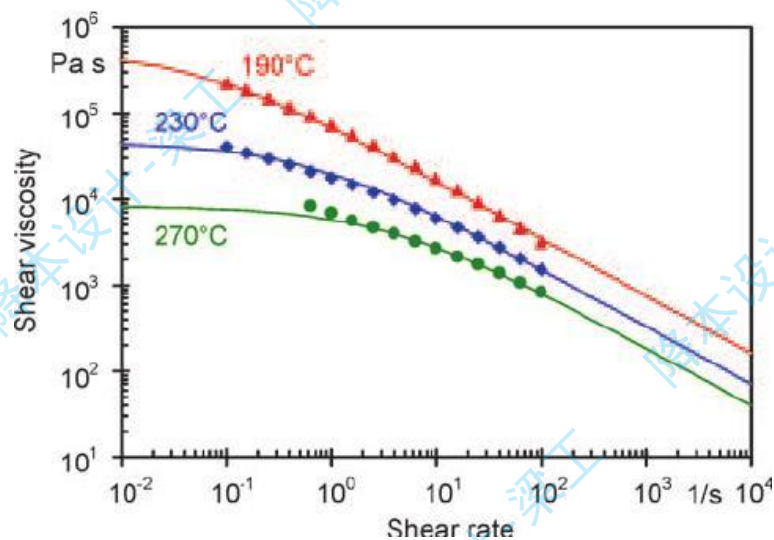
- ✓ 温度越高粘度越低，反之越高
- ✓ 温度越高，分子运动加快，分子间距离增大
- ✓ 不同的聚合物粘度对温度的敏感性有所不同

压力对粘度的影响

- ✓ 压力越高，粘度越大。
- ✓ 聚合物的压缩率的不同决定了不同材料的粘度对压力的敏感性不同：压缩率大的材料，粘度对压力的敏感性大

分子量对粘度的影响

- ✓ 分子量增加，粘度增加
- ✓ 常在高分子量的聚合物中加入一些低分子物质，如增塑剂等，来降低聚合物的分子量，以达到减小粘度，改善加工性能。

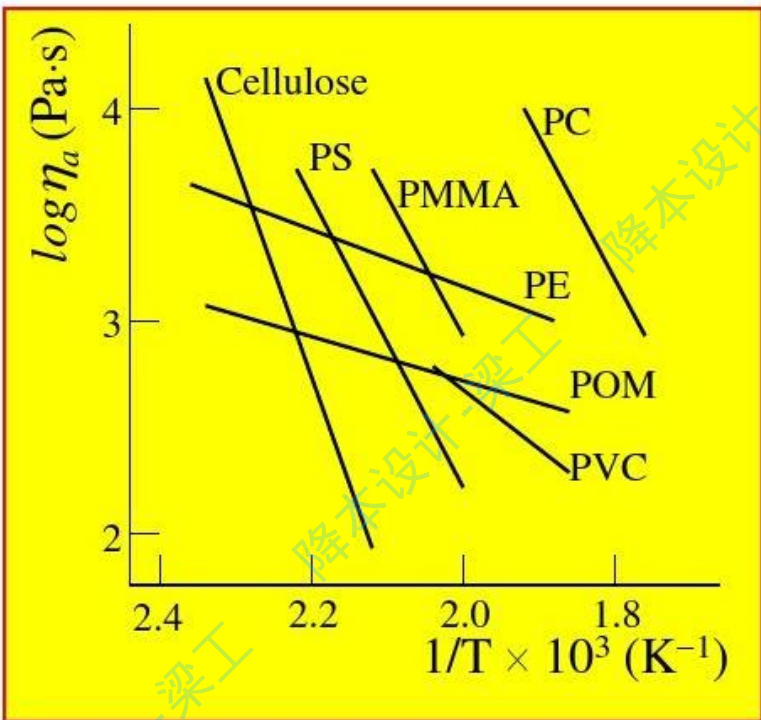


某牌号ABS 的剪切速率-粘度曲线

增加水口料(回收料)的塑料，流动性提升，主要是因为，塑料经回收后，分子链有降解，分子量下降，粘度降低。

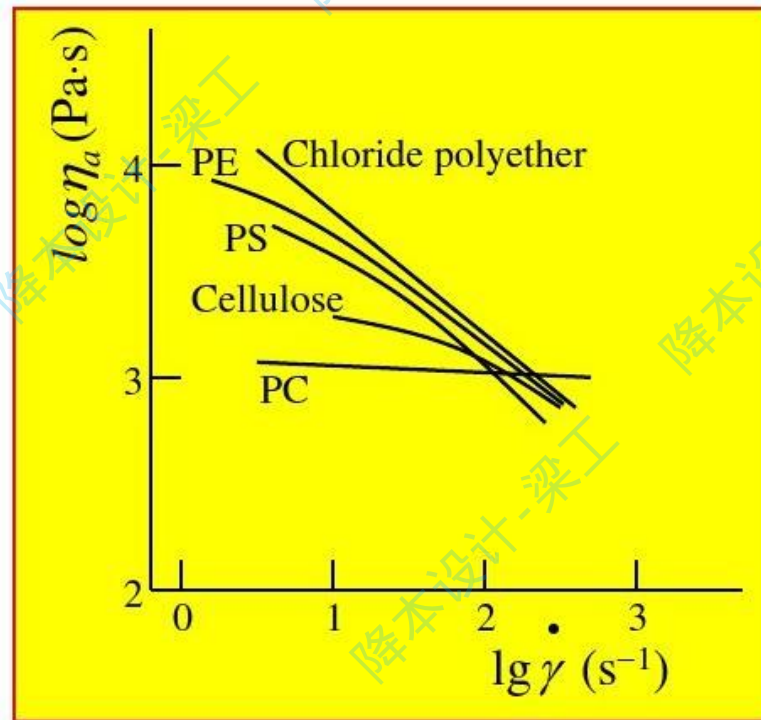


塑料的流动



温度敏感型塑料(Thermo-sensitive)

- ✓ 温度改变可以显著的影响材料的粘度
- ✓ 一般为极性大，刚性大的高分子，
如：PC, PMMA, PA, PSU, PEI, PBT等等



剪切敏感型塑料(Shear sensitive)

- ✓ 温剪切强度可以显著的影响材料的粘度
- ✓ 一般为柔性大的高分子，
如PP、PE, POM, PS, ABS等等

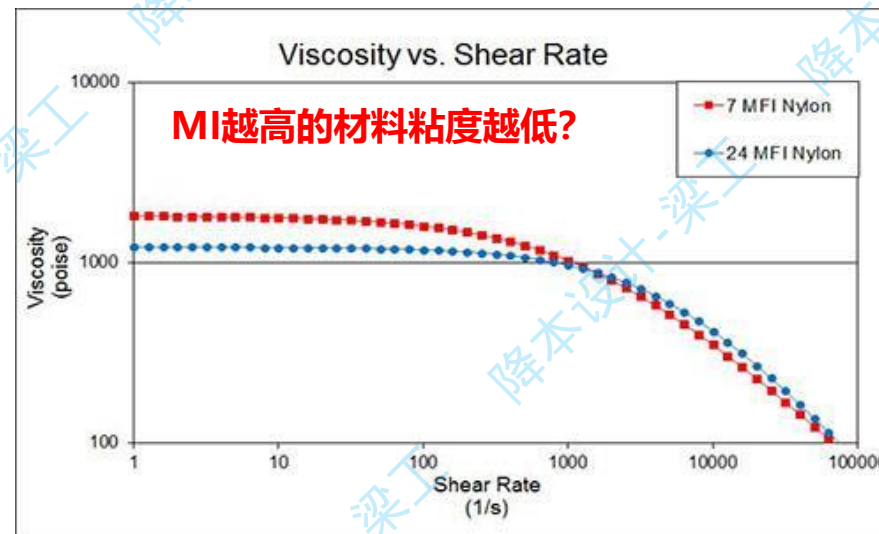


塑料的流动

实际差异

- ✓ MI高的材料，粘度越小，流动性越好，但并不是等同于两者有必然联系。
- ✓ 塑料的流动性受温度剪切速率影响。

	熔指MI/MVR	粘度 η
定义	熔体的流动速度	液体间阻碍相对运动的阻力因子
单位	g/10min或cm ³ /10min	Pa·s
用途	工业表征	研究、仿真
测试仪器	熔指仪	流变仪
剪切速率范围	窄	宽(10 ⁻¹ ~10 ⁵)
测试成本	低	高



尼龙A: 7g/10min(2.16Kg, 260°C)

尼龙B: 24g/10min(2.16Kg, 260°C)

剪切速率 > 1000s⁻¹时(注射速率), 尼龙A的粘度低于尼龙B, 尼龙A加工性能更好。



塑料的结晶

聚合物分子的有序化

结晶一般认为是低分子物质的行为，但是事实上塑料也可以以晶态及非晶态或者两种共存的方式存在。

结晶：分子从溶液中或熔化状态下的无序运动状态到规整排列的转变。

塑料结晶的特点：结晶速率慢，结晶不完全，晶粒不整齐。一般用结晶度，即塑料内结晶组织的质量与总质量之比来表征塑料的结晶程度。

结晶速率：塑料在特定条件作用下呈现出的结晶能力，由于塑料很难得到100%的结晶度，因此经常采用半结晶期 $t_{0.5}$ 作为评价塑料结晶速率和结晶能力的指标。

影响聚合物结晶的因素

分子链结构的规整程度（关键因素）

✓ 分子链的对称性越高，结晶能力升高：如PE的分子链对称性高，所以极易结晶，几乎在任何苛刻的条件下都能结晶。

分子链的空间立构规整性上升，结晶能力也提高

- ✓ 无规共聚通常使结晶能力下降
- ✓ 分子间氢键使结晶能力上升
- ✓ 支化越多，结晶能力下降
- ✓ 柔顺性好的分子链易结晶（如PE快速冷却仍能结晶，而PET缓慢冷却才能结晶）



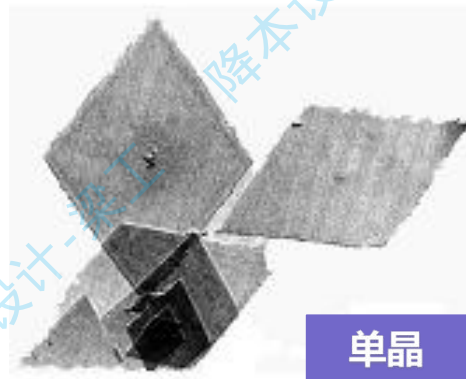
塑料的结晶聚合物结晶的形态

聚合物结晶的形态

高分子的结晶形态主要有球晶、单晶、伸直链晶片、纤维状晶、串晶、树枝晶等。球晶是最常见的一种形态。球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形式，呈球形，直径通常在0.5至100 μm ，大的甚至可达厘米数量级。



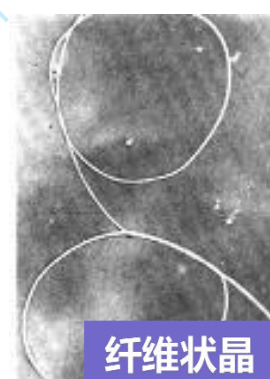
球晶



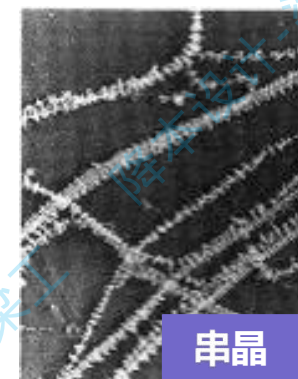
单晶



伸直链晶片



纤维状晶



串晶

名称	形状和结构	形成条件
球晶	球形或截顶的球晶。由晶片从中心往外辐射生长组成。	从熔体冷却或从>0.1%溶液结晶。
单晶	厚10~50nm的薄板状晶体，有菱形、平行四边形、长方形、六角形等形状。	通常只能在特殊条件下得到，一般在极稀溶液(0.01%~0.1%)中缓慢结晶生成的。
伸直链晶片	厚度与分子链长度相当的片状晶体，分子呈伸直链构象。	高温和高压（通常需几千大气压以上）
纤维状晶	“纤维”中分子完全伸展，总长度大大超过分子链平均长度。	受剪切应力（如搅拌），应力还不足以形成伸直链晶片。
串晶	以纤维状晶作为脊纤维，上面附加生长许多折叠链晶片而成。	受剪切应力（如搅拌），后又停止剪切应力时。



塑料的结晶

聚合物结晶的过程

大分子结晶过程与小分子有相似处

第一步:成核过程: 晶核受到两方面的影响

- ✓ 晶核内的分子影响周围分子生长
- ✓ 由于热运动的结果晶核也可能消失

第二步: 晶粒生长过程: 在 T_m 以上, 第二种影响占上风, 晶核消失比成长要快; 在 T_m 以下, 则第一种影响占上风, 晶核成长比消失要快。总的结晶速度是成长与消失速度之和。

结晶速度: 用某温度下结晶过程进行到一半时所用的时间 $t_{1/2}$ 的倒数来表征该温度下的结晶速度。

聚合物的结晶度

高聚物的结晶体中总是由晶区和非晶区两部分组成。

晶区: 规整排列到晶格中的伸直链晶片或折迭链晶片组成。

非晶区: 未排列到晶格中的分子链和链段, 折迭晶片中的链弯曲部分, 链末端, 空洞等。

晶区部分与非晶区部分并不是有着明显的分界线, 每个高分子可以同时贯穿几个晶区和非晶区, 而在晶区和非晶区两相间的交替部分有着局部有序的过渡状态, 即使晶区也存在许多缺陷。

结晶度: 试样中结晶部分的重量百分数或体积百分数。



塑料的结晶

温度是聚合物结晶过程最敏感性因素

- ✓ 当熔体温度接近熔点 T_m 时，温度较高，热运动激烈，晶核不易形成，形成了也不稳定，所以结晶速度小。
- ✓ 所以结晶速度小。随着温度下降，晶核形成速度增加，分子链也有相当活动性，所以晶粒形成速度也增加，总的结晶速度也增加。
- ✓ 温度再进一步降低时，虽然晶核形成速度继续上升，但熔体粘度变大，分子链活动性下降，不易排入晶格，所以晶粒生长下降。
- ✓ 当温度低于玻璃化温度 $T < T_g$ 时，链段不能运动，不能结晶。
- ✓ 一个聚合物的结晶敏感温度区域一般处于其熔点 T_m 以下 10°C 和玻璃化温度 T_g 以上 30°C 之间 ($T_g + 30^\circ\text{C} < T < T_m - 10^\circ\text{C}$)。对于同一高聚物而言，总是可以找到一总结晶速度最大时的温度，称为 T_{cmax} ，多数聚合物结晶速率最大的温度在熔点 T_m 的 $0.8 \sim 0.85$ 之间。
- ✓ 冷却速度：聚合物从熔点温度以上降到玻璃化温度以下的过程，它决定了结晶的程度。
- ✓ 过冷度：熔体温度和模具温度之差。注塑过程中，过冷度决定了冷却速度，从而决定了结晶度。

其他因素

- ✓ 塑料分子结构
- ✓ 低分子物质和固体杂质
- ✓ 应力和压力等因素



塑料分子的取向

定义：分子沿着某一方向上的有序排列，分子的取向使产品性能在分子方向上和垂直分子方向上产生差异。

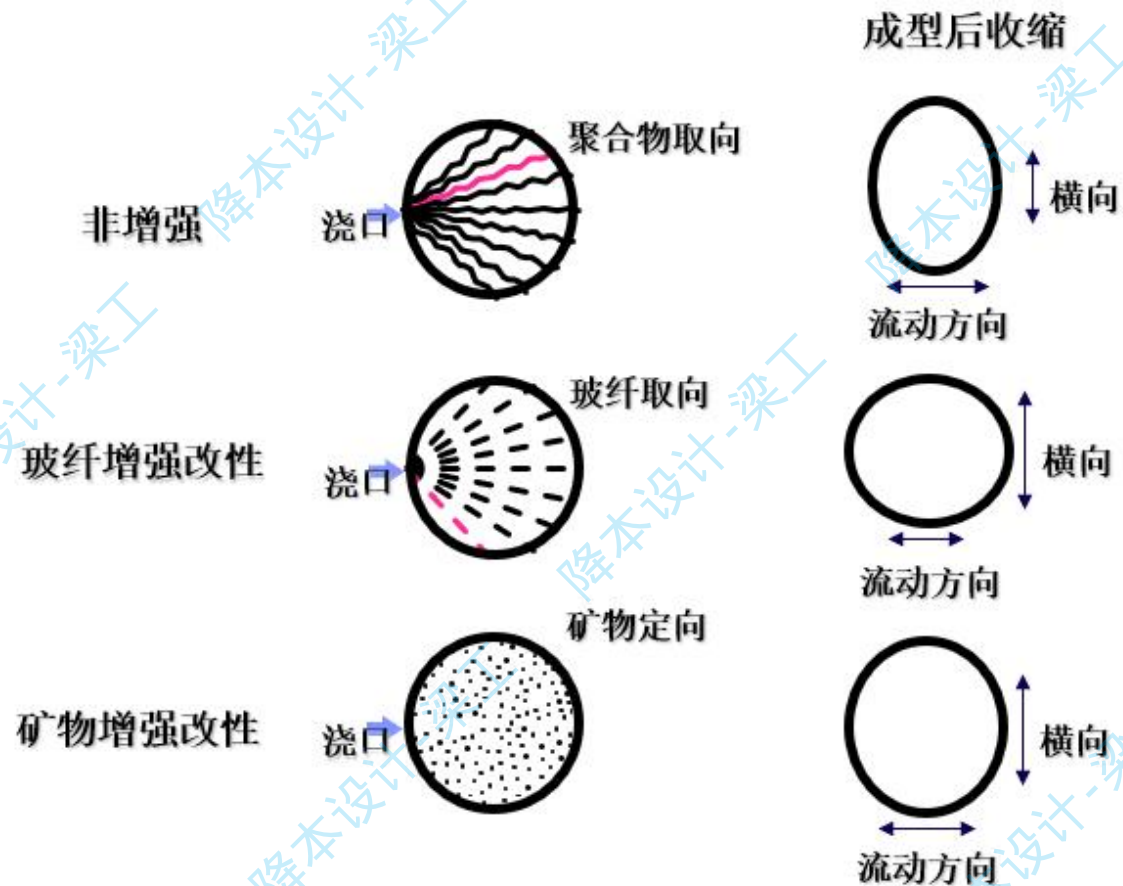
影响分子取向主要影响因素：

产品结构 增加壁厚 加强筋	定向 定向	↓
熔体温度： 增加熔体温度	定向	↓
模腔温度： 增加模腔温度	定向	↘
保压压力： 增加保压压力	定向	↑
注射速度： 增加注射速度	内部分子定向	↓



塑料分子的取向

分子取向对制品收缩的影响：



分子取向对强度的影响：

沿分子定向方向，强度大；垂直分子定向方向，强度低。



免责声明

梁工的技术建议-无论是以口头、书面还是以试验方式做出-均出于善意而为，都是基于我个人的认知，但我并不对此做任何担保。本PPT作为内部培训使用教材，如果引用的资料和图表涉及到版权问题，请知悉我，我将会在第一时间删除。

参考资料：

- 1、《工程塑料手册》，作者龚云表、主编石安富，上海科学技术出版2003年03月出版。
- 2、《注塑成型技术》，作者王兴天，化学工业出版社1989年12月出版。
- 3、艾邦高分子等网络平台公开的资料。

希望大家通过本PPT的学习对塑料入门建立一个系统的思维模型，快速找到问题的根源，结合实际情况实现提质增效降本的目标。因本人水平有限，编写难免有错误和不足之处，请大家多多指正。



THANKS

