

TD320.63
07712

1



塑料聚合物科学与工艺学

上册

〔美〕 M. D. 贝贾尔 编

· 贾德民 姚钟尧 缪桂韶 吴振耀 译 ·

华南理工大学出版社

3

011583

TQ320.63
07712

1

TQ 320.63
07712

塑料聚合物科学与工程

上册

[美] M. D. 贝贾尔 编

贾德民 姚钟尧 译
缪桂韶 吴振耀
钱定中等 校

华南理工大学出版社

内 容 简 介

《塑料聚合物科学与工艺学》是美国塑料工程师学会SPE丛书之一,是由美国塑料工程界的著名专家历时数年撰写而成的。该书在较高的科学理论水平上将高分子材料(主要是塑料)的基础理论与实际结合起来,对有关方面的新进展也作了论述。全书内容丰富,取材新颖,实用性强。

本书分上、下册出版。上册为聚合物材料科学部分(原书上篇),共九章,内容包括塑料聚合物的概述,聚合物溶液理论;分子量分布;微观结构及分析;热特性;形态学;力学性能;介电与光导性能;表面与界面性能等。下册为聚合物制品工艺学部分(原书下篇),共八章,内容包括合成与反应器设计;流变学;加工;添加剂;制品设计;计算机在塑料加工中的应用;成品的物理测试;环境老化等。

本书适合于高等院校塑料和其他高分子材料合成、加工及应用专业的本科生、研究生、教师作教学参考书,亦可供有关科研和生产技术人员参考。

责任编辑 潘宜玲

Plastics Polymer Science and Technology

塑料聚合物科学与工艺学

上 册

〔美〕M.D.贝贾尔 编

贾德民 姚钟尧 译

廖桂韶 吴振耀

钱定中等 校

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山)

各地新华书店经销

广东番禺印刷厂印装

开本787×1092 1/16 印张25.75 字数626千

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数: 1—2 500

ISBN 7—5623—0238—3/TQ·12

定价: 14.50元

译 序

五十多年来聚合物材料迅猛发展，广泛地应用于国民经济各个领域，与金属材料、无机非金属材料一道构成具有现代意义的“材料”。不可想象当代世界一旦不应用聚合物材料将会变成什么样子。然而，与聚合物材料应用的广泛性和重要性很不相称的是，一般人对聚合物科学和聚合物材料的知识了解不多。这种情况对聚合物材料更加广泛和恰当的应用显然是不利的。因此，很多有识之士和组织都致力于普及这方面的知识。例如，著名的美国塑料工程师学会(The Society of Plastics Engineers, 简称SPE)为了传播塑料聚合物科学与技术知识，并给塑料工业界提供技术教育的资料，组织编写了一套SPE丛书。由M.D. Baijal主编的《塑料聚合物科学与工艺学》(Plastics Polymer Science and Technology)便是这套丛书中的一本SPE教科书。

高分子材料科学与工程系是华南理工大学的重点学科专业，本书的译者和校订者是该系多年从事聚合物材料教学和科研工作的教师，其中大多数是有丰富经验的教授或副教授。他们一致认为这本教材具有国内同类教材中所少见的全面性、系统性、新颖性和实用性的特点，是一本很好的教学参考教材和聚合物材料专业人员有价值的参考书，所以他们花了大量的业余时间进行翻译和校订。对于他们为专业教学、为传播聚合物科学知识的拳拳之心和辛勤劳动，我深表赞许和钦佩，并期望这本书不单成为我校的教学参考书，而且对高分子材料专业的大学生、研究生、科研人员和工程技术人员有所裨益，特为之序。

郭仁义

1989.11.8

3/12-106

译者的话

本书是美国塑料工程师学会 (SPE) 组织编写的SPE丛书中的一本教科书, 是由SPE技术部委员会委托能胜任的有关专家编著、并经该委员会审查出版的。

本书作为塑料聚合物科学与工艺学教材, 有以下特色:

1. 此书由材料科学和制品工艺学两大部分构成, 不但涉及了国内通常纳入 高分子化学、高分子物理 (或高分子化学与物理)、塑料工艺学与塑料成型工艺学等课程的主要内容, 在不同深度上进行阐述, 而且还有不少内容是目前国内教材或专著未加系统论述的, 譬如形态学 (第4章)、光导性能 (第8章)、表面和界面特性 (第9章)、合成反应器设计 (第10章)、计算机在塑料加工中的应用 (第15章) 等。由此可见该书内容丰富, 取材新颖。

2. 该书各章分别由知名专家执笔, 都力图做到理论与实际相结合和深入浅出地论述。每章既在一定的广度和深度上阐述了该方面的基本知识和概貌, 又能指出今后可能的发展方向。各章独立时可视为某方面的专著, 放之全书又成为一个有机整体, 显示了它的系统性和可读性。

因此, 我们认为这本书不但是是一本很好的教材和教学参考书, 而且在某种意义上可把它当做一本有价值的工具书。现在我们把它翻译出版, 祈望它对我国高分子材料科学与工程方面的教师、大学生、研究生以及科研工作者和工程技术人员有所帮助。

本书第1、3、10章由贾德民翻译; 序言、第5、7、13、14、15章和第16章的前半章由姚钟尧翻译; 第2、6、9、11、12章和第16章后半部分由缪桂韶翻译; 第4、8、17章由吴振耀翻译。江晓兰校对第5、7、13章, 翟淦波校对第14章, 黄庙由校对第15章, 钱定中校对其余各章并校阅全书。

本书不论在文字叙述中, 还是在公式和图表中, 原本是国际单位制、厘米·克·秒制、工程单位制等同时并存, 为了遵循我国统一使用法定计量单位的规定, 我们在译文中把非法定计量单位全部换算为法定计量单位, 有的地方还特别加注说明, 敬请读者留意。

最后, 我们深切地感谢对本书翻译、校对、出版给予关心和帮助的所有同志和朋友, 特别感谢郭仁义副校长和周绍华社长始终给予的关心和支持。

译者

1989.11.5

序 言

这本《塑料聚合物科学与工艺学》是由材料科学（第2～9章）和制品工艺学（第10～17章）两方面的内容构成的。书中关于材料科学和制品工艺学的论著是某些关键题目的专门论述。第一章是塑料聚合物的概述，以便研究后继各章的技术论述。每章都是一篇独立的论述，因此可以看作是短篇专著。这些论著内容倾向于基础知识、适时的研究资料、实用的观点和方法、未解决和未定论的问题，还涉及未来可能发展的某些思想。各章是与作者们的兴趣一致、围绕各不相同的中心内容写成的。因此本书已努力做到提供有逻辑和有条理的一系列有关信息。各个题目的讨论都尽可能地考虑到相互作用的化学、物理和工艺的根据。近几年来编者一直在学术界和工业界的塑料工艺实践中注视这一课题。

本书是以制品流程的实际情况为中心写成的。学术界和工业界双方正日益重视材料的物理细节和产品的使用性能，因为在许多情况下通过改进结构设计从而改变制品的使用性能是比较容易和比较经济的。为满足特定的使用要求，制作新的分子结构是一种费时和耗钱的事情，但是在加工过程中有可能做成特定的分子结构从而产生一系列使用性能（聚烯烃、聚合物合金等等便是这类选择对象）。为了讲清所涉及的问题，材料科学各章从结构-性能的角度探讨制品的使用性能，而制品工艺学各章则力求把制品使用性能与相关的生产情况联系起来。这本塑料聚合物书的用处是：列举另一种可供选择的论述；提供对通用的和特种的使用响应的理解；激发人们在创造新材料、新产品的研究、发展和生产中的思路和进一步探索的好奇心；加入信息库。

此书是供专业训练和生产实际用的。作为专业工具，它可用作研究生或高年级大学生的塑料聚合物科目的基础用书（两个学季或一个学期）。其中材料科学用于一个学季，而制品工艺学部分用于另一个学季；另一方面，整本书也可以在一个学期内使用。建议课程计划尽可能包括课外读物、问题讨论、实验和工业参观等，这样的一种计划应当保证操作原理与工业实习紧密配合。此外，这个课程还可作为聚合物系、化学系、化学工程系或材料及冶金系的主干课。由于这本书是一本力图使理论与实践相联系的现成参考书，所以它在工业中对材料科学家、材料工程师、制品设计师、制品工艺管理人员和制品管理人员应是有价值的。

本书的编写计划始于1975年。编者感谢使此书成为现实的各位作者及其所在的组织，而编审隶属于23个组织的26位作者的17章内容也便成为我的头等重大的任务。为此编者近几年来流耗了大量的汗水和力气，更不必说还需要宽容、理解和努力说服所有的有关部门，包括工艺与管理咨询部、塑料工程师学会和Wiley-Interscience出版社。虽然编者小心谨慎以避免错误，但是仍然希望读者指出错谬、疏忽和提出改进的意见，以便再版时编者采用。最后，我把此书奉献给我的双亲（Narayan和Lila），他们追求知识和热爱一切的品德是给我力量的永恒源泉。

M.D. 贝贾尔 (M.D. BAIJAL)

俄亥俄州, Painesille

1982.2

目 录

第一章 总论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 材料科学	(2)
1.3 产品工艺学	(3)
1.4 工业	(6)
1.5 概要	(21)
第二章 溶液理论	(23)
2.1 引言	(23)
一、实践方面	(23)
二、早期的一些途径	(24)
三、本章用的途径	(24)
2.2 溶液的热力学	(24)
一、理想溶液	(24)
二、相平衡的条件	(26)
三、正规溶液	(27)
2.3 Scatchard-Hildebrand的溶解度概念——根据Van Laar理论	(27)
2.4 三维溶解度参数理论	(28)
2.5 自由体积理论	(31)
2.6 用概率-点阵模型计算熵	(31)
2.7 Flory-Huggins理论	(32)
2.8 聚合物稀溶液——Flory-Krigbaum的论述	(34)
2.9 聚合物溶液的Maron理论	(36)
2.10 Prigogine理论及其修正 (Flory-Orwell-Vrij)	(39)
2.11 新近的方法	(41)
2.12 各种聚合物-溶剂系统的应用	(42)
一、天然橡胶-苯	(42)
二、在各种溶剂中的聚异丁烯	(45)
三、聚苯乙烯-溶剂系统	(49)
四、聚 α -烯烃溶液	(51)
2.13 溶液的热性能	(53)
2.14 聚合物溶液-摩擦性能	(56)
2.15 支化对特性粘度的影响	(59)

2.16	分子尺寸	(60)
2.17	临界的溶液行为	(62)
2.18	概要	(65)
2.19	符号表	(65)
第三章	分子量分布	(67)
3.1	引言	(67)
3.2	理论预测	(67)
一、	分布矩	(67)
二、	聚合反应和分子量分布	(70)
3.3	绝对方法	(72)
一、	分子量范围	(73)
二、	端基分析法	(74)
三、	热力学依数法	(74)
四、	光散射法	(80)
五、	超速离心法	(84)
3.4	粘度法	(86)
一、	原理	(86)
二、	技术	(89)
3.5	分级	(90)
3.6	凝胶渗透色谱	(91)
一、	原理	(91)
二、	技术	(95)
三、	数据的解析	(100)
四、	吸附与分配	(103)
3.7	支化的测定	(106)
一、	支化聚合物的分子量分布	(106)
二、	支化指数	(107)
三、	测量	(109)
3.8	概要	(110)
3.9	符号表	(111)
第四章	微观结构和分析	(113)
4.1	前言	(113)
一、	微观结构的计算	(114)
二、	分子轨道理论应用于聚合物	(115)
4.2	高分辨核磁共振 (NMR) 谱	(116)
一、	^{13}C 谱	(117)
二、	乙烯类聚合物的链统计	(117)
三、	链序列的概率分析	(119)

四、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的NMR谱	(123)
五、聚氯乙烯 (PVC) 的NMR谱	(127)
六、氯化PVC、氯化聚乙烯 (PE) 和氢化聚丁二烯 (BD) 的NMR谱	(131)
七、聚丙烯 (PP) 质子谱	(132)
八、PVC和PP的NMR谱的理论计算	(132)
九、二元共聚物的NMR	(133)
十、PE和PVC中分支的含量	(133)
4.3 红外 (IR) 和拉曼 (Raman) 光谱	(135)
一、因子基团分析	(135)
二、结晶	(136)
三、极化现象	(137)
四、构象和构型分析	(138)
五、振动偶合和分散曲线	(139)
六、聚合物缺陷分析	(142)
七、分支缺陷	(145)
4.4 裂解气相色谱法 (PGC)	(146)
一、热裂解仪器和GC流出物的鉴定	(146)
二、应用与解释	(148)
三、聚合物和共聚物的PGC	(149)
四、用PGC分析PE和还原PVC的分支含量	(157)
五、用PGC分析PVC的分支含量	(160)
4.5 概要	(160)
4.6 符号表	(161)
第五章 热特性	(162)
5.1 引言	(162)
5.2 无定形转变	(162)
一、玻璃化温度	(162)
二、次级玻璃化转变	(166)
三、玻璃化转变的测量	(166)
5.3 结晶转变	(167)
一、结晶度	(167)
二、多晶形式	(169)
三、熔化	(170)
四、成核和晶体成长	(172)
5.4 物理性能	(174)
一、尺寸的变化	(174)
二、粘弹性行为	(174)
三、热性能和电性能	(176)

5.5	聚合物组成	(177)
一、	定性分析	(177)
二、	定量分析	(178)
5.6	聚合物反应	(178)
一、	聚合和固化	(181)
二、	聚合物降解和氧化	(182)
三、	热失控反应和危害	(183)
5.7	热技术和仪器	(184)
一、	差热分析和差示扫描量热法	(184)
二、	热重法	(186)
三、	热机械分析	(186)
四、	热析出分析	(187)
五、	热光分析	(187)
六、	扭辫分析	(187)
七、	动态力学分析	(188)
5.8	概要	(188)
5.9	符号表	(189)
第六章	形态	(190)
6.1	引言	(190)
6.2	结晶均聚物的形态	(191)
一、	从稀溶液长成的晶体	(191)
二、	熔体中的结晶过程	(193)
三、	链折叠	(195)
四、	压力下的链延伸	(197)
五、	退火作用	(198)
六、	外延结晶和剪切下结晶	(199)
七、	变形和拉伸	(201)
6.3	玻璃态聚合物的形态	(203)
6.4	共聚物的形态	(206)
一、	无定形无规共聚物	(207)
二、	结晶无规共聚物	(207)
三、	无定形嵌段共聚物	(209)
四、	结晶嵌段共聚物	(211)
五、	接枝嵌段共聚物	(213)
6.5	聚合物并用对的形态	(216)
6.6	加工时聚合物的形态	(220)
6.7	聚合物显微技术	(222)
一、	染色法	(222)

二、镀色法	(223)
三、蚀刻和抽提	(224)
6.8 概要	(226)
6.9 符号表	(227)
第七章 力学行为	(228)
7.1 引言	(228)
7.2 弹性行为	(229)
7.3 橡胶弹性	(231)
7.4 模量-温度变化	(236)
7.5 模量-时间行为	(238)
一、线性粘弹性行为	(238)
二、非线性粘弹性行为	(240)
三、时间和温度的相似性	(242)
7.6 唯象特性	(245)
一、滞后和应力软化	(245)
二、屈服和冷拉行为	(246)
三、脆性断裂和延性断裂	(248)
四、断裂行为	(249)
五、银纹化	(250)
六、极限性能	(251)
七、冲击强度	(254)
八、各向异性行为	(254)
九、双折射	(256)
7.7 概要	(257)
7.8 符号表	(258)
第八章 介电性能和光电导性能	(260)
8.1 前言	(260)
8.2 介电现象	(260)
一、极化作用	(260)
二、介电分散作用	(262)
三、线性响应理论	(263)
四、松弛时间的分布	(266)
五、松弛谱的温度依赖性	(267)
六、直流导电性	(270)
七、介面膜化作用	(271)
八、测试仪器	(272)
九、应用	(273)
8.3 光电导性	(279)

一、定义和基础知识	(279)
二、瞬时光电导性	(282)
三、光生作用	(285)
四、电荷传递过程	(291)
8.4 概要	(300)
8.5 符号表	(301)
第九章 表面和界面特性	(302)
9.1 引言——聚合物表面的性质	(302)
一、聚合物表面的表征和结构	(303)
二、表面表征技术	(303)
三、跨晶和聚合物表面的形态	(305)
四、表面区形态和粘合	(306)
9.2 液体聚合物	(307)
一、关于表面张力的数据	(309)
二、界面张力	(311)
三、单分子层	(311)
四、泡沫	(313)
五、求聚合物表面和界面张力的理论方法	(313)
9.3 聚合物的吸附作用	(315)
一、溶剂的影响	(321)
二、吸附剂的影响	(322)
三、温度的影响	(323)
四、吸附速率	(324)
五、吸附膜的结构	(325)
9.4 用聚合物进行的吸附	(326)
9.5 固体聚合物	(327)
一、表面能	(327)
二、湿润性	(328)
三、湿润的温度依赖性	(332)
四、表面区域	(332)
五、断裂	(334)
六、摩擦	(334)
七、粘合	(335)
9.6 粘合和粘接强度的环境因素	(338)
一、热力学粘合功的计算	(339)
二、腐蚀	(340)
三、磨损	(341)
9.7 粘合剂和涂料	(341)

一、表面处理	(341)
二、接头设计	(345)
三、粘合剂选择	(347)
四、结构-性能关系	(350)
五、涂料	(352)
9.8 概要	(353)
9.9 符号表	(354)
参考文献	(357)

第一章 总 论

1.1 引 言

合成有机聚合物材料(高分子量链结构)这一论题颇为复杂,因为这些材料可用作塑料(如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯)、弹性体(如丁苯橡胶、聚丁二烯、二元和三元乙丙共聚物)和纤维(如聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚丙烯腈),它们的链结构通常处于从柔性(如聚乙烯)到刚性(如尼龙)和交联结构(如环氧树脂)的范围,分子量一般为 $10^4 \sim 10^7$ 。一个特定的聚合物应归入上述三种类型的哪一类,可根据其本体的物理响应而定。塑料可能是半结晶或结晶的,因而往往颇硬而韧(如聚碳酸酯),也可能是无定形而呈脆性和玻璃状的(如聚苯乙烯)。弹性体是无定形或半结晶的线型聚合物,含有可防止流动交联键、缠结或微晶区。它们在小外力作用下显示出长程可逆延伸性。纤维是半结晶或结晶聚合物,具有高熔点和拉伸强度,能取向和纺丝。许多结晶聚合物既可用作塑料又可用作纤维,如聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚丙烯等。某些聚合物的行为既像塑料又像弹性体,如聚氯乙烯、聚氨酯、聚硅氧烷等。聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂等只能是塑料。丁苯橡胶、聚丁二烯、乙丙橡胶(EPDM)、丁基橡胶、氯丁橡胶、腈橡胶和聚异戊二烯则是弹性体。热转变(玻璃化温度 T_g 、室温 T_r 和熔点 T_m)和力学性能(弹性模量、拉伸强度、伸长率)可方便地用来区分塑料、弹性体和纤维(见表1.1)。

表1.1 聚合物的热转变和力学性能

参 数	聚 合 物		
	塑 料	弹 性 体	纤 维
热转变 ^a	(低压聚乙烯) $T_g \geq T_r + 75^\circ\text{C}$ (玻璃状) $T_g < T_r, T_m > T_r$ (结晶)	(丁苯橡胶) $T_g + 75^\circ\text{C} \leq T_r$	(尼龙66) $T_m > T_r + 150^\circ\text{C}$
力学性能:			
弹性模量(MPa) ^b	$10 \sim 10^2$	$0.1 \sim 1$	$10^3 \sim 10^4$
伸长率(%) ^c	$100 \sim 200$	1000	$10 \sim 30$
拉伸强度(MPa) ^d	$20 \sim 40$	28	$460 \sim 870$
断裂伸长率(%)	$15 \sim 100$	580	(与牵伸比有关) $19 \sim 32$

资料来源:由参考文献〔2〕和〔5〕改编。

- 玻璃化转变(T_g)是一种无定形材料从玻璃状脆性转变为粘性的温度范围的中点。
- 弹性变形时的应力与应变之比,也称为弹性系数。
- 材料受拉伸应力时长度增加的百分数,是延伸性的量度。
- 材料受拉时产生的最大应力,是极限强度的量度。

本书限于讨论作为塑料的合成有机聚合物(塑料聚合物),其他有关材料只在作为解释性例证时才提及。同时在全书中将聚合物和塑料两个术语互换使用。由于大部分关键技术问题都放在材料科学和产品工艺学部分论述,本章仅对塑料聚合物作一概述,接着对以各种形式分散在本书其他章节的资料进行评论,并根据工业生产线的情况进行了修正。

广义地说,各种类型的聚合物可划分为无机聚合物和有机聚合物两大类,进一步还可根据其来源划分为天然聚合物和合成聚合物。粘土和砂是无机天然聚合物的实例,而纤维则是无机合成聚合物的例子^①。熟知的有机天然聚合物有核酸、蛋白质、多糖和聚异戊二烯。有机合成聚合物(下文简称“聚合物”)是指上述的塑料、弹性体和纤维。

聚合物(Polymer)又以高聚物(high Polymer)、树脂(resin)和大分子(macromolecule)等名称为人们熟知。“聚合物”和“树脂”这两个术语具有商业意义,而“大分子”则常用于科学领域。聚合物一词来源于希腊文(“Poly”和“meros”,意思是许多部分);“树脂”是古代为描述天然存在的聚合物(如琥珀)的功能和代用品本质而创造的词;“大分子”(giant或large molecule)一词则来源于现代对结构的了解,是聚合物最重要的定义。

塑料聚合物可根据主要成分的类属、化学、结构性能和商业角度进行分类。按成分分类是以制造聚合物时所使用的起始材料或单体的来源为根据。聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)、乙烯基聚合物(聚氯乙烯、聚苯乙烯^②)、聚酯(聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、不饱和聚酯)、芳香族聚醚(苯氧树脂、环氧树脂、聚砜)、氨基树脂(脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂)、酚树脂(酚醛树脂)是一些按成分分类的例子。化学分类是基于塑料聚合物合成时所使用的聚合反应类型(加聚和缩聚)的不同。加聚反应为链增长机理,导致像聚烯烃和乙烯基聚合物等加成聚合物生成。缩聚反应受逐步增长机理控制,导致像环氧树脂和酚醛树脂等缩聚物生成。从结构性能考虑,可把塑料聚合物分为热塑性塑料(在最终状态下为可塑性的材料,如聚烯烃)和热固性塑料(在最终状态下为不熔、不溶的材料,如酚醛树脂)。在商业上,塑料聚合物可分为通用树脂(通用大吨位材料,如聚烯烃)和特种塑料(工程塑料如聚碳酸酯,高级材料如共混物和合金)。塑料添加剂(润滑剂、稳定剂、填充剂等)也是商业上塑料聚合物的组成部分^[1~10]。

1.2 材料科学

塑料聚合物是工程材料领域的一部分。工程材料可分为金属和非金属。金属包括基本材料(铝、镁、铁等)和合金(钢、黄铜、青铜等);非金属包括聚合物、陶瓷、玻璃和其他材料。聚合物材料包括热塑性塑料、热固性塑料和弹性体。陶瓷材料的例子如氧化铝、氧化铍和碳化物。二氧化硅(石英玻璃)和纸则分别是玻璃和其他材料的例子。

材料科学研究材料在固态、熔融和溶液物理状态时的结构-性能-使用特性三者的关系和这种知识在开发有用的商业材料方面的应用。与金属不同,陶瓷是绝缘体,而塑料是绝缘体和半导电材料。在金属和陶瓷中,原子、离子和单元结构控制了性能和使用特性。与此相

①原文如此——译者注。

②通常按成分分类为苯乙烯聚合物。

反,塑料性能受聚合物链的类型、大小和分布的控制。聚合物链主要是线型和共价键结合的。塑料质轻、柔韧、耐用、工艺通用,在商业上也是一种廉价材料,因而在许多场合下优于金属、木材、玻璃或石头等传统的商业材料。

塑料结构包括构型、构象和形态。构型是聚合时形成的结构的排列,包括链结构(线型、支化、轻度交联和紧密网络)、聚合度(平均分子量、分子量分布、随机事件的平均机理)和结构特点(头-尾和头-头结构、顺式和反式结构、立构规整性)。构象与绕单键旋转引起的结构变化有关。平面锯齿形是一种局部构象。其他已识别的构象为螺旋形、远程链折叠和远程无规线团。形态包括玻璃化转变、无定形和结晶序。分子间结合对塑料结构有显著的影响。溶液热力学、迁移和分子量分布是塑料溶液性质的例子。固体状态性能涉及热性能、力学性能、电性能、界面性能、扩散性能和光学性能。最终产品性能(使用特性、维护保养和外观)是内在性能(化学和物理结构和性能)和加工性能(再结构化)的总和。

对于产品设计,有83种组成不同的塑料聚合物,它们具有54种已知的性能,包括价格、加工性能、力学性能、热性能、光学性能、电性能、环境性能、隔音性能、燃烧性能、密度等。在选择材料时,一种材料是否可供使用,其性能评估是十分重要的。为了了解材料科学,读者应阅读第2~9章。

1.3 产品工艺学

塑料聚合物是从石油化学品(乙烯、丙烯、苯、丁二烯和对二甲苯)衍生而得,这些石油化学品系使用天然气液体和石脑油为主要能源材料。在生产塑料时,烃类中可供使用的总能源仅有1.5%左右被利用,但塑料可提供约15倍的增值效应。

烃类原料生产塑料必须进行化学加工(精制、化学转化和聚合)。对于主要塑料的生产,原料乙烯、丙烯、苯及它们的初级衍生物如丙烯腈、丁二烯、甲醛、苯酚、苯乙烯、氯乙烯等,是以单体形式加以使用的(表1.2至表1.9)。均聚物(如聚乙烯)用同一种单体(如乙烯)得到。共聚物(如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)用不同的单体或共单体(如丙烯腈、丁二烯、苯乙烯)制成。均聚物的重复单元是均一的,而共聚物(无规、嵌段和接枝)的重复单元(在结构上相当于单体)不均一。聚合(加聚或缩聚)时,单体重复地相加,形成高分子量($10^4 \sim 10^7$)的长链分子,即聚合物。聚合物主要是线型共价结合结构。聚合物可由碳-碳键组成,这是最基本、最主要的主链,如聚烯烃,也可以是侧链取代的碳-碳键,如乙烯基聚合物,或是主链有氧取代的碳-碳键,如聚砜中的碳-氧,或主链有氮取代的碳-碳键,如氨基树脂中的碳-氮,或主链有硅取代的碳-碳键,如聚硅氧烷中的碳-硅-氧。根据链取代、共聚、链的几何变化、分子序列、分子量分布和增强的不同,可得到各种结构和性能的塑料聚合物。

物理加工是将聚合物单独地或与添加剂一起加工成型成消费品和工业最终产品。材料处理、挤出、模塑和浇注、压延和涂布、混料及后成型是物理加工技术的实例。最终产品的技术质量在很大程度上取决于在生产周期中加入的原材料的化学的(组成和结构)、物理的(性能和相转变)和工程的(传热、传质和动量传递)响应。通用材料的生产与链取代的影响、添加剂的加入及取向有关。链取代是在聚合过程中改变分子结构的一种方法。添加剂和

取向关系到加工时粒子和分子的几何排列或重排。在多相体系如合金、复合材料、共混物和泡沫等材料中,相的几何排列控制性能和使用特性。无定形塑料中的分子取向、形态和结晶塑料中的分子取向的影响已为许多资料很好地证明。在聚苯乙烯、硬质聚氯乙烯、聚丙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、尼龙、聚酯和聚甲醛等热塑性塑料中,取向已在商业上应用^[31]。市场销售的决定因素主要是质量、工程经济学(即对顾客的价值和制造成本)和有利可图的经营需要。关于产品工艺学的详述,读者可参阅第10~17章。

表1.2 乙烯产品

项 目	产 品 情 况
结构	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
生产(万吨)	从甲烷到瓦斯油范围的烃类催化裂解或热裂解(1268)
主要产品(%)	聚乙烯(45) 氧化乙烯(20) 氯乙烯(15) 苯乙烯(10) 其他衍生物(10)
主要应用(%)	二次加工塑料(65) 防冻(10) 纤维(5) 溶剂(5) 其他最终用途(10)
价格(美元/kg)	0.57

资料来源:改编自Chemical and Engineering News, Nov.17, 1980和Nov.30, 1981.

表1.3 丙烯产品

项 目	产 品 情 况
结构	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
生产(万吨)	从烯烃厂的多产品蒸气裂化器和炼油厂的流化床催化裂化器回收的副产品(580)
主要产品(%)	聚丙烯(25) 丙烯腈(15) 异丙醇(10) 氧化丙烯(10) 其他衍生物(40)
主要应用(%)	二次加工塑料(60) 纤维(15) 其他最终用途(35)
价格(美元/kg)	0.49~0.53

资料来源:同表1.2.

表1.4 苯产品

项 目	产 品 情 况
结构	
生产(万吨)	从炼油厂催化重整、烯烃蒸气裂化器的裂解汽油、焦油、轻油和甲苯脱烷基产物中回收和抽提(499)
主要产品(%)	乙苯(50) 异丙苯(15) 环己烷(15) 苯胺(5) 其他衍生物(15)
主要应用(%)	聚苯乙烯(25) 尼龙(20) 其他苯乙烯类塑料(10) 橡胶(5) 其他最终用途(40)
价格(美元/kg)	0.47

资料来源:同表1.2.