

聚合物科学与工艺学引论

〔美〕H. S. 考夫曼 J. J. 法尔西塔 编

科学出版社

聚合物科学与工艺学引论

〔美〕H. S. 考夫曼 J. J. 法尔西塔 编

吴景诚 钱文藻 杨淑兰 译



科学出版社

1986

内 容 简 介

本书是美国塑料工程师学会教本，共十一章，内容为：聚合物科学绪论、聚合、聚合物改性、聚合物分子的大小和重量、聚合物形态、聚合物的转变和松弛、聚合物的力学性能、流变学、挤出、注射成型、聚合物的其它加工方法。每章末都有思考题和习题。全书对高分子科学的基本概念、聚合物的结构特征、聚合物的结构与性能的关系、聚合工艺、聚合物改性和加工成型等均作了评述和概括。各章执笔人都是知名专家。国内外有关专家普遍认为这是一本优秀的聚合物工程学的基础教本。

本书可供高等院校有关专业师生作为教学用书，也适于从事聚合物工程的科技人员参阅。

H. S. Kaufman, J. J. Falcetta
INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE
AND TECHNOLOGY

An SPE Textbook
John Wiley & Sons, 1977

2096/61
聚合物科学与工艺学引论

〔美〕H. S. 考夫曼、J. J. 法尔西塔 编

吴景诚 钱文藻 杨淑兰 译

责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街167号

中国科学院植物所印刷

新华书店北京发行所发行 北京新华书店经售

1986年9月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1986年9月第一次印刷 印张：19 1/4

印数：0001—2,850 字数：502,000

统一书号：13031·3294

本社书号：4663·13—4

定 价：5.40 元

中译本前言

高分子材料具有许多独特而优异的性能,用途十分广泛,世界年产量现已达亿吨量级。在年产 6000 万吨塑料产品中,80% 以上皆用于包装、建筑、汽车、机械制造和电器工业。新技术的突破往往依赖于新材料的出现。高分子材料不仅是人们生活和生产必需的物质基础,而且影响到有关领域的发展。例如,有了耐腐蚀的含氟高分子材料,才解决了制取原子能工业所需要的浓缩铀的问题;有了耐高温和耐烧蚀的增强高分子材料,才有可能制造宇宙飞船、人造卫星和洲际导弹等。当前各个领域新技术的发展,需要各种各样的材料,对高分子材料提出越来越高的要求。

一切生命物质的基本结构单元都是高分子。高分子科学工作者尚有协同生物学者探索生命奥秘的任务。正在萌芽的高分子仿生学就是运用生物学知识和生命现象研究高分子的一门新兴边缘学科。

以高分子科学为基础的高分子材料科学的任务是研究材料的组成、结构和性能之间的内在联系,发掘现有高分子材料在各方面的应用潜力,为实现分子设计、制取预期性能的新高分子材料提供科学依据。高分子科学主要由高分子化学、高分子物理和高分子工程学三个部分组成,内容包括以有机化学为基础的高分子合成化学,以普通物理化学和统计力学为基础的高分子物理化学,以生物化学和高分子合成为基础的生物高分子,以物理学中弹性力学和塑性理论为基础的高分子流变学,以及聚合过程和聚合物加工成型中许多比较复杂的工艺和工程问题。掌握这一门综合性学科需要比较渊博的理论知识和丰富的实践经验。

H. S. 考夫曼和 J. J. 法尔西塔的这本著作对高分子科学的基本概念、聚合物的结构特征、聚合物的结构与性能的关系、聚合

工艺、聚合物改性和加工成型等皆作了评述和概括。全书十一章，各章执笔人皆是现在在高教、科研或生产前沿工作的知名专家。本书取材新颖，立论根据充足，理论联系实际，简明扼要，是一本比较理想的教材。

吴景诚、钱文藻和杨淑兰三同志将这一著作译成中文出版，对我国从事高分子科学和材料的科技工作者和高校师生了解和运用这一领域的成就无疑将有所裨益。

徐 健

1984年8月，成都

序 言

几年前，我们当中的 H. S. 考夫曼开始讲授题为“聚合物科学与工艺学引论”的短期课程，这通常是由塑料工程师学会在技术年会或地区会议上举办的。这门课程的目的是给具备有限的科学基础知识，但对学习有关聚合物的知识有兴趣的技术人员、生产人员、销售人员和管理人员提供有关塑料制备、表征和使用的基本知识。现有的书似乎没有一本适合于这种入门类型的课程。和这方面的其他人讨论的结果更加证实需要有这样一本书，从而形成了本书的轮廓。幸运的是，在准备本书时我们得到了塑料领域中几位出色的教师和参与者的合作。本书是为满足短期课程和正规大学高年级学生选修课程的需要而编写的，介绍的内容既对受过训练的科学家或工程师有用，也对技术基础知识不够的人员有用。有几章涉及人们感兴趣的一些技术细节，但跳过这些内容肯定不会妨碍对基本原理的全面了解，本书的主要目的也正在于此。

因为塑料工业不论是直接还是间接（如包装材料、纺织材料等）都是技术经济的一个大部门，所以鼓励大学生熟悉这一领域是很有必要的。

本书的目的是使化学或工程学的教师能用它作为给大学三年级或四年级学生讲授一学期课程的教本，另外，对塑料感兴趣或与塑料有关的人员把本书作为自学的基础材料应是有益的。参考文献及讨论题和习题有助于提供更多的资料和加深对基本材料的理解。

H. S. 考夫曼 J. J. 法尔西塔

目 录

第一章 聚合物科学引论 H. F. Mark, S. Atlas	1
A. 历史背景	1
B. 聚合作用	7
C. 分子量	10
D. 结晶倾向	12
1. 结构规整性	15
2. 链柔性	17
3. 分子间和分子内力	20
4. 庞大取代基	21
讨论题和习题	22
第二章 聚合 M. Goodman, J. Falsetta	23
A. 逐步聚合	23
1. 缩聚	23
2. 其它一些逐步聚合	45
B. 开环聚合	49
C. 加成聚合	52
1. 引言	52
2. 乙烯类聚合物的立体化学	55
D. 自由基聚合	56
1. 自由基聚合动力学	58
2. 动力学链长	60
3. 自由基聚合技术	62
E. 共聚合	67
1. 共聚物方程	68
2. 竞聚率	70
3. 共聚物组分与单体进料的依赖关系	70

4. 竞聚率的测定	71
5. $Q-e$ 图	73
6. 离子型共聚	74
7. 嵌段和接枝共聚物	75
F. 负离子聚合	76
1. 引发	76
2. 链增长	77
3. 链终止	78
4. 二烯的聚合	79
5. 活性聚合物	81
G. 正离子聚合	83
1. 引发	83
2. 链增长	84
3. 链终止	85
4. 聚合动力学	86
5. 异丁烯的聚合	86
6. 异构化聚合	87
H. Ziegler-Natta 聚合	89
1. 引言	89
2. 催化剂的结构	90
3. 聚合机理	93
4. 立构规整力	99
讨论题和习题.....	101
第三章 聚合物改性.....	N. G. Gaylord, D. S. Hoffenberg 102
A. 共聚合	102
1. 由乙烯类单体得到的无规共聚物的物理性能	103
2. 杂链加成共聚物的物理性能	108
3. 缩合共聚物的物理性能	109
4. 由乙烯类单体得到的无规共聚物的化学性能	110
5. 杂链共聚物的化学性能	113
6. 缩合共聚物的化学性能	113

B. 聚合物的共混	116
1. 共混聚合物	116
2. 增塑	120
3. 其它添加剂	121
C. 聚合物的后反应	122
1. 交联	123
2. 嵌段和接枝共聚物的形成	126
3. 链的延伸	128
4. 卤化作用	130
5. 环氧化	132
6. 水解	134
7. 不饱和聚合物的各种化学反应	135
8. 表面改性	136
9. 纤维素的改性	138
讨论题和习题	141
第四章 聚合物分子的大小和重量 F. W. Billmeyer	143
A. 长链高分子的物理尺寸	143
1. 自由连接链	145
2. 真实高分子链	148
3. 高分子-溶剂相互作用和无扰链尺寸	149
4. 聚合物分子在稀溶液中的互穿	150
B. 计算分子和数均分子量	151
1. 分子量分布的存在	151
2. 数均分子量	151
3. 确定数均分子量的化学方法	153
C. 确定数均分子量的物理方法	153
1. 依数性	153
2. 数据的比较	162
D. 重均分子量	163
1. 光散射	165
2. 超速离心平衡	170
3. 数据的比较	173

E. 输运分子量方法	173
1. 特性粘数	173
2. 沉降速度	176
3. 扩散系数	177
4. 诸方法的综合	177
F. 分子大小的测量	178
1. 光散射	178
2. 特性粘数	179
3. 支化高分子的尺寸	180
G. 聚合物的分级	180
1. 根据溶解度分级	181
2. 凝胶渗透色谱	182
3. 数据处理	185
4. 分析分级	185
H. 高分子溶液的热力学	185
讨论题和习题	187
第五章 聚合物形态	P. H. Geil 189
A. 分子堆砌	189
1. 结晶性判据	190
2. 晶胞,螺旋形结构	190
3. 非晶态聚合物	195
B. 聚合物的结晶作用	195
C. 单晶	196
1. 生长和厚度	196
2. 折叠	199
3. 热性能	205
D. 球晶	206
1. 成核作用和生长	206
2. 生长的杂质分聚模型	208
E. 聚合物结晶理论	212
1. 热力学理论	212
2. 动力学理论	213

F. 形变和取向	214
1. 单晶形变	215
2. 整块样品的形变	217
3. 取向聚合物的形态	218
讨论题和习题	219
第六章 聚合物的转变和松弛	220
C. D. Armeniades, E. Baer 220	
A. 引言	220
1. 结构参数和分子运动	220
2. 唯象处理方法	221
B. 测量方法	223
1. 膨胀计法	223
2. 量热法和热分析	224
3. 动态法	226
4. 应力松弛和蠕变	239
5. 其它方法	241
6. 转变和松弛的分类法	242
C. 非晶态聚合物的转变	245
1. 玻璃化转变	245
2. T_g 以下的松弛	256
3. T_g 以上的松弛	258
D. 结晶聚合物的转变	259
1. 熔融	259
2. 结晶转变和转换	265
3. 在 T_m 以下的松弛	268
E. 多相体系的转变	270
1. 共聚物	270
2. 聚合物共混物和增塑体系	272
F. 转变对物理性能的影响	272
讨论题和习题	275
第七章 聚合物的力学性能	277
J. A. Sauer, K. D. Pae 277	
A. 引言	277

1. 聚合物的性质和类型	278
2. 玻璃化转变和熔融转变及温度效应	283
3. 断裂模型和重要的力学参数	287
B. 橡胶类材料的弹性	291
1. 橡胶弹性的动力学理论	291
2. 实验数据和温度效应	295
3. 流体静压效应	299
4. 大应变的本构关系	300
C. 固体聚合物的弹性和形变行为	302
1. 单轴拉伸时的力学性能	303
2. 单轴压缩时的力学性能	309
3. 弯曲时的力学性能	315
4. 剪切时的力学性能	316
5. 复合应力状态下各向同性固体的应力-应变关系	318
D. 聚合物的塑性和屈服理论	320
1. 理想化的应力-应变曲线	320
2. 载荷面	321
3. 与压力无关的屈服判据	323
4. 与压力有关的屈服判据	326
5. 银纹和法向应力屈服	331
E. 固体聚合物的粘弹性	333
1. 力学模型	334
2. 预测行为和实测行为的比较	341
3. 推广的模型和松弛时间分布	352
4. Boltzmann 原理和线性粘弹性	355
5. 时间-温度等效性和 WLF 方程	357
F. 外部和内部因素对力学行为的影响	360
1. 应变速率的影响	360
2. 温度的影响	363
3. 压力的影响	363
4. 辐照的影响	368
5. 化学结构的影响	369

6. 结晶度的影响	372
7. 极性取代基的影响	372
8. 分子量的影响	373
9. 水和单体的影响	374
10. 增塑剂的影响	376
11. 共聚合的影响	377
G. 聚合物断裂	379
1. 破坏和脆性断裂理论	380
2. 在恒定载荷下的断裂	383
3. 交变载荷下的断裂——疲劳强度	387
讨论题和习题.....	391
第八章 流变学..... J. F. Carley	396
A. 前言	396
B. 粘度和 Newton 流动	400
C. 粘度的测量	407
1. 仪器和公式	407
2. 密度对温度和压力的依赖性	414
D. 假塑性流动的幂律模型	416
E. 熔融聚合物的特殊流动性能	419
F. 假塑性流体的真流动曲线	421
G. 聚合物加工简介	424
讨论题和习题.....	425
第九章 挤出..... I. Klein, J. W. Lindau	427
A. 前言	427
B. 术语和螺杆的几何结构	427
C. 作为熔融泵的挤出机	431
D. 在最大能力下操作的挤出机	434
E. 挤出机的饥饿加料	435
F. 双级排气式螺杆	435
G. 挤出机螺杆的设计	437
H. 口模特性对挤出机性能的影响	440

I. 温度对挤出机性能的影响	441	
J. 非 Newton 熔体	441	
K. 塑化挤出机	442	
L. 在定深螺槽中的熔融	443	
M. 在堵塞螺槽中的熔融	445	
N. 另一种熔融机理	446	
O. 固体输送	446	
1. 料斗	447	
2. 滞后区	448	
P. 混合装置	448	
Q. 挤出机的波动	449	
R. 熔融不稳定性	450	
S. 单螺杆挤出机的电子计算机化	451	
T. 双螺杆挤出机	452	
1. 非啮合式螺杆	452	
2. 同向旋转啮合式螺杆	452	
3. 异向旋转啮合式螺杆	452	
U. 挤出口模	453	
V. 挤出的一些分子特性	456	
讨论题和习题	457	
第十章 注射成型.....	I. I. Rubin	459
A. 注射机——说明和操作	459	
1. 注射端	464	
2. 控制系统	466	
3. 安全装置	466	
4. 顶出装置	466	
5. 锁模装置	467	
6. 注射端技术规范	468	
B. 注射端类型	469	
1. 单级柱塞装置	469	
2. 双级柱塞装置	469	

3. 注射螺杆	471
C. 注射机技术规范	480
D. 成型机的理想特性	480
E. 模具	481
1. 模具基座	482
2. 模具类型	484
3. 二板式模具	485
4. 三板式模具	488
5. 热流道模具	489
6. 保温流道式模具	490
7. 型腔和型芯用材料	490
8. 表面光洁度	491
9. 加工型腔和型芯的方法	492
10. 公差	496
11. 分模线	498
12. 排气	498
13. 顶出	499
F. 流道	502
G. 浇口	502
H. 温度控制	505
I. 自动化	505
J. 注射成型的分子观和模塑制品的物理性能	506
K. 注射成型制品实例	515
讨论题和习题	520
第十一章 聚合物的其它加工方法..... J. M. McDonagh	521
A. 引言	521
B. 吹塑	522
1. 工艺叙述	522
2. 树脂的塑化	523
3. 工艺参数	526
4. 型坯参数	527

5. 吹塑的前景	528
C. 旋转模塑	528
1. 工艺叙述	529
2. 工艺变量	530
3. 旋转铸塑设备	532
4. 加热系统	534
5. 模具	535
6. 制品设计	536
7. 应用	538
D. 热成型	538
1. 工艺叙述	538
2. 片材变量	541
3. 工艺变量	541
4. 模具	542
5. 热成型设备	543
E. 热固模塑	544
1. 压缩模塑	545
2. 传递模塑	547
3. 螺杆注射	549
4. 热固模塑的前景	550
F. 泡沫(多孔)塑料	551
1. 泡沫塑料的制备	551
2. 起泡技术	553
3. 应用	556
G. 热塑性塑料的冷成型	557
1. 冷冲压和冷拉伸	558
2. 锻造	560
3. 橡皮垫成型	561
4. 冷镦	562
H. 玻璃增强	563
1. 玻璃增强的优点	563

2. 玻璃增强工艺	565
I. 结语	568
讨论题和习题.....	568
参考文献.....	569
主题索引.....	589
计量单位换算表.....	598