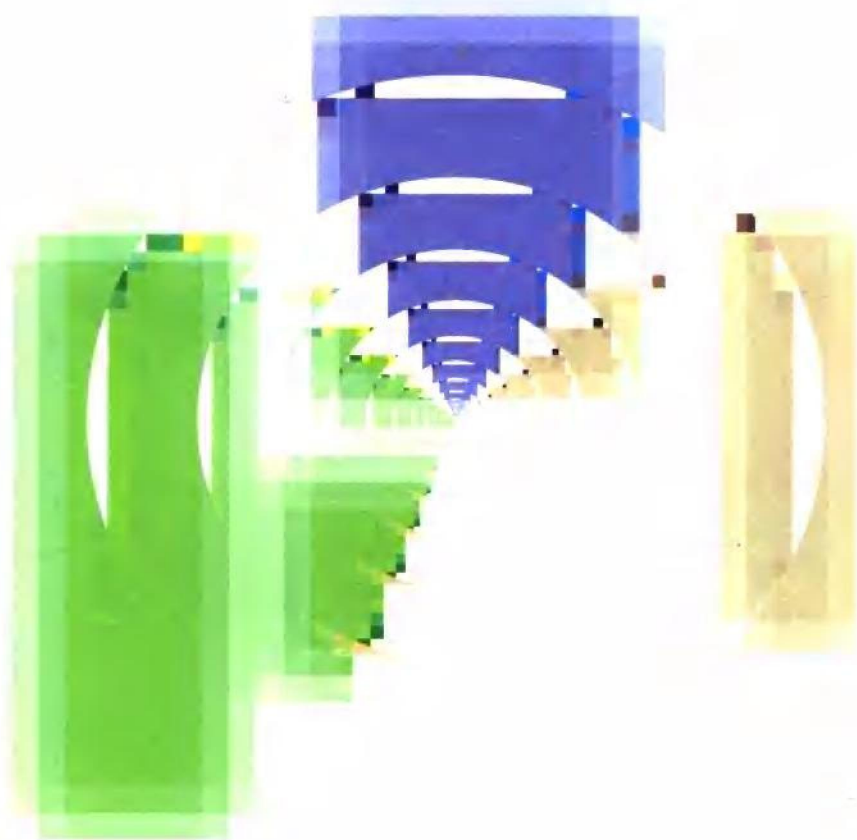


· 高等学校轻工专业教材 ·

塑料材料

· 许 健 南 主 编 ·

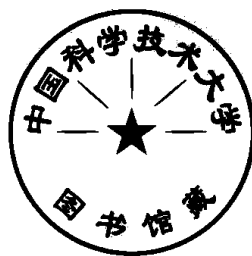


 中国轻工业出版社

高等学校轻工专业教材

塑料材料

许健南 主编



 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料材料/许健南主编. - 北京: 中国轻工业出版社,
1999.1

高等学校轻工专业教材

ISBN 7-5019-2265-9

I. 塑… II. 许… III. ①塑料-原料-高等学校-教材 IV.
TQ320.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 22148 号

责任编辑: 赵红玉

责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔云

版式设计: 智苏娅 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 三河市宏达印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1999 年 1 月第 1 版 1999 年 1 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 25.75

字数: 386 千字 印数: 1—3000

书号: ISBN7-5019-2265-9/TQ·152 定价: 38.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

本教材根据全国高校塑料工程专业教材委员会计划要求编写。全书共分 18 章：第 1 章和第 18 章分别介绍塑料材料的概况和塑料选材的基本原则，第 2 章至第 17 章介绍了目前常用的 20 余种塑料材料。叙述塑料材料，以材料的结构与性能及其相互关系为重点，适当介绍其生产、改性、成型加工和用途等。本书除了用作高等学校塑料工程及相关专业的教材外，还可供从事塑料制品生产、应用及高分子材料研究、开发的工程技术人员参考。

本书第 1、2、3、18 章由天津轻工业学院许健南编写，第 4、8 章由天津轻工业学院刘敏江编写，第 5、9、10 章由天津轻工业学院揣成智编写，第 6、7、12、17 章由天津轻工业学院卢秀萍编写，第 11、13、15、16 章由郑州轻工业学院方少明编写，第 14 章由天津轻工业学院邬素华编写。全书由许健南负责统稿，由华东理工大学周达飞主审。

本书主要根据有关文献资料编写，在此对所有提供资料的作者致以衷心感谢。由于篇幅所限，未能在书末列出所有参考文献，祈请有关作者原谅。在本书编写过程中，得到中国轻工总会人教部、中国轻工业出版社、天津轻工业学院、郑州轻工业学院及兄弟院校有关领导和同仁的帮助和支持，谨此致谢。

水平所限，文中错漏之处难免，敬请读者批评指正。

编者

1998 年 2 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 定义和分类	1
1.2 塑料材料的发展史及其原料的演变	2
1.3 塑料材料的性质	6
1.4 塑料材料的应用.....	18
1.5 塑料材料的前景.....	20
第 2 章 聚乙烯	22
2.1 聚乙烯的分类.....	22
2.2 聚乙烯的工业生产.....	23
2.3 聚乙烯的结构特征.....	26
2.4 聚乙烯的成型加工.....	32
2.5 聚乙烯的性能和用途.....	37
2.6 聚乙烯的改性.....	49
第 3 章 聚丙烯	68
3.1 聚丙烯的分类.....	68
3.2 聚丙烯的工业生产.....	69
3.3 聚丙烯的结构特征.....	71
3.4 聚丙烯的成型加工.....	76
3.5 聚丙烯的性能.....	78
3.6 聚丙烯的改性.....	89
3.7 聚丙烯的用途.....	99
第 4 章 聚氯乙烯	101
4.1 聚氯乙烯的工业生产	101
4.2 聚氯乙烯的结构与性能	104
4.3 聚氯乙烯的成型加工	110
4.4 聚氯乙烯的改性	121
4.5 聚氯乙烯塑料的用途	130
第 5 章 苯乙烯类塑料	131
5.1 聚苯乙烯	131
5.2 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物及其塑料	139
5.3 高抗冲聚苯乙烯	149

5.4 其它苯乙烯类塑料	152
第6章 丙烯酸酯塑料	159
6.1 甲基丙烯酸甲酯的性能及合成	159
6.2 甲基丙烯酸甲酯的聚合	160
6.3 聚甲基丙烯酸甲酯的结构与性能	162
6.4 聚甲基丙烯酸甲酯的成型加工	168
6.5 聚甲基丙烯酸甲酯改性材料	170
6.6 聚甲基丙烯酸甲酯的应用	174
6.7 其它丙烯酸酯类聚合物材料	175
第7章 聚酰胺	177
7.1 聚酰胺的合成	177
7.2 聚酰胺的结构与性能	179
7.3 聚酰胺的成型加工	188
7.4 聚酰胺的改性	190
7.5 聚酰胺的应用	198
第8章 氟塑料	200
8.1 氟塑料的合成	200
8.2 氟塑料的结构与性能	201
8.3 氟塑料的成型加工	210
8.4 氟塑料的用途	215
第9章 聚碳酸酯	217
9.1 聚碳酸酯的工业生产	217
9.2 聚碳酸酯结构对其性能的影响	220
9.3 聚碳酸酯的性能	225
9.4 聚碳酸酯的增强和改性	232
9.5 聚碳酸酯的应用	237
第10章 聚甲醛	238
10.1 聚甲醛的工业生产	238
10.2 聚甲醛的结构特征及主要性能	243
10.3 聚甲醛的成型加工	249
10.4 聚甲醛的增强和改性	251
10.5 聚甲醛的应用	256
第11章 聚砒类塑料	258
11.1 概述	258
11.2 聚砒类树脂的合成	258
11.3 聚砒类塑料的结构与性能	260
11.4 聚砒类塑料的成型加工	268
11.5 聚砒类塑料的改性	270

11.6	聚砜类塑料的应用	272
第 12 章	聚对苯二甲酸 类塑料	273
12.1	聚对苯二甲酸乙二酯的合成	273
12.2	聚对苯二甲酸乙二酯的结构与性能	274
12.3	聚对苯二甲酸乙二酯的成型加工	279
12.4	聚对苯二甲酸乙二酯的改性	281
12.5	聚对苯二甲酸乙二酯的应用	286
12.6	其它类型的热塑性聚酯	288
第 13 章	其它工程塑料	291
13.1	聚苯醚	291
13.2	聚苯硫醚	293
13.3	聚酰亚胺	296
13.4	聚芳酯	300
13.5	氯化聚醚	302
13.6	聚芳醚酮	304
13.7	聚醚腈	305
13.8	液晶聚合物	306
第 14 章	聚氨	308
14.1	聚氨酯的主要原料	308
14.2	聚氨酯泡沫塑料	310
14.3	聚氨酯弹性体	320
14.4	聚氨酯涂料和胶粘剂	325
第 15 章	酚醛树脂及其塑料	327
15.1	概述	327
15.2	酚醛树脂的合成	327
15.3	酚醛树脂的固化	331
15.4	酚醛塑料	333
15.5	酚醛塑料的改性	337
第 16 章	氨基树脂及其塑料	340
16.1	概述	340
16.2	氨基树脂的合成	340
16.3	氨基树脂的固化	346
16.4	氨基塑料	348
第 17 章	环氧树脂及其塑料	355
17.1	环氧树脂的合成	355
17.2	环氧树脂的固化及改性	356
17.3	环氧树脂及塑料的结构与性能	362
17.4	环氧塑料的成型加工	366

17.5 环氧树脂及塑料的应用·····	367
17.6 其它类型的环氧树脂·····	368
第 18 章 塑料材料选用 ·····	373
18.1 根据用途选材·····	374
18.2 根据要求的性能选材·····	382
18.3 从经济方面考虑选材·····	383
18.4 从安全因素考虑选材·····	386
附录 ·····	387
附录 A 塑料及树脂缩写代号·····	387
附录 B 国产聚乙烯树脂的命名 ·····	395
主要参考文献 ·····	401

第 1 章 绪 论

1.1 定义和分类

自从本世纪初酚醛塑料实现工业化生产，塑料就以电气材料为起点而发展起来。随着以后石油化学工业的建立和发展，塑料材料进展更是突飞猛进。如今不论是在人们的日常生活中，或是在国民经济各个领域，到处都会感觉到塑料所处的显要位置。假如没有塑料材料，很难设想诸如现代化的工业、农业、交通、通讯等行业以及人类的生活质量会达到今日水平。

尽管今日塑料已成为随处可见的材料，然而要对其确切定义却是困难的。我国 1980 年的国家标准（GB 2035—80）对“塑料”是这样定义的：“以树脂（有时用单体在加工过程中直接聚合）为主要成分，一般含有添加剂，在加工过程中能流动成型材料。”同时又注明：“目前塑料一词尚无确切定义。一般不包括弹性体、纤维、涂料、粘合剂。”可见在此定义中塑料的界限是不明确的，例如柔性的聚氨酯泡沫塑料算不算弹性体？尼龙细线属于纤维还是塑料？等等。在 1996 年颁布的新国标（GB/T 2035—1996）对“塑料”重新定义为：“以高聚物为主要成分，并在加工为成品的某阶段可流动成型的材料。”而且仍然采用注解：“弹性材料也可流动成型，但不认为是塑料。”该定义仍然没有说明塑料与弹性体和纤维的本质区别。其实，由于科学技术的进步和发展，塑料、弹性体和纤维这三大合成材料不但所应用的原料和成型加工方法都在接近和互相渗透，而且其性能也正通过共混或共聚取得相互补充。因而从发展趋势看，它们之间的界线不是越来越清晰，而是日渐模糊。随着塑料工业的发展及其应用的推广，关于塑料的定义也在不断地修正或补充。

塑料材料的分类方法通常有如下几种。

（1）根据塑料的组成不同，可分为单组分塑料和多组分塑料。前者主要由树脂组成，其中仅加入少量辅助材料，如着色剂、润滑剂、抗氧剂等。属于这种塑料的有未加填料的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。也有的塑料除树脂以外完全不加任何添加剂，如聚四氟乙烯塑料等。多组分塑料则以树脂、填料、增塑剂等为主要成分，如酚醛塑料、软质聚氯乙烯塑料等。

（2）按树脂的名称命名塑料，如以聚乙烯树脂为原料的塑料称为聚乙烯塑料，以聚丙烯或聚氯乙烯树脂为原料的塑料称为聚丙烯塑料或聚氯乙烯塑料，等等。如果塑料中包括两种或两种以上的树脂，例如由聚乙烯和聚丙烯两种树脂所制得的塑料，则称为这几种树脂的共混塑料。在此情况下，塑料和树脂的名称虽然相同，但应注意二者的区别，它们除了在组分上不同以外（树脂仅是塑料的组分之一），树脂不但可以制成塑料，

而且还可以制成纤维、橡胶、涂料、粘合剂等，它们通常也是以树脂的名称来命名的。

(3) 按塑料材料受热后的性能表现不同，分为热塑性塑料和热固性塑料。前者定义为在整个特征温度范围内，能反复加热软化和反复冷却硬化，且在软化状态采用模塑、挤塑或二次成型通过流动能反复模塑为制品的塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。热固性塑料则为经加热或其它方法如辐射、催化等固化时，能变成基本不溶、不熔产物的塑料，如酚醛塑料、脲醛塑料等。

(4) 按用途分，有通用塑料、工程塑料和特种塑料。通用塑料一般指产量大、用途广、成型性好、价廉的塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、酚醛等塑料。从广义上讲工程塑料指凡是可以作为工程材料的塑料或者说凡是可以作为结构材料的塑料，但从狭义上讲一般指具有某些金属性能，能承受一定的外力作用，并有良好力学性能和尺寸稳定性以及在高、低温下仍具有优良性能的塑料，如聚酰胺、聚砒、聚碳酸酯等。特种塑料一般指具有特种功能（如耐热、自润滑等），可应用于特殊要求的塑料，如氟塑料、有机硅塑料等。

(5) 按成型方法分，主要有以下几种：

模压塑料 供压塑用的树脂混合料，如一般树脂混合料。

层合塑料 用或不用粘结剂，借加热、加压把相同或不相同材料的两层或多层结合为整体的塑料材料。

注塑、挤出和吹塑塑料 一般指能在机筒温度下熔融流动，在模具中迅速硬化的塑料，如一般热塑性塑料。

铸塑塑料 能在无压或稍加压力情况下，倾注于模具中并能硬化为一定形状制品的液态树脂混合料，如单体浇注尼龙等。

反应注塑模塑料 一般指液态原材料，加压注入模腔内，使其反应固化制得成品，如聚氨酯类。

(6) 按塑料半制品或制品分类有以下几类。

模塑粉 主要由热固性树脂和填料等经充分混合、辊压、粉碎而得，如酚醛塑料模塑粉等。

增强塑料 组分中含有高强度纤维，使某些力学性能比原来树脂有较大提高的塑料。

微孔塑料 或称发泡塑料、泡沫塑料，整体内因存在大量相互连通或不连通的小孔穴而降低了密度的塑料。

单丝 强度足以在工业纺织操作中用作纱或在其它应用中作为实体的单根长丝。

其它如塑料薄膜、管材、片材、板材、人造革、异型材及各种模塑制品等。

1.2 塑料材料的发展史及其原料的演变

以天然树脂为原料制成的塑料，可以追溯到古代。在《圣经》中记载有用水草、沥青、松脂等制成的方舟，我国古代也使用天然漆使麻、布粘结用于建筑物和家具，这些都是现代增强塑料和层合塑料的先驱。

硬质橡胶往往被看成是橡胶工业史上的一个里程碑，但它在塑料材料（它显然属于塑料材料）史上的重要性却被忽略了。事实上硬质橡胶是首先被制造出的热塑性材料，也是对天然材料进行化学改性的第一种塑料材料。有关该材料的报道出现在 1851 年，此后不久即有了硝化纤维素塑料。1872 年，当樟脑用作硝化纤维素的增塑剂后，“赛璐珞”开始用作这种产品的商品名称。1897 年之后，通过酪蛋白和甲醛反应，制成了酪素塑料，这种材料至今仍为钮扣行业所称道。除此以外，在本世纪之前适用的塑料材料还有虫胶、古塔波橡胶、沥青和琥珀等。

第一个在工业上取得卓越成果的合成塑料为酚醛塑料。1899 年英国首先出现有关酚醛树脂的专利，但直至 1909 年才在美国投入工业生产。

本世纪 30 年代以后，聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚烯烃和聚甲基丙烯酸甲酯等热塑性塑料开始发展。由于所有这些材料的单体都可以看成是乙烯的衍生物，因此以往被称为乙烯型塑料，有时多采用不太确切的乙烯基塑料这一术语。进入 40 年代以后，像聚乙烯、聚苯乙烯这样的最初是相当昂贵的专用材料以低成本大量生产，因而具备了足够的实力与金属、木材、玻璃、皮革等传统材料进行竞争，并在技术上和经济上显示了重大价值。例如铁会生锈，木材易翘曲和腐烂，玻璃则易破碎，而塑料材料在这方面显示了极大的优越性。

50 年代是塑料工业发展的重要转折时期，特别是 1954 年以后，定向聚合运用到生产实践中，使大量具有宝贵性能的热塑性塑料问世，其中以高密度聚乙烯和聚丙烯最为重要。50 年代中期以后，石油化学工业迅速发展，制造超纯单体以提高聚合物性能也得到应有重视，塑料材料的主要原料开始从煤转向石油；接枝共聚、辐射交联、玻璃纤维增强等改性技术得到实际应用；聚合物老化过程理论研究有了新的进展，塑料制品使用寿命有所提高；在塑料加工领域，挤出、注塑、压延等成型工艺逐渐形成完整的系统。由于塑料材料的品种、质量、成本、加工和应用都有了新的突破，随之而来的就是产量迅速增加。从 1950 年到 1960 年，世界塑料年产量翻了两番（参见表 1-1），从此塑料工业步入辉煌，并在世界经济中有了举足轻重的地位。

表 1-1 世界塑料历年产量

年 份	产量/万吨
1935	20
1939	30
1950	150
1957	460
1960	620
1967	1800
1970	3000
1976	4570
1980	5000
1987	8770
1990	9990
1993	10650
1998（预测）	12770

60 年代世界塑料工业发展速度继续遥遥领先于其它一切材料。在此期间，聚碳酸酯、聚砜、聚苯醚等重要工程塑料相继问世，并进入了专门化的应用领域。

70 年代以后，塑料材料的发展不再仅仅以产量增长引世人瞩目，一场“塑料革命”已悄悄地从实验室进入各工程技术领域。

塑料革命的一个标志是超级塑料的问世，这是对塑料的性质，尤其是单体的电子运动性质和其它各种物理性质深入研究基础上产生的。例如导电塑料是超级塑料的一种，其导电性不是那种依靠添加剂得到的，而是聚合物本身所具有的。一种叫聚乙炔的塑料经过溴或碘蒸气处理后，能突然呈现导电性。这一现象震动了科学界并引起广泛重视。金属导电的机理是自由电子的运动，并一直认为电子所带的电荷是不可再分割的最小电荷单位。可是塑料导电现象是否能证明自然界还存在一种比电子电荷单位更小的分子电荷？这使物理学面临新的挑战。

导电塑料除了引起理论界的兴趣外，还有极大的使用价值。用导电塑料可以制成质轻价廉的塑料电池和太阳能电池，一旦这种材料被推广使用，世界将会出现新的景观：千家万户的屋顶上都会建造起由塑料太阳能电池构成的小发电站。

除了导电塑料外，能代替金属材料的耐高温、高强度超级塑料也不断产生。据称已研究出一种达到合金钢那样强度的塑料（美国杜邦公司 Delrin ST），可以用于制造汽车轴承、自行车齿轮等零部件。如果用超强度塑料制造汽车发动机，其重量只有金属发动机的一半，噪声要小得多，而且一次模塑而成。

90 年代的世界塑料年产量已超过 1 亿吨，人们对高技术新材料的研制开发给予前所未有的关注，例如用于信息储存和传递的光电子信息材料，用于航空航天和军事技术的高性能复合材料，具有自检测、自回复（记忆功能）、自适应、自预警和自修复功能的智能材料等，这些都与塑料材料有关。然而正当人们期望塑料材料能提供更多的产品，诸如用超级塑料制造的飞机、汽车、房屋构件、医疗器械、太阳能电池、包装材料等等的时候，忧患也跟踪而来，这就是废旧塑料造成的严重环境污染。这是与人类可持续发展战略相关的大事，后文讨论塑料材料的前景时将进一步阐述。

我国属于发展中国家，与其它工业一样，塑料材料基础薄弱，1958 年全国塑料制品年产量才 2.4 万吨，1977 年为 76.8 万吨。改革开放政策为我国塑料工业带来勃勃生机，1981 年塑料制品年产量突破百万吨大关，以后扶摇直上，1985 年近 250 万吨，1996 年达 1574 万吨，塑料制品产量跃居世界第二（仅次于美国），其中农用薄膜、塑料编织袋、塑料鞋类产量居世界首位。相信随着我国现代化建设进程的加快，塑料材料一定会有更加迅猛的发展。

表 1-2 为一些主要塑料问世的年分及国别。目前据不完全统计，可以用于塑料的合成树脂已有 300 多种，但常用的仅 40 余种，其中聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯这四种塑料的吨位产量占世界塑料总产量的 80%。

第二次世界大战以前，纤维素塑料及一些最重要热塑性塑料的原料都来源于植物。呋喃塑料是废燕麦外壳生产的，聚酰胺生产最初也从这一原料开发，而植物油则为聚酰胺生产中某些酸的原料，初期的聚乙烯是由蔗糖蜜、乙醇等得到的。此外还有一些塑料从动物中获得原料，如酪蛋白、虫胶和血清蛋白产物。

表 1-2

一些主要塑料问世的年份及国别

塑 料 品 种	开始工业化生产的	
	年 份	国 家
热塑性塑料		
硝酸纤维素	1870	美国
醋酸纤维素	1905	德国
聚苯乙烯	1930	德国
聚氯乙烯	1931	德国
聚甲基丙烯酸甲酯	1933	德国
低密度聚乙烯	1939	英国
聚酰胺	1939	美国
聚四氟乙烯	1949	美国
聚对苯二甲酸乙二酯	1953	英国
(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物	1954	美国
高密度聚乙烯	1954	意大利
聚丙烯	1957	意大利
聚碳酸酯	1958	联邦德国
聚砒	1965	美国
聚-4-甲基戊烯-1	1965	英国
热固性塑料		
酚醛树脂	1909	美国
脲甲醛树脂	1926	英国
三聚氰胺甲醛树脂	1938	德国
聚氨酯	1943	德国
聚有机硅氧烷	1944	美国
不饱和聚酯	1946	美国
环氧树脂	1947	美国

从 30 年代中期至 50 年代中期,塑料工业的原料转向煤。干馏煤可得到四种产物:煤焦油、焦炭、煤气和氨。煤焦油是芳香族化合物的重要来源,如苯、甲苯、苯酚、萘等有关产物,由这些化合物制得的己二酸、己内酰胺、六亚甲基二胺和邻苯二甲酸酐等是聚酰胺、聚苯乙烯和酚醛等塑料的原料。焦炭与氧化钙反应得到碳化钙,碳化钙与水反应则得乙炔,由此可生产氯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和其它乙烯单体。

自 1955 年以后,石油化学工业逐渐在化学工业中确立了主导地位,塑料工业也从此摆脱了以煤和植物作为原料,而转向以石油和天然气为原料。在欧洲,用于聚合物合成的主要石油化工产品(乙烯、丙烯、苯乙烯、氯乙烯单体等等)基本上是由石脑油制取的;在美国则主要以天然气为生产聚合物单体的原料。石油化学工业的发展是塑料工业得以飞速增长的最有影响的因素。这两个工业目前来说具有明显的相互依存关系:首

先，塑料需求的不断增长刺激了来自石油的单体和其它中间体生产的研究；由于有了廉价和丰富的中间体，又进一步促进了塑料工业的发展。目前 80% 产量的合成树脂由石油和天然气为原料生产。

尽管塑料、橡胶、纤维这三大合成材料的原料每年所消耗的石油和天然气仅占其总供应量的 3% 左右，但其用于能源方面的大量消耗使石油资源日渐枯竭，以致引起石油价格上涨，随之就会影响到塑料工业的成本。据勘测，世界煤的埋藏量为 5×10^{12} t，按目前能源消耗水平，使用 2000 年没有问题。因而当石油面临危机的时候，塑料材料的原料将重新转向煤。目前煤的液化和气化步伐正在加快。当原子能成为人类的主要能源以后，煤和石油将主要用于合成材料生产。然而地球所蕴藏的资源毕竟不是无限的，当有一天煤和石油都将穷尽的时候怎么办？据报道，未来将会用快速生长的微生物析出的酶和太阳能直接生产植物物质，并以此作为生产塑料用的原材料。自从塑料材料来到人间，其原料由植物演变为煤，又演变为石油，然后又将通过煤回归到植物，世界就是如此奇妙。

1.3 塑料材料的性质

材料的性质可以分为（当然不能截然划分）三类：内在性质、加工性质和产品性质，它们之间存在紧密的联系。内在性质被认为是材质的属性，取决于材料的化学和物理结构；产品性质则是物体的属性，并依赖于物体的形状。比如说，铁的电导率是一种内在性质，而一定尺寸铁丝的电导率则属于产品性质。加工性质处于中间地位，它决定材料被加工的可能性和决定此种加工操作效果的某些内在性质的总和，当然它也受形状因子影响。几乎所有产品性质都是对固态材料而言的，它们包括外观性质、使用性质和耐久性质，并依赖于内在性质和附加性质总和。显然，一切产品性质都取决于材料的选择、加工及应用，因此可以说，没有不好的材料，只有不好的产品。产品不好的原因是选错材料、加工不善、应用不当或设计低劣等。例如在塑料材料的发展过程中，塑料的偶然误用曾为工业带来损失，致使其多年名声不振。但人们很快就认识到，责怪塑料本身是不公平的，在某些场合应用塑料或许不适当，但在另一些场合却无与伦比，并且认识到每种塑料都有特定的优点和局限性。由此可见，在了解塑料材料的性质之后，更要善于根据产品的需要和加工的要求正确选择材料。

以下着重介绍塑料材料的内在性质。

1.3.1 密度

材料密度取决于单个分子质量及其堆砌方式。烃类分子中不含有高原子量元素，所以每单位体积内分子的质量相当低。无定形烃类聚合物的密度为 $0.86 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ ，有大原子（如氯原子）存在时密度就高，如无定形态聚氯乙烯为 1.4 g/cm^3 。

如果聚合物是能够结晶的，那么分子堆砌就紧密，密度就高，如聚偏氯乙烯为 1.7 g/cm^3 ，聚四氟乙烯为 2.2 g/cm^3 。结晶结构中分子所取的构象也影响密度，聚乙烯取平面锯齿构象，聚丙烯分子在晶区为螺旋形构象，后者比前者需要较多空间，因而全

同立构聚丙烯比结晶聚乙烯密度低。

添加剂的种类和用量对塑料材料密度有很大影响，添加大量矿物填料的材料会使密度显著提高，而泡沫塑料（填料为气体）的密度则很低。

1.3.2 力学性质

无定形聚合物在玻璃化温度之下的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别约为 55MPa 和 3450MPa，不同聚合物之间差别不大，受分子量的影响也不大。对于工业生产的结晶聚合物来说，不同聚合物之间的差别则比较大，例如低密度聚乙烯的拉伸屈服强度约为 14MPa，而聚酰胺可达 83MPa。在这些聚合物中，大分子之间的引力、分子量、结晶结构的类型和结晶度都影响着物理力学性能。

塑料材料的拉伸强度一般都较金属差（参见表 1-3），但由于其密度小，因而比强度（单位质量强度）高，如玻璃纤维增强聚酰胺可达 $160\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ ，玻璃纤维增强聚酯可达 $170\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ ，而钢材仅为 $160\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ 。

表 1-3 塑料与其它材料力学强度比较

材 料	拉伸强度 /MPa
通用塑料	20~80
工程塑料	60~100
楠木（顺纹）	156
陶瓷	18~49
钢（中碳钢）	570

玻璃化温度的高低和产生结晶的可能性对塑料材料冲击强度的影响十分重要。在玻璃化温度以下，无定形聚合物会由于脆性破坏而断裂，但随着向玻璃化温度接近而韧性增大，超过玻璃化温度即呈现高弹态，这时冲击强度将失去意义。对结晶材料来说，韧性与其结晶度有关，高结晶度会使材料具有中等冲击强度，但球晶尺寸增大会使冲击强度下降。

不同塑料材料的力学性能会有很大的差别，而同一品种的塑料可能由于聚集态结构（如结晶或取向的程度）不同、是否加入填料或增塑剂、填料的种类和形态以及填充工艺等等的不同而使力学性质出现显著差异。

1.3.3 热学性质

结晶聚合物的最高使用温度在很大程度上取决于其熔点；无定形聚合物则与玻璃化温度有关，那些在玻璃化温度以下使用的塑料（如软质聚氯乙烯）则属例外。对于多组分塑料，应用软化温度来确定其最高使用温度，当然软化温度与树脂的熔点或玻璃化温度也有一定联系。

通用的热塑性塑料长期使用温度为 50~90℃，工程塑料和热固性塑料可在 100℃ 以上长期使用，少数可达 200℃。可见塑料的使用温度要比金属低得多。某些塑料的长期

使用温度见表 1-4。

表 1-4

某些塑料的长期使用温度

材 料	90 天以上使用温度 /℃
软质聚氯乙烯	60~70
硬质聚氯乙烯	80~90
氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	80
低密度聚乙烯薄膜	80
硬橡胶（未填充）	100
玻璃纤维增强聚苯乙烯	100
热塑性聚氨酯	110
聚甲基丙烯酸	120~130
聚三氟氯乙烯	>200
聚四氟乙烯薄膜	>250
不饱和聚酯（铸塑）	90
环氧树脂	95~100
酚醛（未填充）	120~130
酚醛（石棉填充）	160
有机硅（石棉填充）	>250

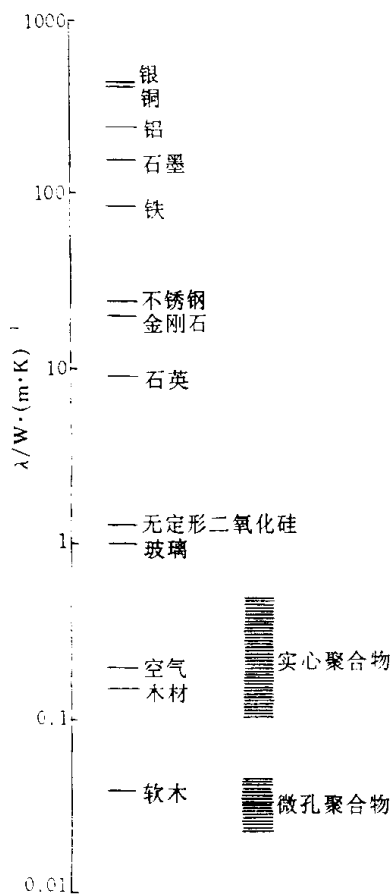


图 1-1 某些材料的热导率 λ

塑料材料的很多工程应用与其热传递性质有关，例如其力学性质对温度变化十分敏感，聚合物过热会因发生降解或交联而引起性质劣化，而且热传递与材料的燃烧性能也密切相关。材料的热传递性质主要依赖于两个热力学参数：热导率 λ 和比热容 c_p 。

塑料材料的热导率远低于金属（参见图 1-1）。表 1-5 列出了不同聚合物的某些热特性参数，对表中热导率数据研究可以发现以下规律。

(1) 固体聚合物热导率的范围很窄，表中所列仅在 $0.14 \sim 0.44 \text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 范围之内。

(2) 结晶聚合物的热导率略高于无定形聚合物。

(3) 对大多数结晶聚合物来说，热导率随结晶度提高而增加。

(4) 对无定形聚合物来说，其热导率随大分子链长度的增加而增加，因为热能沿聚合物链流动比在聚合物链之间流动更自由。同样原因，加入低分子增塑剂会降低聚氯乙烯的热导率。

(5) 有些聚合物热导率随温度增加，另一些聚合物则降低，但从 0°C 到 100°C ，热导率变化很少超过 10%。

(6) 聚合物链由于拉伸而取向，引起热导率的各

向异性，沿轴向热导率增大，横向则减小。聚氯乙烯在伸长 300% 的情况下，沿轴向的热流几乎快于横向的 2 倍。当高密度聚乙烯拉伸到 1000% 时，沿取向轴的热导率增大 10 倍。

表 1-5 聚合物材料的热特性

材 料	线胀系数/ 10^{-5}K^{-1}	比热容/ $\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
聚甲基丙烯酸甲酯	4.5	1.39	0.19
聚苯乙烯	6~8	1.20	0.16
聚氨基甲酸酯	10~20	1.76	0.31
聚氯乙烯（未增塑的）	5~18.5	1.05	0.16
聚氯乙烯（增塑剂含量 35%）	7~25	—	0.15
低密度聚乙烯	13~20	1.90	0.35
高密度聚乙烯	11~13	2.31	0.44
聚丙烯	6~10	1.93	0.24
共聚甲醛	10	1.47	0.23
聚酰胺 6	6	1.60	0.31
聚酰胺 66	9	1.70	0.25
聚对苯二甲酸乙二酯	—	1.01	0.14
聚四氟乙烯	10	1.05	0.27
聚三氟氯乙烯	5	0.92	0.14
环氧树脂	6	1.05	0.17
氯丁橡胶	24	1.70	0.21
天然橡胶	—	1.92	0.18
氟碳弹性体	16	1.66	0.23
聚酯弹性体	17~21	—	—
聚异丁烯	—	1.95	—
聚醚砜	5.5	1.12	0.18

注：比较列出的热性能数据出现很多矛盾和疑问。表中选择的数据应被看作为象征的，而不是严格的。

泡沫塑料的热导率非常低，表 1-6 给出了一些代表性的数据。对于高密度和中密度泡沫塑料，热导率随密度下降而减小，热导率大致是固体聚合物和发泡气体热导率的加权平均值。在低密度泡沫塑料中，由对流和辐射引起的传热起主要作用，因而在极低密度（小于 30kg/m^3 ）时，热导率又增大了。对流只在气泡直径大于 5mm 时才是重要的。聚苯乙烯泡沫塑料中， 30°C 时辐射传热约占总热流量的 20%。辐射传热以一种复杂的形式取决于泡孔直径和聚合物的组成，并随温度升高而重要性急速增加，因为辐射传热的效率近似地随温度的二次方（ t^2 ）增加。

表 1-5 给出了某些聚合物的比热容数据，其它工程材料的数据见表 1-7。材料的比热容主要由化学结构而不是显微结构决定，在各种聚合物之间没有很大差别。引起材料特定温升所需要的热量，取决于固体分子中激发的振动和转动。如果较重的原子如氟或氯取代了氢原子，会使聚合物比热容降低。结晶聚合物在玻璃化温度和熔点温度之间可能出现再结晶，这时从固体中释放的热量会使加热速率多少有点不规律。