

高分子合成和成型 加工工艺

贺 英 编著



GAOFENZI HECHENG HE CHENGXING
JIAGONG GONGYI



化学工业出版社

上海汽车工业教育基金会资助

高分子合成和成型 加工工艺

贺英 编著



化学工业出版社

本书以高分子合成工艺和成型加工工艺为基本内容，联系高分子材料制造工艺的实际以及高分子工艺学的最新进展，将高分子合成工艺与加工工艺有机地结合起来，论述塑料、橡胶等高分子材料的原料合成、加工工艺和最终成型机械的关系，结合高分子材料的生产方法、性能与应用穿插进行阐述。首先介绍了高分子合成原理、合成方法、合成品种、生产的工艺及设备，然后在介绍聚合物的加工性能、流变性能、加工过程中的物理和化学变化等加工理论基础的前提下，系统介绍了塑料、橡胶等成型物料的组成与配方原理及配料方法；成型加工技术和工艺手段；成型加工条件、工艺参数与制品质量之间的关系。主要内容包括塑料成型物料的配制，塑料的挤出成型、注射成型、压制成型、压延成型、吹塑成型、热成型、薄膜拉伸等加工方法；橡胶的塑炼、混炼和硫化技术；高分子复合材料的加工成型技术。使读者可以掌握高分子材料成型加工的各种方法、技术和手段，了解成型加工条件、工艺参数与制品质量之间的关系。适合高分子材料成型加工工程技术人员及相关专业大专院校师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子合成和成型加工工艺/贺英编著. —北京：化学工业出版社，2013.6
ISBN 978-7-122-16988-4

I . ①高… II . ①贺… III . ①高分子材料-合成材料-生产工艺②高分子材料-成型-工艺
IV . ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 074359 号

责任编辑：白艳云

装帧设计：关 飞

责任校对：战河红

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：北京市振南印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12^{3/4} 字数 309 千字 2013 年 8 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：36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高分子工艺学包括合成工艺和加工工艺两方面，而一般有关高分子成型加工的教材和书籍都只是单纯的一些加工工艺的介绍（如注塑、挤出、吹塑等及其工艺影响因素），缺乏高分子材料制造工艺的实际，使高分子合成工艺与加工工艺脱节，读者较难理解对不同种类高分子材料选用不同加工工艺和成型设备的深层次原因。

《高分子合成和成型加工工艺》以高分子工艺学原理为基本内容，结合高分子合成与加工工艺学原理穿插进行阐述。与一般的高分子成型加工教材和传统的合成书籍不同，本书不只是单纯的加工工艺方法和原理的介绍，也不是按高分子材料品种进行分类介绍，而是以制造高分子合成材料的成型加工工艺的基本原理为主线，在阐述高分子合成和加工方法及原理的同时，结合高分子工业的实际，论述相关工艺适用的高分子材料品种、成型加工技术和工艺手段、成型加工条件、工艺参数与制品质量之间的关系；并在相应的章节中穿插介绍高分子合成方法和工艺影响因素；同时密切关注高分子科学的发展方向，介绍高分子材料合成和成型加工工艺的特点和发展，将高分子成型加工理论、高分子合成工艺原理与高分子工业的实际相结合。

贺 英
2013年1月
于上海大学材料科学与工程学院

目 录

第一篇 高分子合成工艺 /1

第一章 绪论	2
第一节 高分子合成工业概述	2
一、高分子合成材料	2
二、高分子合成工业	5
第二节 合成高分子材料的生产过程	7
第二章 原料的来源及精制	9
第一节 主要原料来源及类型	9
一、生产加聚型高聚物所需单体	9
二、生产逐步聚合型高聚物所需单体	10
三、溶剂	11
第二节 单体的生产路线	11
一、石油化工路线	11
二、煤炭路线	16
三、农副产品路线	17
第三节 单体中杂质对聚合反应的影响	18
一、单体中杂质的来源	18
二、杂质对聚合物生产过程及产品质量的影响	19
第四节 单体的精制	21
一、单体的精制	21
二、单体的质量控制	22
三、其他原料中的杂质	23
第五节 催化剂和引发剂的配制过程	24
一、引发剂及其配制过程	24
二、催化剂及其配制过程	27
三、引发剂和催化剂的安全问题	29

第三章 聚合反应设备	30
第一节 高聚物生产过程基本特点	30
第二节 聚合反应设备	32
一、聚合反应器	32
二、搅拌	35
第三节 聚合反应热排除设备	38
第四节 聚合反应加热设施	40
一、炉灶加热	40
二、电加热	41
三、饱和水蒸气加热	41
四、热水加热	41
五、导热油加热	41
第四章 聚合反应实施方法及工艺控制	43
第一节 自由基聚合实施方法	43
一、自由基聚合工艺基础	43
二、本体聚合工艺	49
三、悬浮聚合工艺	50
四、乳液聚合工艺	53
五、溶液聚合工艺	57
第二节 离子聚合与配位聚合实施方法	58
一、概述	58
二、阴离子型聚合（负离子型聚合）	59
三、阳离子型聚合	60
四、配位聚合	61
五、基团转移聚合	64
第三节 逐步聚合（缩聚）反应实施方法	64
一、概述	64
二、熔融缩聚	66
三、溶液缩聚	67
四、界面缩聚	68
五、固相缩聚	69
第五章 聚合物生产的后处理过程	70
第一节 分离提纯	70
一、分离提纯原则	70
二、分离提纯方法	70
第二节 干燥	71
一、聚合物树脂常用的干燥方法	72

二、合成纤维常用的干燥方法	72
第三节 溶剂回收	73

第二篇 塑料成型工艺 / 75

第六章 聚合物加工简述	76
第一节 聚合物加工简述	76
一、聚合物加工简述	76
二、高分子材料的加工性能	77
第二节 成型物料的组成及配制	81
第三节 物料混合和分散机理	85
一、混合的基本原理	85
二、混合效果的评定	86
三、主要混合设备	86
第四节 配料工艺简介	87
一、粉料和粒料的配制	87
二、溶液的配制	88
三、糊的配制	88
第七章 塑料的一次成型	89
第一节 挤出成型	89
一、挤出成型概述	89
二、挤出成型设备	90
三、挤出成型原理	92
四、挤出成型的工艺过程	93
第二节 注射成型	96
一、注射成型概述	96
二、注射成型设备	96
三、注射成型的工艺过程	99
四、塑化原理	100
五、注射成型工艺的影响因素	101
第三节 压制定型	104
一、压制定型概述	104
二、模压成型的工艺过程	105
三、模压成型的工艺特征	106
四、模压成型工艺的影响因素	107
第四节 压延成型	109
一、压延成型概述	109
二、压延原理	109
三、压延成型设备	109

四、压延成型的工艺过程	110
第五节 滚塑成型	112
一、滚塑成型概述	112
二、滚塑成型的工艺过程	112
三、滚塑成型工艺的影响因素	113
第六节 其他成型方法	113
一、铸塑成型	114
二、模压烧结成型	115
三、传递模塑	116
四、泡沫塑料的成型	117
第八章 塑料的二次成型	119
第一节 中空吹塑成型	119
一、中空吹塑成型概述	119
二、中空吹塑成型的工艺过程	119
三、中空吹塑成型工艺的影响因素	121
第二节 热成型	122
一、热成型概述	122
二、热成型的工艺过程	123
三、热成型工艺的影响因素	124
第三节 拉幅薄膜的加工成型	126
一、拉幅薄膜成型概述	126
二、拉幅薄膜成型的工艺过程	127
三、拉幅薄膜成型工艺的影响因素	128
第四节 冷成型	129

第三篇 橡胶加工工艺 / 131

第九章 橡胶胶料的组成及配制	132
第一节 橡胶	132
一、天然橡胶	132
二、合成橡胶	133
第二节 配合剂	134
一、硫化剂	134
二、硫化促进剂	134
三、防老剂	135
四、增塑剂	136
五、填料	136
第三节 配方设计	138
一、配方系统	139

二、配方种类	139
三、配方设计原则	139
四、配方设计程序	139
第十章 胶料的加工	140
第一节 塑炼	140
一、塑炼目的	140
二、塑炼机理	141
三、塑炼的影响因素	142
四、塑炼方法和设备	143
五、橡胶的塑炼特性	145
第二节 混炼	145
一、混炼概述	145
二、混炼工艺	146
第三节 压延	148
一、橡胶压延概述	148
二、橡胶压延的工艺过程	148
三、橡胶压延工艺的影响因素	151
四、常用橡胶的压延特性	152
第四节 压出	153
一、压出的工艺过程	153
二、压出工艺的影响因素	156
第十一章 橡胶硫化	157
第一节 硫化对橡胶性能的影响	157
一、硫化概述	157
二、硫化对橡胶性能的影响	157
第二节 硫化曲线及硫化的四个阶段	159
一、硫化起步阶段	160
二、欠硫阶段	160
三、正硫阶段	160
四、过硫阶段	160
第三节 橡胶硫化程度的测定	161
第四节 硫化机理	162
一、硫黄硫化	162
二、非硫黄硫化	167
第五节 硫化工艺	170
一、硫化温度和时间	170
二、硫化压力	171
三、硫黄用量	172

四、硫化介质	172
五、硫化方法	173

第四篇 纤维纺丝工艺 / 175

第十二章 合成纤维的纺丝加工	176
----------------	-----

第一节 成纤聚合物的结构与特性	176
一、成纤聚合物的结构与性质	176
二、纤维的主要性能指标	177
第二节 纤维的纺丝加工	177
一、熔融纺丝	178
二、干（湿）法纺丝	178
三、其他纺丝方法	180

第五篇 高分子复合材料的成型加工 / 183

第十三章 高分子复合材料的成型加工	184
-------------------	-----

第一节 高分子复合材料的组成	184
一、高分子复合材料概述	184
二、高分子复合材料的组成	184
第二节 高分子复合材料的性能	185
第三节 高分子复合材料成型工艺	186
一、高分子复合材料成型概述	186
二、高分子复合材料的成型工艺	186

参考文献 / 193

第一篇

高分子合成工艺

- 第一章 绪论 / 2
- 第二章 原料的来源及精制 / 9
- 第三章 聚合反应设备 / 30
- 第四章 聚合反应实施方法及工艺控制 / 43
- 第五章 聚合物生产的后处理过程 / 70

第一章

绪 论

重点：三大合成材料和生产工艺过程

难点：合成高分子材料的生产过程

第一节 高分子合成工业概述

一、高分子合成材料

1. 高分子材料的类型及品种

人类在长期的生产和生活中获得了利用天然有机材料的丰富知识，如使用蛋白、棉毛、蚕丝、纤维素、木材、生皮、天然橡胶等天然高分子材料。

随着生产的发展和科学技术的进步，这些天然高分子材料远不能满足需要。通过适当方法可将高分子化合物制成合成纤维制品、塑料制品、橡胶制品等；还可用作涂料、胶黏剂、离子交换树脂等材料。这些用合成的高分子化合物为基础制造的有机材料，统称为合成材料。至今，人类已合成了大量品种繁多、性能各异的高分子化合物——合成材料。

如今，天然和合成高分子材料在人类的生活中无处不在，主要用途见图 1-1。

合成工艺学所研究的对象主要是合成高分子材料，由于塑料、合成纤维、合成橡胶产量最大，与国民经济和人民生活有密切的关系，因此称之为三大合成材料。

高分子材料的类型及品种有以下几种。

(1) 塑料 塑料是以合成树脂或化学改性的天然高分子为基本成分，配以一定助剂，能够塑造成一定形状并且保持这种形状不变的材料。其分子间次价力、模量和形变量等介于橡胶和纤维之间。具有质轻、绝缘、耐腐蚀、美观、制品形式多样化等待点。

塑料的分类 根据生产及使用情况分为：通用塑料、工程塑料。

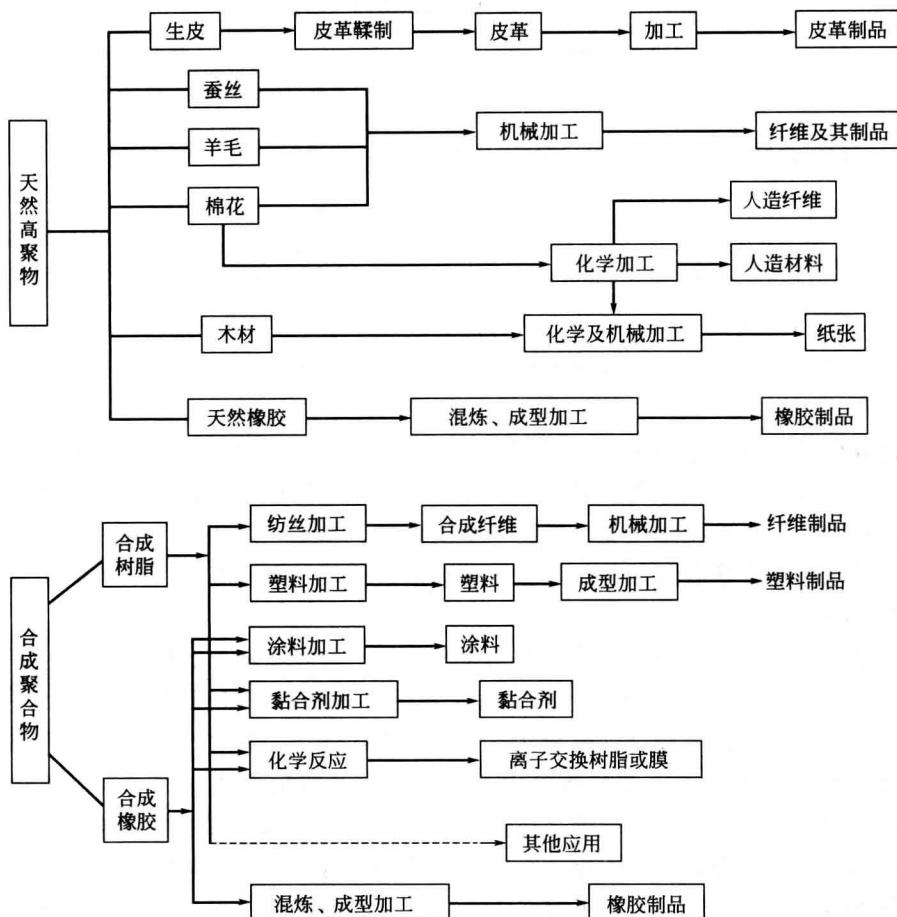


图 1-1 天然高聚物和合成高聚物的主要用途

通用塑料产量大、成本低、性能多样化，主要用来生产日用品和一般工农业用材料，如 PE、PP、PS、PVC 等。例如聚氯乙烯塑料可制成人造革、塑料薄膜、泡沫塑料、耐化学腐蚀用板材、电缆绝缘层等。

工程塑料产量不大，成本较高，但具有优良的机械强度或耐摩擦、耐热、耐化学腐蚀等特性。可作为工程材料，制成轴承、齿轮等机械零件以代替金属、陶瓷等，如尼龙（做拉链、齿轮）、ABS、PC、聚酰亚胺、聚砜等可以代替金属材料使用的塑料。

根据受热后的特性分为热塑性塑料：可反复受热软化或熔融，如聚乙烯、聚氯乙烯等；热固性塑料：经固化成型后，再受热不能熔化，强热则分解，如酚醛树脂、环氧树脂等。前者为线型结构的高分子，受热时可以软化和流动，可以反复多次塑化成型，次品和废品可以回收利用，再加工成产品。后者为体型结构的高分子，一经成型便发生固化，不能再加热软化，不能反复加工成型，因此，次品和废品没有回收利用的价值。塑料的共同特点是有较好的机械强度（尤其是体形结构的高分子），作结构材料使用。其性能比较见表 1-1。

(2) 橡胶 橡胶是用化学方法合成的弹性体（主要指人工合成橡胶）。经硫化加工可制成各种橡胶制品。通常与天然橡胶混合使用。某些种类的合成橡胶具有较天然橡胶更为优良的耐热、耐磨、耐老化、耐腐蚀或耐油等性能。

表 1-1 热塑性塑料和热固性塑料

项目	热塑性塑料	热固性塑料
加工特性	受热软化、熔融、塑制成一定形状，冷却后固化定型	未成型前受热软化、熔融，可塑制成一定形状，在热或固化剂作用下，一次硬化定型
重复加工性	再次受热，仍可软化、熔融，反复多次加工	受热不熔融，达到一定温度分解破坏，不能反复加工
溶剂中情况	可溶	不溶
化学结构	线型高分子	由线型分子变为体型分子
举例	PE、PP、PVC、ABS、PMMA、PA、PC、POM、PET、PBT 等等	PF、UF、MF、ER、UP 等等

合成橡胶的分类：根据产量和使用情况合成橡胶可分为通用合成橡胶与特种合成橡胶两大类。

通用合成橡胶，人工合成用来代替部分天然橡胶，如丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶（顺式聚丁二烯橡胶）、乙丙橡胶、异戊橡胶等，用于生产轮胎、胶鞋、胶管、胶带等。

特种合成橡胶，具有特殊性能的橡胶，主要含硅、氟等，用于生产耐热、耐老化、耐油或耐腐蚀等特殊用途的橡胶制品，如氟橡胶、有机硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氯醇橡胶等。

(3) 纤维 高分子纤维分为天然纤维和化学纤维。前者指蚕丝、棉、麻、毛等。后者是以天然高分子或合成高分子为原料，经过纺丝和后处理制得。纤维的次价力大、形变能力小、模量高，一般为结晶聚合物。后者又可分为人造纤维（如黏胶纤维、醋酸纤维等）和合成纤维（如尼龙、涤纶等）。人造纤维是用天然高分子（如短棉绒、竹、木、毛发等）经化学加工处理、抽丝而成的。合成纤维是用低分子原料合成的线型结构的高分子量合成树脂，通过纺丝得到的材料。合成纤维的化学组成和天然纤维完全不同，是从一些本身并不含有纤维素或蛋白质的物质如石油、煤、天然气、石灰石或农副产品，先合成单体，再用化学合成与机械加工的方法制成纤维。如聚酯纤维（涤纶纤维）、聚丙烯腈纤维（腈纶纤维）、聚酰胺纤维（锦纶纤维或尼龙纤维）、聚乙烯醇缩甲醛纤维（维纶纤维）、聚丙烯纤维（丙纶纤维）、聚氯乙烯纤维（氯纶纤维）等。全世界范围以前面三种合成纤维产量最大。纤维的特点是能抽丝成型，有较好的强度和挠曲性能，作纺织材料使用。此外，尚有具有耐高温、耐腐蚀或耐辐射的特种用途的合成纤维，如聚芳酰胺纤维、聚酰亚胺纤维等。

合成纤维的特点：合成纤维与天然纤维相比较，具有强度高、耐摩擦、不被虫蛀、耐化学腐蚀等优点。缺点是不易着色，未经处理时易产生静电荷，多数合成纤维的吸湿性差。因此制成的衣物易污染，不吸汗，夏天穿着时易感到闷热。

(4) 涂料 涂料是指涂布在物体表面能够形成具有保护和装饰作用的膜层材料。一般比塑料、纤维或橡胶用的高聚物平均分子量低。

(5) 胶黏剂 胶黏剂是以合成或天然高分子化合物为主体制成的具有良好黏结能力的物质。要求聚合物能够润湿被黏结物体的表面，在适当条件下转变为固态的高聚物从而牢固地黏结物体（如溶剂蒸发、冷却、压力）。分为天然和合成胶黏剂两种，应用较多的是合成胶黏剂。

(6) 功能高分子材料 功能高分子材料除具有聚合物的一般力学性能、绝缘性能和热性能外，还具有物质、能量和信息的转换、传递和储存等特殊功能。已实用的有高分子信息转换材料、导电高分子材料、生物降解高分子材料、高分子形状记忆材料和医用、药用高分子材料等。

2. 高分子材料发展简况及发展方向

(1) 天然高分子材料的利用 1826 年 M. Faraday 发现了天然橡胶的组成是 C_5H_8 。

(2) 天然高分子材料的改性 1839 年 C. Goodyear 发现了橡胶的硫化，人们发明了由天然橡胶经过硫化制成橡胶制品的工艺；1869 年 Hyatt 发明了硝酸纤维素用樟脑增塑后的赛璐珞塑料（第一个半合成的高分子材料）。

(3) 合成高分子材料的开发和发展 第一个合成的高分子材料是酚醛树脂（1907 年）。

20 世纪初期化学工业市场开始出现纯粹合成的第一种合成树脂与塑料——酚醛树脂与塑料。1925~1935 年逐渐明确了有关高分子化合物的定义，高聚物的分子量概念，聚合同系物以及合成高分子化合物的缩聚反应和聚合反应等基本概念与原理。在此基础上诞生了“高分子化学”这一新兴学科。30 年代后，随着高分子化学学科的建立，人们阐明了聚合反应机理，掌握了分子量控制方法。工业上用缩聚反应合成了聚酰胺（尼龙），用加成聚合反应合成了丁苯橡胶、氯丁橡胶、聚氯乙烯塑料等，并发现了高压法聚乙烯等。40 年代初，由于第二次世界大战所需橡胶是战略性物资，必须大力发展合成橡胶，并且着眼于石油化工解决原料资源问题，从而发展了由石油裂解气体生产丁二烯、乙烯与苯乙烯的工业生产方法，奠定了石油化学工业的基础。50 年代以后，由于发现了由有机金属化合物和过渡金属化合物组成的催化剂体系，可以容易地使烯烃、二烯烃聚合为性能优良的高聚物，因此对原料烯烃、二烯烃的需要量急增。许多以煤和粮食为原料的化工产品纷纷转向石油路线进行生产，石油化学工业迅速扩大增长。60 年代以后，逐渐建立了化学纤维工业、合成橡胶工业和塑料工业。相继建成了若干大型石油化工基地，如燕山、兰州、吉林、大庆、齐鲁、金山、仪征、高桥、辽阳等。它们以石油裂解气为原料，已形成了合成纤维工业、合成橡胶工业和合成树脂与塑料工业的骨干企业，使我国高分子合成材料工业迅速发展。

目前，高分子材料的发展方向是：从结构材料发展到功能材料；从单一的材料向复合材料发展，如用芳族聚酰胺做耐强材料；从单纯配方调节向预定性能生产发展。

3. 高分子材料的特点及作用

(1) 高分子材料的特点 塑料、合成橡胶、合成纤维是最重要的三大合成材料。高分子合成材料的主要特点是：原料多，生产容易，成本低，加工快；品种多，性能多种多样，用途广泛，适应能力强（通过改性可以得到多种性能）；具有特种功能，如塑性、弹性、韧性、耐腐蚀、防辐射、绝缘。

由于这些特点使得高分子材料成为近代各技术部门中不可缺少的材料。

(2) 高分子材料的作用 高分子材料的作用突出表现在如下几个应用领域：医疗卫生，医疗器械、人造器官；农业，地膜；石油采矿工业；建筑，涂料、塑化地板；信息、能源。

二、高分子合成工业

1. 高分子合成工业

(1) 任务 将基本有机合成工业生产的单体（小分子化合物）通过聚合反应合成为高分子化合物，为高分子合成材料成型工业提供基本原料——树脂。基本有机合成工业、高分子合成工业和高分子合成材料成型工业是密切相联系的三个工业部门。

高分子合成材料的制备过程：经过石油开采、石油炼制、基本有机合成、高分子合成、高分子合成材料成型等工业部门。

(2) 采用手段 聚合反应。

(3) 原料 我国石油资源比较丰富,煤炭资源也不少。由最基本的原料:石油、天然气、煤炭等制造高分子合成材料的主要过程见图 1-2。

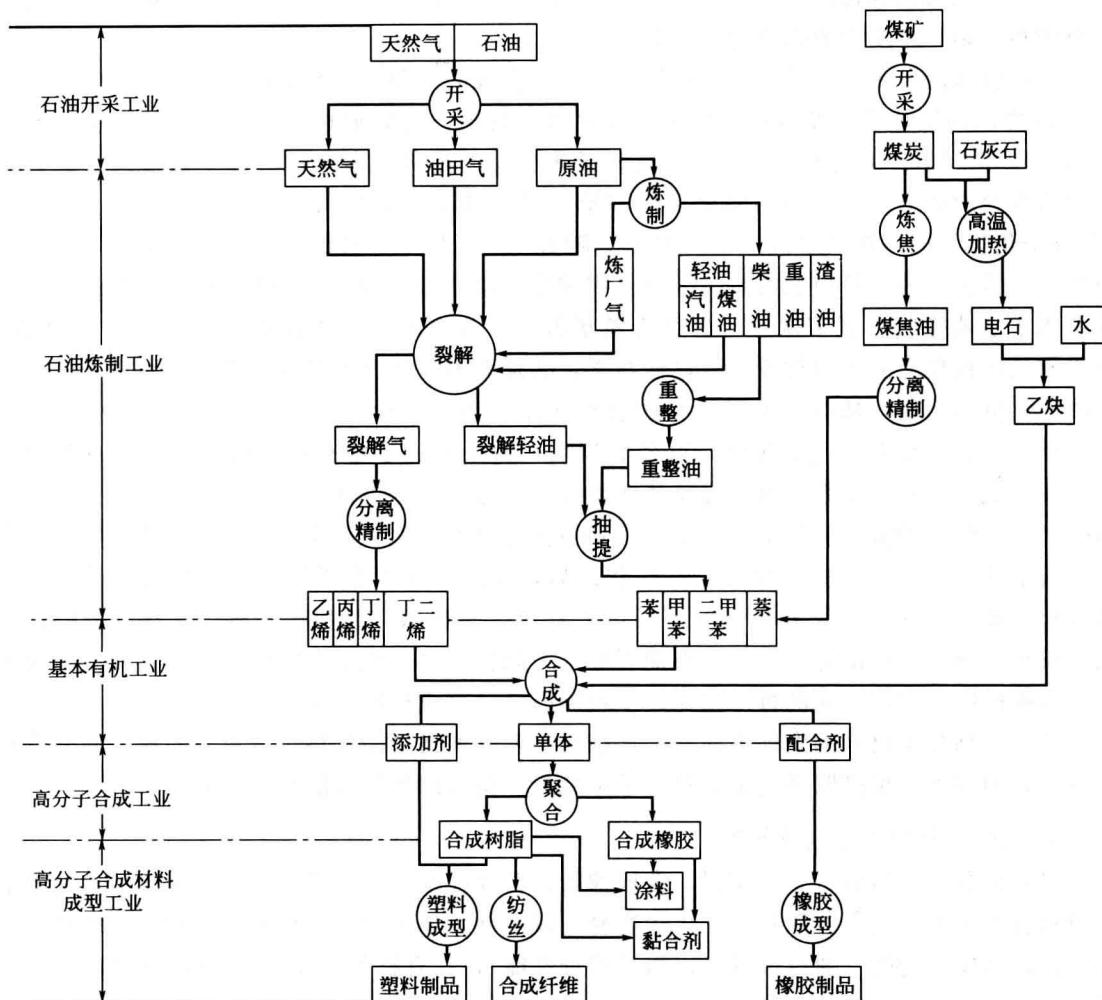


图 1-2 制造高分子合成材料的主要过程

2. 新工艺、新产品的开发

新工艺、新产品开发前要调查了解新产品的用途，具备什么性能，原料来源，产品去向，三废处理等。

(1) 产品性能的考查 生产流程评价的一个重要指标是考察产品性能,因为高分子合成工厂生产的高聚物主要为合成材料工业提供原材料,它的性能好坏,直接影响合成材料的性能。

(2) 原料路线的考查 生产工厂所用主要原料——单体的生产路线应当从充分利用天然资源和经济合理性方面进行考查。

(3) 能量消耗与利用的考查 节约能源是当前生产中需要高度重视的问题。因此生产中

能量消耗的高低和各工艺过程中释放出来的热能是否回收利用，成为评价生产流程的重要条件。

(4) 生产技术水平的考查 在现代化工业生产中，考查生产技术的先进与否，不能只着眼于采用现代化生产技术的水平，例如是否使用电子计算机控制，而应当综合地从其工艺经济情况进行考查。主要包括以下几点。

① 聚合方法的选择。聚合方法的选择取决于聚合物性质，要求的产品形态，聚合反应特点，单体与催化剂性质以及基本的必要操作工序（过程）。首先要考虑的是所生产的聚合物的性质和形态，包括平均分子量和分子量分布。生产中要求能够掌握自由控制产品平均分子量的技术，即生产不同牌号产品的技术。

② 生产工艺的改革。高分子化合物工业生产中，同一种生产方法由于引发剂或催化剂的改进可以大大缩短聚合反应时间或简化生产过程，从而增加产量、降低成本。

(5) 调查资料 确定研究路线，制定工艺路线，开展小试工作，进行性能测试，提出一定的参数，进行中试设计安装，进行中试生产，经应用达到要求、鉴定合格后产品正式投产。

第二节 合成高分子材料的生产过程

从高分子化学课程中我们知道，能够发生聚合反应的单体分子应当含有至少两个能够发生聚合反应的活性官能团（或原子）。在高分子化学中，我们用反应式来表示一种聚合物的聚合过程很简单，只是一个方程式。但在工厂里具体实施却要经过许多步骤，一般的生产过程经历以下几个过程并需要相应的设备和装置。

合成高分子材料的生产过程可用方框图表示，如图 1-3。

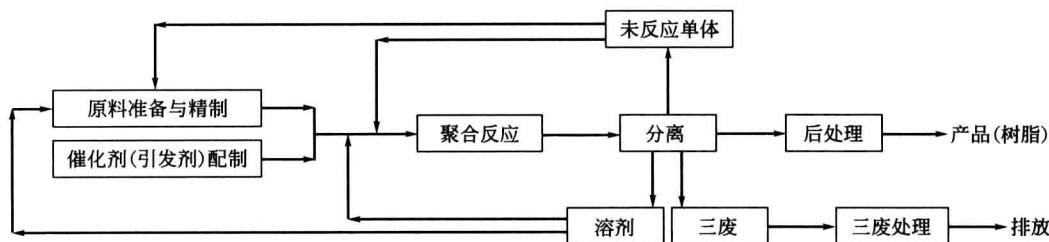


图 1-3 合成高分子材料的生产过程

合成高分子材料的生产过程主要包括以下 7 个生产过程。

① 原料准备与精制。包括单体、溶剂、水等原料的贮存、洗涤、精制、干燥、调整浓度等过程和设备。因为单体在贮存运输中加了阻聚剂，而且原料中的杂质可能使聚合反应产生阻聚作用和链转移反应，使产品的平均分子量降低；或对于聚合催化剂产生毒害和分解，因而使聚合催化作用大大降低；或者使逐步聚合反应过早地封闭端基而降低产品平均分子量，还可能产生有损于聚合物色泽的副反应等，所以原料需要精制。

② 催化剂（引发剂）配制。包括聚合用催化剂、引发剂和助剂的制造、溶解、贮存、调整浓度等过程和设备。