

SHULIAO ZHIPIN JIAGONG

SHIYONG XINJISHU

塑料制品加工 实用新技术

陈海涛 崔春芳 童忠良 编著



化学工业出版社

塑料制品加工实用新技术

陈海涛 崔春芳 童忠良 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

塑料制品是近年来我国飞速发展的一类加工材料，它广泛地应用于国民经济的各个领域，在机械工业、电子电气工业、汽车工业、化学工业及人民日常生活中已成为重要的材料与加工方式，并发挥着越来越重要的作用。

本书是一本全面介绍塑料制品加工实用新技术及应用类专著，本书对塑料制品加工、塑料制品在上述各行业应用与发展趋势做了系统的阐述。

全书共分八章，介绍了塑料制品加工成型原理、塑料制品加工方法、塑料制品工艺与技术发展趋势及目前塑料制品加工理论基础；塑料初混合的设备及混合机理，并且介绍了目前塑料制品工业上采用的先进的配混工艺及配混方法；并且介绍了近几年出现的成型新技术、新工艺的内容以及成型加工的发展方向。

本书集塑料制品加工实用新技术普及与塑料制品在机械工业、电子电气工业、汽车工业、化学工业等行业应用信息为一体，可作为塑料制品加工人员、塑料材料研究与应用人员、制品设计人员、成型加工人员、制品检验人员和教学人员、塑料制品用户、塑料工业相关的营销人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料制品加工实用新技术/陈海涛，崔春芳，童忠良
编著. —北京：化学工业出版社，2010.1

ISBN 978-7-122-07280-1

I. 塑… II. ①陈…②崔…③童… III. ①塑料制
品-加工工艺 IV. TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 226208 号

责任编辑：夏叶清
责任校对：边 涛

文字编辑：李 玥
装帧设计：杨 北

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 30½ 字数 760 千字 2010 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：92.00 元

版权所有 违者必究

前 言

塑料制品是近年来我国飞速发展的一类加工材料，它广泛地应用于国民经济的各个领域，在机械工业、电子电气工业、汽车工业、化学工业及人民日常生活中已成为重要的材料与加工方式，并发挥着越来越重要的作用。

当今市场对塑料制品的需求越来越大，各行各业都要求塑料加工企业有更新颖、更多样、质量更优异的塑料制品出现。

我国塑料制品行业规模以上企业有 25000 个，从业人员 361 万人，塑料制品产量已达 800 万吨，销售额 2300 亿元。我国现有塑料机械生产企业 2000 多家，从业职工超过 126 万人，各种塑料机械产量 20 万多台。品种包括：原料配混、生产准备、注塑、挤塑、吹塑、压延、拉伸、发泡、压缩、浇铸、粉末成型、二次加工、废料回收、辅助机械和实验设备等，我国塑料机械市场容量达 320 亿元。

为了读者更多了解国外塑料制品工业发展状况与趋势，进一步了解国内改革开放三十年塑料工业发展的现状，普及并提高我国塑料加工技术水平，适应塑料制品加工发展的需要，帮助有关读者了解注塑制品生产的原料、模具、设备、工艺、质量等应用方面的关键知识，作者在大量搜集、综合整理国内外有关资料的基础上，结合自身的工作实践与国内塑料制品生产的实际应用情况，阐述了高聚物结构与特性的关系；塑料制品成型中常用的热塑性通用合成树脂以及热塑性工程塑料的种类；塑料制品成型中常见的添加剂的分类、化学结构及作用；塑料的成型特性及加工流变性能，阐述了塑料在成型过程中的物理、化学变化及目前的加工理论基础；塑料初混合的设备及混合机理，并且介绍了目前塑料制品工业上采用的先进的配混工艺及配混方法；塑料成型的主要方法和成型机理，并且介绍了近几年出现的成型新技术、新工艺的内容以及成型加工的发展方向。

本书主要从塑料制品加工实用新技术应用实例叙述为主，理论表述从简，表文并茂，可供塑料制品加工人员、塑料材料研究与应用人员、制品设计人员、成型加工人员、制品检验人员和教学人员参考。

有关塑料制品加工实用新技术与应用参阅了一些国内外的相关书籍、论文、报刊及网上最新的文献，同时也得到了有关专家以及许多塑料制品前辈和同仁的支持与帮助。由于篇幅所限，这里不一一列举，在此向他们致以衷心的感谢。高洋、王书乐、高新、王瑜、王月春、韩文彬、沈光欣、朱美玲等同志为本书的资料收集、插图及计算机录入和编排付出了大量精力，在此一并致谢。

在编撰此书时，由于时间仓促，再加之编者水平有限，难免会有遗漏或不准确之处，请读者指正并敬请有关人士提出意见和建议，以便于编者在再版时修正。

编 者
2009. 10

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、高聚物的基本概念	1
二、高聚物的分类	3
三、高聚物的结构与特性	4
第二节 塑料用高聚物	9
一、通用塑料	9
二、热塑性通用塑料	14
三、热固性工程塑料	23
第三节 塑料添加剂	26
一、塑料添加剂的类别及其作用	26
二、提高加工性能的添加剂	28
三、改进制品表面性能的添加剂	32
四、提高阻燃性能的添加剂	34
五、稳定化添加剂	34
六、提高着色的添加剂	38
七、提高力学性能的添加剂	40
第四节 塑料的配制与混合	43
一、概述	43
二、塑料的混合	43
三、塑料混合方法	45
四、塑料加工中混合设备及辅助设备	47
五、塑料干燥与输送	50
六、溶液的配制	57
第二章 塑料制品加工成型原理	59
第一节 塑料的成型加工性	60
一、塑料的可挤压性	61
二、塑料的可模塑性	61
三、塑料的可延展性	62
四、塑料的黏弹性	62
五、塑料的黏弹性变形与成型条件的关系	63
六、黏弹性变形的滞后效应	64
第二节 塑料的熔体流变性	64
一、聚合物熔体的流变行为	65
二、聚合物的流变性能	67
第三节 塑料在成型加工过程中性质的变化	69
一、不同温度下的力学聚集状态	69
二、塑料在成型过程中聚合物的变化	70

第三章 塑料制品加工方法	79
第一节 塑料制品加工概述	79
一、塑料成型加工	79
二、塑料制品对机械特性的要求	81
三、塑料制品的加工基础	81
四、塑料制品的加工性	81
五、塑料制品的加工方法	82
六、塑料制品的收缩	88
七、塑料制品的检测	88
第二节 塑料制品材料选材	91
一、概述	91
二、选材方法	95
第三节 塑料制品设备的选择	98
一、基本设备的结构	99
二、用于开模成型的设备	100
三、低压或中压成型的设备	100
四、高压成型设备	101
五、型材成型设备	101
第四节 塑料成型的主要方法	101
一、挤出成型	102
二、注射成型	105
三、气动成型	108
四、压缩成型	109
五、压注成型	110
第四章 塑料制品工艺与技术发展趋势	111
第一节 塑料制品加工过去和未来	111
第二节 工程塑料制品的成型加工发展趋势	112
一、工程塑料的成型加工与工艺性能	112
二、复合材料的成型加工	114
三、塑料涂覆制品的成型加工	117
四、塑料的机械加工	118
五、塑料的焊接加工	119
六、塑料的粘接加工	120
第三节 塑料成型机技术发展趋势	121
一、中空塑料成型机	121
二、热成型塑料片材机及片材发展趋势	124
第四节 塑料成型工艺技术的进展	126
一、塑料成型理论的研究	126
二、改革创新成型工艺	126
三、超高分子量聚乙烯工艺技术进展	132
四、新材料、新技术、新工艺的研制、开发与应用	135
第五章 机械工业用塑料制品与加工	142
第一节 概述	142
一、塑料成型机械在国民经济中的地位与作用	142

二、塑料成型机械是一个有很强增长力的行业	143
三、塑料成型机械的历史沿革及发展趋势	143
第二节 塑料成型的力学行为与成型材料的选用	144
一、概述	144
二、塑料的力学行为	146
三、塑料成型机械用的材料的选用	147
四、塑料成型机械用的抗磨结构材料的选用	150
第三节 塑料齿轮的特点与选材	153
一、概述	153
二、塑料齿轮的特点与选材	154
三、聚碳酸酯齿轮	159
四、浇铸尼龙大型塑料齿轮	161
五、机加工全塑齿轮	164
六、塑料齿轮的其他加工方法	169
七、塑料齿轮成型方法新工艺和新树脂	169
八、工程塑料拓展齿轮的设计及其应用	170
第四节 轴承类摩擦传动制品	174
一、概述	174
二、塑料轴承的特点与选材	174
三、聚四氟乙烯 (PTFE) 塑料轴承	176
四、改性氟塑料滑动轴承及水轴承	179
五、聚酰亚胺塑料精密轴承	182
六、聚甲醛/钢背复合材料轴承	183
七、玻璃钢旋转底盘	185
八、耐高温聚苯酯塑料轴承	186
九、耐高温聚苯塑料轴承	188
第五节 塑料轴承保持架	188
一、概述	188
二、塑料轴承保持架的特点	188
三、塑料轴承保持架材料	189
四、塑料轴承保持架的成型	193
第六节 活塞环类动密封制品	194
一、概述	194
二、塑料活塞环的特点与选材	196
三、尼龙活塞环	197
四、聚四氟乙烯无油润滑活塞环	200
第七节 塑料结构件与零部件	202
一、高强度多层尼龙复合叶片	202
二、Stanyl 在齿轮、轴承和轴承罩中的应用	204
三、聚四氟乙烯基机床导轨	204
四、聚四氟乙烯结构件与制造技术	207
五、聚醚醚酮阀片	209
六、Stanyl PA46 在微型电动机中的应用	211
七、纤维增强 PA66 内齿套	211

八、阻燃抗静电增强 PA6 风机叶片	212
第八节 MC 尼龙制品与加工	213
一、MC 尼龙的性能特点	213
二、MC 尼龙轴套的应用	216
三、MC 尼龙螺旋桨	217
四、MC 尼龙滑轮	218
五、MC 尼龙在圆锥破碎机上的应用	218
第九节 超高分子量聚乙烯在轴承、轴套及其他结构件上的应用	219
一、超高分子量聚乙烯的轴承设计	219
二、超高分子量聚乙烯在矿山机械上的应用	221
三、超高分子量聚乙烯在其他方面的应用	223
四、超高分子量聚乙烯陶瓷机械滤板	224
五、超高分子量塑钢复合物与吹塑成型技术	225
六、超高分子量塑料滑动轴承在汽车领域的应用	226
第六章 电子电气工业用塑料制品与加工	227
第一节 概述	227
一、概述	227
二、工程塑料在电子电气工业中的发展趋势	231
三、电子电气工业中塑料产品的市场要求	231
四、塑料在电子电气中的应用方向	232
五、塑料在家用电器的应用实例	232
六、消费电子电器用塑料发展趋势	234
七、我国电子电器产品用塑料的研发概述	236
第二节 电子电气工业中的选材	238
一、电子电气类塑料制品的选材	238
二、高性能电气塑料的选材	239
三、家电用塑料的分类与选材	240
第三节 塑料在电子工业中的应用	241
一、概述	241
二、绝缘	241
三、屏蔽	248
四、导电	250
五、导磁	251
六、电子工业用光刻胶	255
七、光刻胶在集成电路制造中的应用	256
八、环氧模塑料——封装材料	259
九、印刷电路板 (PCB) 及配套用的产品	260
第四节 绝缘塑料在电气工业中的应用	261
一、概述	261
二、电气工程用的绝缘塑料应用	263
三、电气用的特种工程塑料	266
四、Stanyl PA46 在电子电气工业的应用	271
第五节 电气用绝缘塑料薄膜	272
一、概述	272

二、聚丙烯双向拉伸薄膜	272
三、聚苯乙烯双向拉伸薄膜	274
四、聚酯双向拉伸薄膜	275
五、聚碳酸酯平膜挤出薄膜	277
六、聚酰亚胺绝缘薄膜	278
七、聚四氟乙烯绝缘薄膜	278
八、聚酰亚胺、聚全氟乙丙烯复合薄膜	278
九、聚氯乙烯绝缘带	279
十、聚醚醚酮耐热电绝缘带	280
第六节 塑料在电工零部件、电线电缆中的应用	281
一、概述	281
二、阻燃聚乙烯电气零部件	282
三、聚氯乙烯塑料电工制品	284
四、改性聚苯醚电气零件	286
五、聚氯乙烯挤出包覆电线电缆	287
六、聚氯乙烯缠绕管	290
七、芯层发泡聚氯乙烯复合管	291
八、微孔聚四氟乙烯绝缘柔软射频电缆	292
第七节 塑料在电器设备结构件上的应用	293
一、概述	293
二、电器结构件	293
三、模压与注射成型工程塑料结构件	294
四、电子电气结构件及电信设备组件与 PPE 和 PPS 材料	295
第八节 塑料在家用电器中的应用	295
一、概述	295
二、家用电器用塑料件的设计与选择	299
三、家用电器用塑料件常用塑料	302
第九节 聚苯硫醚 (PPS) 在电子电气上的成型加工与应用	304
一、概述	304
二、PPS 分子结构特性	305
三、成型加工	305
四、电子电气零件应用	307
第十节 新型电子环氧塑封材料研究展望	307
一、概述	307
二、典型配方、工艺及性能	308
三、未来电子封装的发展	309
四、环氧塑封材料技术的发展	312
五、覆铜板对环氧树脂性能提出新要求	312
第七章 汽车工业用塑料制品与加工	315
第一节 概述	315
一、国际汽车塑料应用现状	315
二、国内汽车塑料应用的趋势	315
三、国际汽车塑料化应用方向	317
四、国际汽车环保节能塑料化的趋势	318

五、国际汽车用塑料的趋势	322
第二节 汽车工业中的塑料成型新工艺	324
一、概述	324
二、汽车用塑料制品成型工艺	325
三、塑料成型新工艺	326
第三节 汽车工业中高性能材料的开发及其应用	329
一、概述	329
二、汽车高性能复合材料的历史和现状	329
三、汽车工业中高性能塑料材料的开发	334
四、汽车高性能塑料材料的应用	338
第四节 汽车工业中商用车车身塑料的应用	339
一、概述	339
二、车身塑料材料的使用趋势	340
三、车身塑料应用的饱和性分析	341
第五节 汽车主要塑料部件上的应用	342
一、概述	342
二、汽车塑料构件材料的性能	344
三、汽车塑料构件材料的选材	345
四、汽车塑料构件成型加工方法	348
五、汽车构件材料与零部件的开发	348
第六节 工程塑料汽车配件与应用	352
一、概述	352
二、常用工程塑料的性能特点及用途	352
三、工程塑料在汽车内饰上的应用	359
第七节 汽车内饰件用塑料制品与应用	361
一、概述	361
二、汽车方向盘	361
三、汽车仪表板	363
四、汽车门内板	366
五、汽车塑料坐垫、座椅、扶手	368
六、汽车空调塑料件	369
七、发动机罩及地垫	370
八、烟灰缸、缸体及盖板	370
九、汽车顶棚、后围复合材料	370
十、汽车暖风机、空调塑料件、侧窗防霜器	370
十一、挡位标牌、暖风操纵面板、操纵旋钮及导光块	370
第八节 汽车外装件用塑料制品与应用	370
一、概述	370
二、汽车保险杠	371
三、汽车车身壁板材料	375
四、车灯罩与车灯框	380
五、汽车散热器格栅	381
六、汽车挡泥板	382
七、散热器水箱	384

八、导流板	384
九、翼子板	384
十、进气道	384
十一、刮水器片组件	384
十二、节气门和离合器脚踏板	384
十三、汽车底盘件	385
十四、其他零件	385
第九节 汽车功能结构件用塑料制品与应用	386
一、概述	386
二、汽车发动机	386
三、进气歧管	389
四、摇臂盖	390
五、其他塑料件	390
六、用塑料制造发动机油底壳	390
第十节 汽车塑料燃油箱发展与应用	392
一、概述	392
二、国内外汽车塑料燃油箱发展现状	393
三、燃油系统技术的发展	394
四、塑料燃油箱成型加工方法	394
五、塑料燃油箱组成结构	396
六、塑料燃油箱的设计与制造	396
第十一节 玻璃钢/复合材料在我国汽车工业中的应用	400
一、我国汽车工业发展状况及其对玻璃钢/复合材料的需求	400
二、玻璃钢/复合材料在中国汽车工业中的应用现状	402
三、玻璃钢/复合材料在我国汽车工业中的应用前景与问题	405
第十二节 我国汽车塑料行业发展中存在的问题与建议	406
一、美国金融风暴对中国汽车业的影响与问题	406
二、我国汽车塑料行业发展面临新的机遇与挑战	407
三、我国汽车塑料行业发展中存在的问题	407
四、对中国汽车塑料行业发展的几点建议	408
五、大力推动中国汽车电子行业的发展	408
第八章 化学工业用塑料制品及其加工	411
第一节 概述	411
一、塑料腐蚀的定义类型	411
二、塑料腐蚀对聚合物性能的影响因素	412
第二节 常用塑料的耐化学品性能	412
一、塑料腐蚀与防腐机理	412
二、塑料的耐化学品性能	413
第三节 工程塑料的耐腐蚀性	414
一、工程塑料耐腐蚀分析	414
二、工程塑料耐腐蚀性评定标准	415
三、工程塑料腐蚀性数据的测定	415
四、各种工程塑料的耐腐蚀性	415
五、影响 SMC 材料/BMC 材料耐化学腐蚀性的因素	418

第四节 防腐蚀塑料的选择	418
一、选择的原则、方法和步骤	420
二、塑料的物性特点与选择	421
三、塑料的耐化学品性能试验	422
第五节 塑料在化工防腐工程中的应用	424
一、塑料防腐结构材料	424
二、塑料换热器及塑料电除雾器	427
三、塑料反应器、塑料吸收器及塑料塔器	432
四、塑料储罐及电解槽	433
五、化工设备衬里	434
六、塑料管道	441
七、氟塑料管材及管配件	443
八、塑料阀门	447
九、塑料泵和风机	449
十、塑料涂层	451
第六节 塑料密封材料在化工中的应用	453
一、概述	453
二、密封氟塑料	453
三、成型填料与油封——橡胶唇形密封圈	455
四、成型填料与油封——橡胶 O 形圈	460
五、成型填料的摩擦阻力	464
六、其他塑料密封材料及塑料填料	465
第七节 工程塑料在化工中的其他应用	466
一、概述	466
二、化工防腐	466
三、化工机械	467
四、防腐涂层	467
五、密封配套产品	467
第八节 塑料防腐应用实例	468
一、概述	468
二、氯化聚氯乙烯 (CPVC) 的防腐应用实例	468
三、塑料防腐应用实例	469
四、塑料防腐装置的质量检验	471
参考文献	474

第一章 绪 论

第一节 概 述

塑料是一种合成的或用天然材料改性而得到的、以高分子化合物为基体的固体材料。

塑料的问世虽然较晚，但发展却极快，已深入到国民经济的方方面面，成为国民经济的支柱产业之一。目前高分子合成材料正在逐渐地与其他各种材料如木材、陶瓷、棉、毛、麻等并驾齐驱，在各种工业部门获得日益广泛的应用。同时，对其他新技术的发展作出很大的贡献。塑料也同金属材料 and 陶瓷材料一起，已成为当今三大主要结构材料。

塑料的主要成分是高聚物树脂。树脂这一名词的来源，是由天然树木分泌出的脂质物而得名的。树脂连接着塑料中的其他组成部分，使其具有各种性能。根据各种不同的需要，可以加入各种不同性能的添加剂，如填充剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、防静电剂、防老化剂、增强剂等。在塑料中，树脂约占总量的40%~100%，树脂的种类、性质以及它在塑料中所占的比例的大小，对塑料的性能起着主导作用。虽然在塑料中要加入各种添加剂，它们也可以改变塑料的某些性质，但是，树脂的特性仍是决定塑料性能和用途的根本因素。

高分子合成材料之所以能得到这样广泛的应用，除了由于其原料来源广泛外，主要是因为它具有很多的优良性能。例如，塑料质地轻盈，可以制成各种日常用品；工程塑料不仅具有较高的强度，有的还具有耐磨性好、阻力系数低的特点；有的塑料还具有优良的吸震和消声作用等，除了以上这些优良性能外，高分子材料还有很好的加工性能。

高聚物之所以具有如此优良的使用和加工性能，是由于高聚物的内在因素——大分子的内外结构所决定的。高聚物的物理性能是大分子运动的宏观表现，例如，机械力场作用下的分子运动，表现为高聚物的力学性能；热力场作用下的分子运动，表现为高聚物的热性能；分子力场的分子运动，表现为高聚物的溶液性质等。因此搞清高聚物的结构是了解分子运动的基础。所以，研究高聚物的结构，了解分子内和分子间相互作用的本质，就能够了解分子运动的实质，从而建立起微观及亚微观的结构与宏观的性能之间的联系。为掌握现有高聚物的性能规律并能正确地选用，必须从结构入手，认识其结构与性能之间的关系。为了对现有的高聚物进行改性或针对特定的性能要求，合成出相应结构的新型高聚物，也必须对结构和性能有一个深入的了解。总之，结构和性能的研究是沟通高分子合成、改性、加工和应用的桥梁。

一、高聚物的基本概念

1. 高聚物的定义

由一种或几种结构单元通过共价键连接起来的分子量很高的化合物。又称高分子化合物。例如聚氯乙烯是由氯乙烯结构单元重复而成，其分子式可简写为 $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)}_n\text{-}$ ，式中 n 为结构单元（或重复单元）数，称聚合度。

尼龙-66 $\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{C(=O)]}_n\text{-}$ 则由两种结构单元 $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH-}$ 和 $\text{-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{C(=O)-}$ 多次重复而成，聚合物的分子量一般很高，达 $10^4\sim 10^6$ 。若聚合物的分子量已经很高，再增加几个结构单元并不显著影响其物理机械性能者，称为高聚物，泛指的高聚物多是

单体通过聚合形成的高聚物；若聚合物的聚合度很低（几至几十），再增加几个结构单元对其性能有明显影响者，则称低聚物或齐聚物。在炼油工程中，生成齐聚物的聚合过程有时也称叠合。

一般地说，聚合物、高聚物和高分子化合物表达的意义大致相同。高聚物是在一定的温度和压力下在有引发剂和催化剂等存在下由单个分子聚合而成。随着科学技术的发展，塑料制品的应用越来越广泛，由于塑料制品成本低并具有优良的性能，与传统的金属、玻璃等产品展开了激烈的竞争。

目前聚合物的种类达几百类，已用于生产的主要有二十多类。经过加入添加剂、接枝等方法对聚合物进行改性，在世界范围内已制造出大约一千七百多种可加工的塑料原料。单体是生成聚合物的基本原料，单体的简单分子能够与同类分子或不同类分子发生反应而形成聚合物（塑料）。单体是聚合物最小的重复结构单元，如苯乙烯是聚苯乙烯塑料的单体，氯乙烯是聚氯乙烯的塑料的单体。

聚合是一种化学反应，反应中单体分子连接在一起形成大分子，大分子具有一定的分子量，是最初单体分子量的加合。若聚合时包含两个或两个以上的单体，这个过程称为共聚合。聚合物分子结构的形成由聚合反应决定，因此聚合条件（温度、时间、单体浓度、催化剂和引发剂的浓度等）必须进行合理的选择才能得到所要求的聚合物结构。

2. 高聚物的分子量及分子量分布

高聚物的分子量是组成高聚物的各原子的原子量的总和。高聚物最根本的特点是其分子量很大，一般总在一万以上，而低分子物的分子量都低于一千。

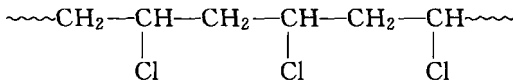
高聚物主要用作材料，材料的基本要求是强度。高聚物的强度与分子量密切相关。根据研究，初具强度的高聚物有一个最低的临界分子量，否则就不能叫做高聚物。例如聚碳酸酯的临界分子量为 1.1 万，聚异丁烯为 1.7 万，聚苯乙烯为 3.5 万。因此在高聚物合成、成型加工、应用等科学技术中，分子量总是需要考虑的重要指标。

由于聚合物的分子量有分散性的特点，因此仅有平均分子量，还不足以表征聚合物分子的大小，因为两块试样，平均分子量可能相同，但分子量分布却可能有很大差别，因此许多实际工作和理论工作还需知道分子量分布的情况。

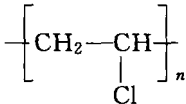
分子量分布是聚合物最基本的结构参数之一，它对于高分子材料有以下几点重要意义：①掌握对高分子材料加工条件的控制；②清楚高分子材料的使用性质；③明确聚合反应机理；④了解溶液性质。

虽然高聚物的分子量很大，构成的原子数成千上万，但其每一个高分子大都由许多相同的、简单的结构单元通过化学键（主要是共价键，也有离子键或金属键）重复连接而成，所以高分子的基本结构是比较简单的。

通常将形成高聚物的低分子原料叫做单体。由一种单体形成的高聚物叫做均聚物。例如聚氯乙烯是由氯乙烯单体形成的均聚物，其结构式为：



为方便起见，可简写为：



其中， $\text{—CH}_2-\underset{\underset{\text{Cl}}{|}}{\text{CH}}\text{—}$ 是聚氯乙烯高分子链的基本结构单元，简称结构单元。高分子结构单元的

数目叫做聚合度。对于聚氯乙烯来说，它的结构单元又是它的高分子链的重复结构单元，简称重复单元。重复单元是高分子链中的一节，所以叫做链节。

低分子化合物一般有固定的分子量，例如水的分子量是 18，但高聚物却是分子量不等的同系物的混合物。这种高聚物分子量大小不均一的特性，称为高聚物分子量的多分散性。这就导致高

聚物具有分子量分布范围,以准确地表征高聚物的分子量。例如分子量为10万的聚氯乙烯,可能由分子量从2万到20万不同大小的聚氯乙烯高分子混合组成。因此高聚物的分子量或聚合度是一平均值。

根据采用的统计方法不同,高聚物的平均分子量主要分为数均分子量、重均分子量、Z均分子量和黏均分子量。正是由于统计方法的不同,所得到的同一高聚物的平均分子量也不同。

高聚物的分散指数,通常是将重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)的比值作为衡量高聚物分子量多分散性的尺度,称为多分散指数,常用HI来表示。即 $HI=M_w/M_n$ 。

高聚物分子量的多分散程度,通常用“分子量分布”表示。如图1-1所示是两种典型高聚物的分子量分布曲线。

图1-1中曲线1表示高聚物分子量多分散性小;曲线2表示高聚物分子量多分散性大。除了平均分子量外,分子量分布也是影响高聚物性能的重要因素之一。低分子部分将使高聚物强度降低,分子量过高的部分又使成型加工时塑化困难。不同高分子材料应有其合适的分子量分布。合成纤维的分子量分布宜窄,而合成橡胶的分子量分布则不妨较宽。

高聚物分子量和分子量的分布又可作为加工过程中各种工艺条件选择的依据。例如,加工温度的选择、成型压力的确定以及加工速度的调节等。此外,分子量分布的测定还可以为聚合反应的机理及其运动学以及老化过程等研究提供必要的信息。

在工业生产中,常用熔体流动速率或熔融指数来表征高聚物熔体的流动性,同时也能间接表征高聚物分子量的大小。熔体流动速率是热塑性高聚物熔体在一定温度和载荷下,每10min内通过熔体流动速率测定仪标准模口流出的熔体质量(以克计)。同时,也常用在温度相同但载荷不同的条件下测定的两个熔体流动速率值之比来表征高聚物的分子量分布,此比值常称为流动比。高聚物熔体的流动性具有分子量依赖性,因此分子量和分子量分布直接影响加工时高聚物熔体的黏度大小。

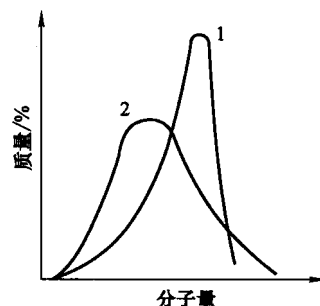


图1-1 两种典型高聚物的分子量分布曲线

二、高聚物的分类

在有机化学中,高聚物的种类很多,有天然的也有人工合成的,为了便于研究,需要从不同角度对聚合物进行分类。常用的几种分类方法如下。

1. 按主链元素组成分类

可分为碳链、杂链和元素有机聚合物三大类。

① 碳链聚合物的主链完全由碳原子构成,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等。它们在聚合物中占很大比例,是主要的通用聚合物,系塑料工业和橡胶工业的基础。

② 杂链聚合物的主链除碳原子外,尚有氧、硫、氮等杂原子,如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚砜等,它们主要用作工程塑料和合成纤维。

③ 元素有机聚合物的主链主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成,如有机硅树脂等(即聚硅氧烷);侧链一般为有机基团,如甲基、乙烯基和苯基等。它们主要用作耐油、耐高温和耐燃等特种材料。主链和侧链均由碳以外的元素构成的聚合物,专称无机聚合物。

2. 按性质和用途分类

可分为橡胶、化学纤维、塑料、胶黏剂和涂料,前三者通常称为合成材料。

① 橡胶是弹性体,分子间次价力小(约 8.4kJ/mol),在很低应力下可发生很大的可逆形变(可达 $500\%\sim 1000\%$),起始模量很低($<1\text{MPa}$),但模量随形变的发展而增大。无负荷时为无定形结构,拉伸时晶区的熔融温度(T_m)要低于使用温度,玻璃化温度很低($T_g=-110\sim -40^\circ\text{C}$)。制品需经交联(硫化)以防止拉伸时大分子滑移,增大可逆形变。聚异戊二烯、顺式-1,4-聚丁二烯和丁苯-30共聚物等都是符合上述要求的高弹性橡胶。橡胶也可进一步分为热塑性橡胶

(如 SBS 等) 和硫化 (加热硫化) 橡胶 (如聚丁二烯橡胶等)。

② 纤维却是次价力大 ($>21\text{kJ/mol}$)、形变能力小 ($<10\%\sim 15\%$)、模量高 ($>3.5\text{GPa}$) 的材料, 一般是结晶聚合物。成纤聚合物均为线型结构并具有适宜的分子量, 可以采用溶液或熔体纺丝, 适宜的拉伸可使其力学性能进一步提高。适合于纺丝的典型聚合物有聚酯、聚酰胺和聚丙烯腈等。

③ 塑料是以合成树脂 (在不少场合, 纯聚合物常称树脂) 或化学改性的天然高分子物质为主要成分, 加入填料、增塑剂或其他添加剂, 在一定温度和压力下能加工成型的聚合物材料, 其次价力 ($8.7\sim 21\text{kJ/mol}$)、模量 ($150\sim 3500\text{MPa}$) 和形变量 ($<0.5\%\sim 800\%$) 等介于橡胶和纤维之间, T_m 和 T_g 可在很大范围内变化。塑料还可依合成树脂的受热行为进一步细分为热塑性塑料 (如聚氯乙烯、聚苯乙烯) 和热固性塑料 (如酚醛树脂、脲醛树脂等); 也可按材料硬度或柔性分成软塑料 (如聚乙烯) 和硬塑料 (如酚醛树脂、聚苯乙烯等)。除胶黏剂、涂料一般无需加工成型而可直接使用外, 橡胶、化学纤维和塑料等通常需用相应的成型方法加工成制品。

此外, 还可按聚合物的来源分为天然聚合物 (如纤维素、淀粉等)、合成聚合物 (如氯化腈腈橡胶、各种烯类聚合物等) 和半合成聚合物 (如醋酸纤维素等)。按合成反应的名称分为加成聚合物 (即加聚物)、缩合聚合物 (即缩聚物) 和开环聚合物等。还有按聚合物的应用功能分为通用高分子、特殊高分子、功能高分子、仿生高分子和医用高分子等。

三、高聚物的结构与特性

1. 高聚物的结构

聚合物结构: 大分子链是以结构单元借共价键结合而成, 许多大分子链通过分子间相互作用聚集成聚合物材料, 因此, 聚合物结构可分为链结构和聚集态结构。

链结构包括重复单元的化学结构及其连接方式、结构单元中取代基的立体化学结构、链的形状和构象等。链结构又称为一级结构, 其中包括尺度不同的两类结构。

近程结构即第一层次结构, 指单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构。例如, 聚氯乙烯和聚苯乙烯, 两者化学组成不同, 性质当然不同。同是聚氯乙烯, 每个分子并非一样, 结构上还可以有许多异构。

远程结构即第二层次结构, 指单个高分子的大小和在空间所存在的各种形状 (构象)。例如, 是伸直链、无规线团还是折叠链、螺旋链等。

聚集结构又称为二级结构, 指高分子整体的内部结构, 包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子之间是如何堆砌的, 称第三次结构。如相互交缠的线团结构, 由折叠链规整堆砌而成的晶体等。织态结构为高层次结构, 它是不同高分子间或者高分子与添加剂分子间的排列或堆砌结构。例如, 高分子合金和复合材料的结构。

高分子的链结构是反映高分子各种特性的最主要的结构层次, 直接影响聚合物的某些特性, 例如, 熔点、密度、溶解性、黏度、黏附性等。聚集态结构则是决定聚合物制品使用性能的主要因素。

现将高分子的链结构的研究内容及聚合物的结构层次总结于图 1-2。

高聚物的各级结构综合决定了高聚物的各种物理状态和物性。高分子链的近程结构主要通过制备高分子的化学过程 (聚合反应) 来确定; 要改变高聚物的一级结构, 就必须改变其化学反应, 也就是必须改变价键。高分子链的远程结构和聚集态结构主要受外界物理因素影响, 例如, 温度、压力和加工过程条件的变化。近程结构是远程结构和聚集态结构的基础, 而远程结构和聚集态结构又影响近程结构化学变化的难易程度, 因此, 这三个层次的结构就彼此相互制约地决定高聚物的各项性能。

(1) 高分子链一级结构

① 高分子链的近程结构

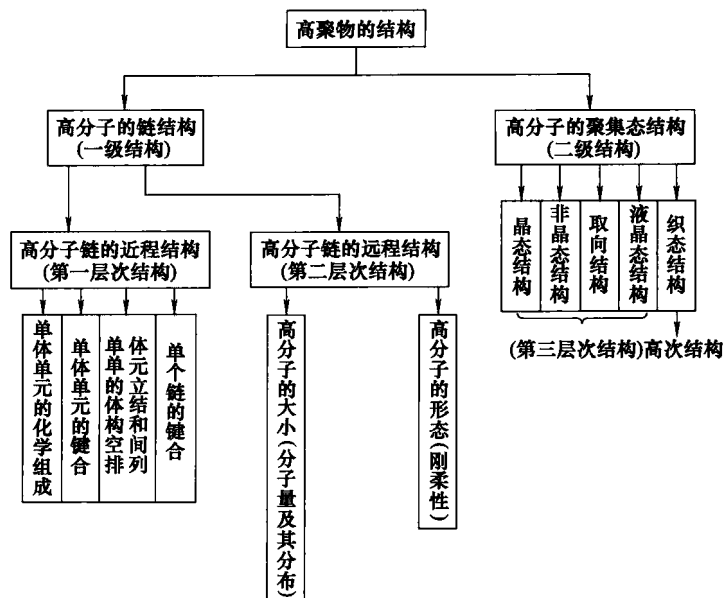


图 1-2 高聚物结构的分类

a. 单体链节的化学组成。从化学键中组成原子的成分来看，聚合物可以分为两大类。由同一种原子组成的主链为全同链，由不同原子组成的主链叫杂链。一个原子形成全同链或杂链的能力，和它在元素周期表中的位置有关。一般来说，只有少数元素能形成大分子，它们主要是周期表中的ⅣB、VB和ⅥB族的元素。

把高分子分为三类进行讨论。

④ 分子链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子，如聚苯乙烯、顺-1,4-聚丁二烯、聚丙烯等，它们大多由加聚反应制得，这类高聚物不易分解，较易成型加工，主要缺点是容易燃烧，耐热性较差，容易老化。

⑤ 分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以原子共价键相连接的杂链高分子，如聚甲醛、聚酰胺、聚砜等，这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合反应制得的，由于主链带有极性，所以较易水解，但是，耐热性、强度均较高，故通常用作工程塑料。

⑥ 主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、锗、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含有碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有机取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，纯由其他元素组成，例如氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度较低。

除了结构单元的组成之外，在分子链的自由末端，通常含有与链的组成不同的端基。由于聚合物链很长，端基虽占聚合物整体的量很少，但却直接影响高聚物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始，所以封闭端基可以提高这类聚合物的热、化学稳定性。

b. 构型。分子中各原子在空间的相对位置和排列叫做构型，这种化学结构不经过键的破坏或生成是不能改变的。

④ 理想构型。正四面体的中心原子（如碳、硅、 P^+ 、 N^+ ）上四个取代基或原子如果是不对称的，则可产生异构体，这样的中心原子叫做不对称中心原子。例如，结构单元型的高分子，在每一个结构单元中有一个不对称碳原子 C^+ ，每一个链节就有两种旋光异构体，见图 1-3。

它们在分子中有三种键接方式，即将 $C-C$ 键拉伸放在一个平面上，H 和 X 分别处于平面的上下两侧。当取代基在平面两侧作不规

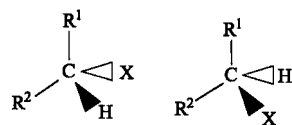


图 1-3 旋光异构图