

化学工業基本知識叢書

第二十种

塑 料 工 業

倪 鍾 甫 編

化学工業出版社

这套化学工業基本知識叢書是我社为了貫徹党中央技术下鄉的方針，向全国广大讀者介紹化学工業基本知識而出版的一套小冊子。目前我們組織編写了 20 多种，这是其中的第 20 种，以后还将陸續組織編写。

本書需要地介紹塑料工業的一般情况，着重叙述以酚醛塑料、胺基塑料、聚氯乙炔、聚乙烯、聚苯乙烯、纖維素塑料及有机玻璃等为主的塑料原料、制造方法、工艺流程以及产品的化学結構和用途等；同时还介紹了塑料的加工情况。

一、概 述

塑料工業是比較新的一門化學工業。世界各國都以很高的速度在發展着。目前美國的塑料年產量約200萬噸，英國的年產量約40萬噸，蘇聯的年產量接近美國。我國目前年產量還只2~3萬噸，需要積極的進行研究與發展，俾在15年內或更短一點時間趕上英美。

塑料是高分子化學產品，品種很多，在機械、電氣、光學、耐熱、耐化學、老化等性能方面各具獨特性能，為近代工業生產不可缺少的一類材料，亦為天然物質的優良代用品。塑料用途日益廣泛，在人們日常生活中已佔有重要地位，並將起革命性作用。

塑料原料主要為煤、鹽、石灰石、天然氣、石油氣和纖維素等等，在我國都有取之不尽，用之不竭的豐富資源，因此發展塑料工業具有重大的經濟意義，它既可促進其它工業發展，亦可提高與改善人民生活水平。

塑料是一種在一定溫度等條件下具有可塑性能的高分子有機化合物。利用這種可塑性能，人們可以很方便、很經濟地制成各種各樣有用物品。根據塑料受熱時可塑性能的改變，我們把塑料分成兩大類：第一類叫做熱固性塑料，這類塑料在一次受熱塑制後，已起了一定的化學變化而失去了再受熱可塑性能，如酚醛塑料、胺基塑料等；第二類叫做熱塑性塑料，這類塑料受熱塑制時不起化學變化，因此可以重複受熱塑制，如聚乙烯，聚氯乙烯等。按照化合物分子結構來說，第一類塑料具有體形分枝狀分子結構，第二類塑料為綫狀分子結構。

按照高分子化合物生成化學反應來說，塑料也分成兩大類：第一類為聚合型塑料，即在生成反應時，相同或不相同的單體分子化合成高分子化合物而不產生任何副產物，如聚氯乙烯，聚乙烯等。第二類為縮合型塑料，即在生成高分子化合物反應時有水和氮等副產物產生，如酚醛塑料，胺基塑料等。根據高分子化合物主鏈結構，

也可以分成兩类：第一类为 碳鏈化合物，即主鏈由 碳原子連合而成，如聚乙烯，乙烯衍生物的聚合物。第二类为 杂鏈化合物，即主鏈除碳原子外，还有其它原子，如氧、硅等；如纖維素衍生物，多酰胺类等。通常我們还以制成各种塑料主要原料来分类，如酚醛塑料以酚与甲醛为主要原料，聚氯乙烯以氯乙烯为主要原料。由于配方或聚合度不同，填充料与增塑剂不同，各类又有很多牌号，其性質也各不相同。

塑料工業有四个組成部份，第一、原料生产，亦即有机化学合成工業，差不多世界上三分之一以上有机化合物生产应用于塑料制造。第二、塑料生产。第三、塑料加工成型，即將塑料成型为有用形狀。第四、塑料加工工具及設備制造，以提供成型所必需的工具与設備。上述四个部份根据原料生产性質，加工过程与使用情况、联合組織、部份联合組織与分別組織均可。一般說来原料与塑料生产宜于比較集中，加工成型宜于分散一些。茲將使用較广的几种主要塑料分述于后。

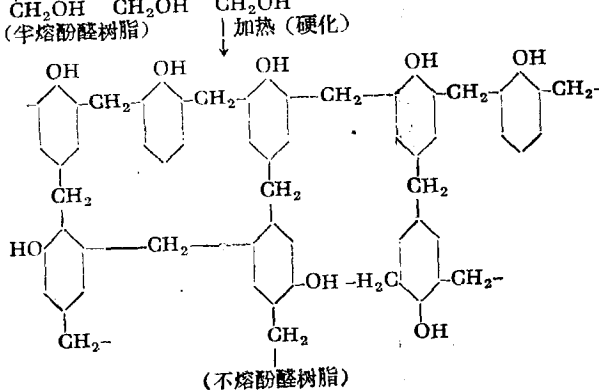
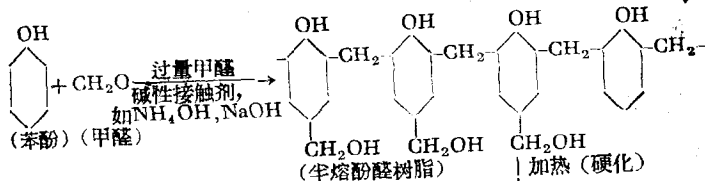
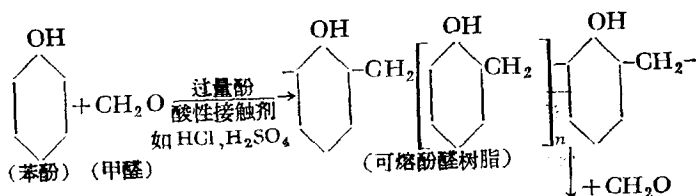
二、几种主要的塑料

酚 醛 塑 料

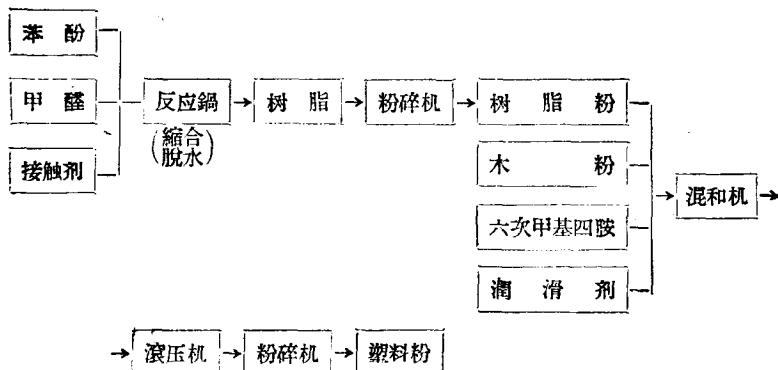
酚醛塑料是我国目前生产最多的塑料，它具有优良的机械与电气性能被广泛地应用于机械及电气工業，它具有优良的耐酸性能也被用作化学工業耐腐蝕材料，它具有优良的粘結能力，是良好木材粘結剂与鑄工壳模用树脂。此外，油漆工業及日常用品亦都应用。

酚醛塑料主要原料为苯酚、甲酚、甲醛、六次甲基四胺、木粉、紙張、棉布、石棉屑及石棉布和玻璃布等。前三种是主要化学原料，后面几种称为填充材料。它的制造分一步法（采用碱性接触剂）与二步法（采用酸性接触剂）两种。由于制法不同与加入填充料不同可以制成許多种产品，各具有不同特性，适合不同用途。

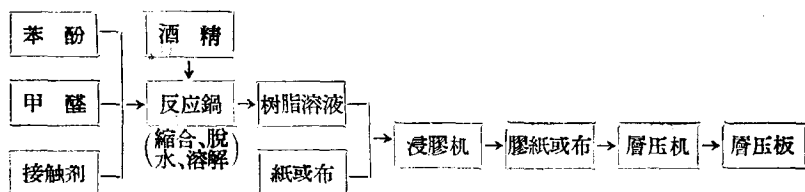
制造过程是首先將苯酚与甲醛在接触剂存在下制成树脂，然后根据填充料性質，采用不同方法与不同工具与填充料相接合制成各种产品。树脂制造及硬化化学反应如下：



一般用塑料粉制造，采用酸性接触剂，其过程如下：



层压塑料制造，采用碱性接触剂为多，概略过程如下：



用酸性接触剂制造树脂，在适当调整配方与控制反应条件的情况下制得树脂粉，即可应用于薄壳铸造。

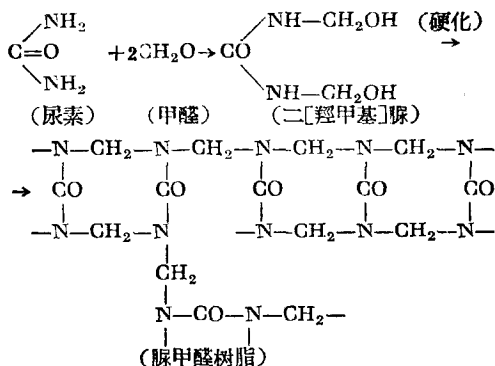
用碱性接触剂制造树脂，在适当调整配方与控制反应条件下，所得树脂溶液，可用作木材粘合剂。

胺基塑料

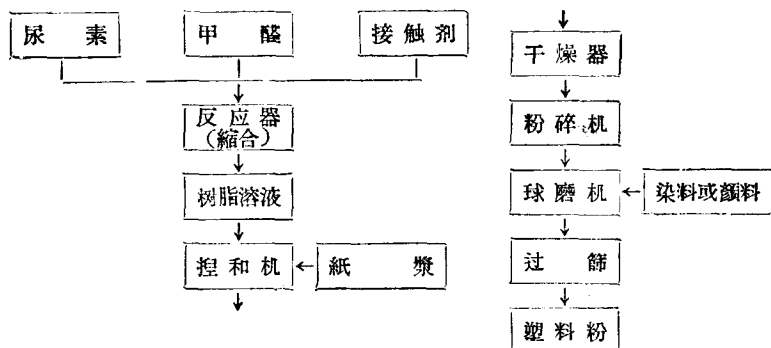
通常用的胺基塑料有两类：尿素甲醛塑料和三聚氰氨甲醛塑料，前者主要化学原料为尿素与甲醛，后者为三聚氰氨与甲醛，填充材料为纸浆，木粉，纸张等。这两类制造过程相仿，设备可以通用。我国即将有大量廉价原料生产，各地正在试制或已小规模生产，这是有发展前途的塑料品种之一。

胺基树脂及塑料主要有五种用途：1.制成塑料粉供模制日用品，如杯碟、盤盒、鈕扣、收音机壳与机电配件等；2.制成層压板供傢具及裝飾用；3.树脂溶液或粉供木材膠合用以提高木材利用率与紙張及織物处理剂；4.改性树脂供油漆塗料用；5.制成多孔塑料供隔热与隔音用。这类塑料由于本身無色，可以制成各种鮮艳色彩。三聚氰氨塑料具有更好耐电弧与抗潮濕性能及較好硬度，更适用于电气絕緣用。

制造过程是首先將尿素或三聚氰氨与甲醛制成树脂溶液，然后与填料混合而制成塑料，树脂制造及硬化反应如下：



塑料粉的制造过程如下：

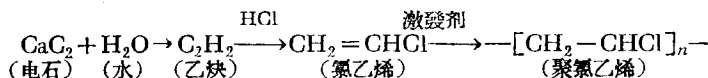


層壓材料生產方法與酚醛層壓材料生產方法基本相同。

聚氯乙 烯

聚氯乙 烯具有極高的化學穩定性及電絕緣性，并能制成硬的材料或具有彈性的如橡膠狀材料（當加入增塑劑時）。軟聚氯乙 烯廣泛應用於電纜絕緣、民用及包裝薄膜、假皮及鋪地材料、管子及型材，亦可以代替橡膠制作運輸膠帶、各種模型制品以及其它特殊用途。硬聚氯乙 烯可以制成板材、管子型材及各色模型制品，可作化學工業耐酸設備及管道用以及一般用途，如輸水管道，電纜管道等等。并可制成紡織纖維。

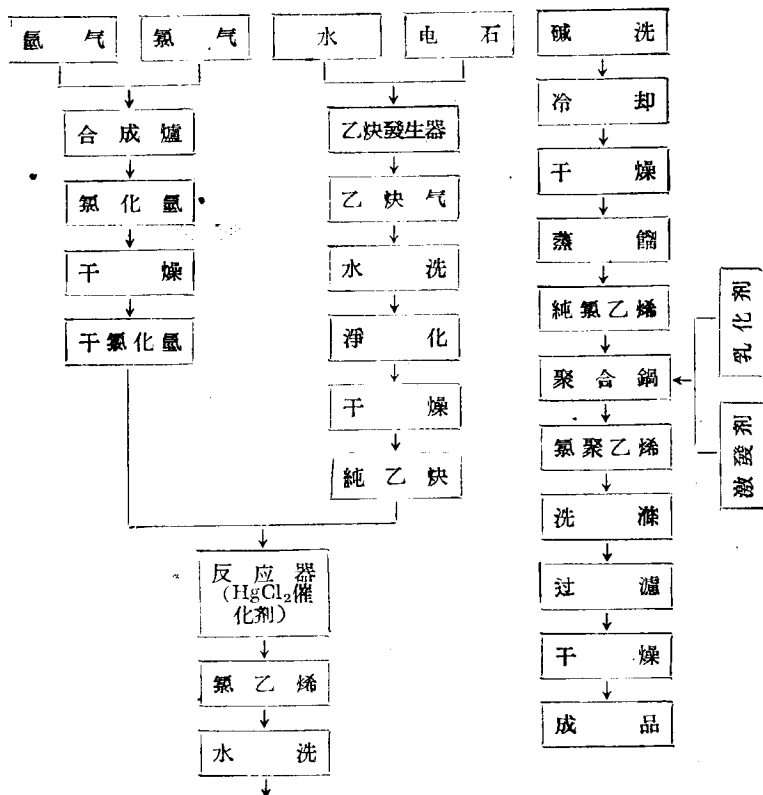
聚氯乙 烯原料為氯乙 烯，氯乙 烯可由乙炔及氯化氫合成，或由乙 烯加氯再脫氯化氫制成。由於氯乙 烯不便運輸，故氯乙 烯合成與聚氯乙 烯生產通常均在一處。生成化學反應如下：



電石由石灰石和焦炭在電爐內高溫下制成，我國水力資源豐富，並在積極開發，電價低廉故電石成本亦低，並且各地均在大力發展電石生產。

氯化氫為電解食鹽制燒鹼之副產物，由於大量生產燒鹼，氯化氫需要找尋出路，制造聚氯乙 烯適可解決此問題。我國已建成規模相當大的生產工廠，技術已較成熟，有大量發展條件。其制造流程見第7頁。

通常聚氯乙 烯聚合有兩種方法，懸浮聚合與乳液聚合，前者為間歇生產，後者為連續生產，其產品各具有不同的特性。一般說來懸浮法聚合的有較好的絕緣性能。乳液法樹脂用噴霧法干燥所得產品由於顆粒細小與顆粒表面具有特性，在增塑劑中於室溫下不易起膨脹作用，因此宜於與增塑劑調成糊狀來制成各種產品，如假皮及浸漬制品等。



聚氯乙炔的生产流程

为了改进聚氯乙烯性能，氯乙烯亦常与其他单体，如醋酸乙烯、偏氯乙烯等共聚。

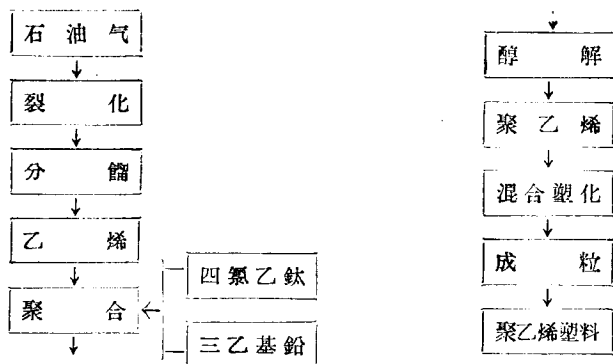
聚 乙 烯

聚乙烯具有良好绝缘性能与稍具弹性的良好机械与化学性能，为高週波电缆良好绝缘材料，并广泛应用于工业装备，如薄膜容器管道及金属保护等，也可大量应用于日常生活用品，如盆、梳、盒、瓶等，并可抽纺成纺织纤维。

聚乙烯原料为乙烯，乙烯可由石油气体或焦炉气中提炼，或由酒精脱水制得。我国有丰富资源为，具有发展前途的塑料之一。目前为世界上产量最大的塑料品种之一，预计不久产量即将佔居首位。

由乙烯制造聚乙烯，世界上已工业化的有三种方法：英国首先使用高压法，美国中压法，和德国常压法。产品性质略有不同，各有其发展前途。国内正在研究，不久将有中间工厂投入生产。由于原料丰富与价格低廉，生产成本亦将很低。

聚乙烯常压生产简单流程如下：



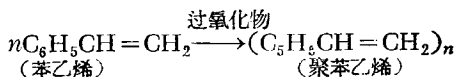
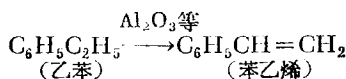
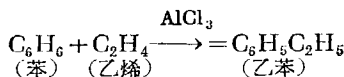
高压法须采用1400~1500大气压，以氧为接触剂制成聚乙烯，经塑化成粒即成。

聚 苯 乙 烯

聚苯乙烯具有良好絕緣性能与一定机械强度，为高頻率絕緣方面不可缺少的原料，例如电视、雷达等絕緣部件都需采用聚苯乙烯制成。聚苯乙烯可以制成薄膜作电容器介質。由于价格低廉、成型方便，亦广泛应用于日用品及包装盒等。純聚苯乙烯在机械强度上較差、耐热性較低，但苯乙烯与其它單体，如丁二烯、丙烯腈等共聚物，或在苯乙烯苯环上以某些基团代替所制得聚苯乙烯，对上述性能均有改进，例如共聚的高强度聚苯乙烯可以制成板，再成型成各种容器，如冰箱室等，具有無可非議的性能，近代工業上应用得很多。

聚苯乙烯原料为苯与乙烯，苯为煉焦工業产品，由于用途广，可能要受一些限制，乙烯来源为石油廢气、焦爐气或酒精脫水，我国有丰富資源。因此發展聚苯乙烯生产在我国亦有一定条件。

制造过程主要反应如下：



由于乙烯不便运输，乙基苯生产都与乙烯生产在一处，下面工序可以分开，但以合在一起生产較為經濟方便。

苯乙烯聚合有三种方法：塊狀聚合、悬浮聚合与乳液聚合。塊狀聚合純度最高，可供制高絕緣材料用。后两种方法制的产品应用于絕緣要求較低的制品及一般用品。

聚苯乙烯工厂，国内正在兴建，不久將有产品問世。

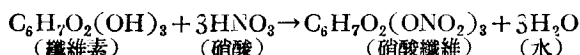
纖維素塑料

纖維素塑料可以分成三大類：硝酸纖維塑料，醋酸纖維塑料與纖維醚類塑料，其特性各有不同，制法也不一樣，分述如下。

(1) 硝酸纖維塑料

硝酸纖維根據含氮量的多少、性質與用途的不同，含氮量高的12.5%以上者為炸藥用，不再敘述。含氮在12.2%以下者供作膠片、噴漆、制革等塑料用。

硝酸纖維的制备 精煉脫脂棉或化學紙漿用硝酸與硫酸混合酸進行硝化，其中硝酸起硝化作用，而硫酸起脫水作用，其反應如下：



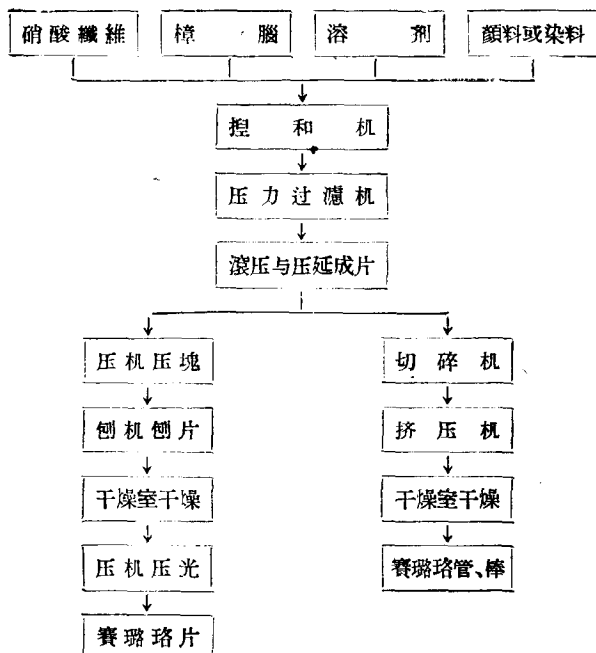
硝化後經脫酸、水洗、蒸煮穩定、漂白、脫水、酒精替水而制成為含有30%左右酒精硝棉中間產品，供進一步加工用，這樣產品保存起來比較安全。

供噴漆用硝酸纖維常常多一道加壓蒸煮，以降低粘度，使制成噴漆後，易于噴刷。

用于噴漆時，將硝棉溶于溶劑（如香蕉水）中，加入增塑劑、顏料或染料或再與其他漆基相混合而成。將硝化纖維制成較稠的漆塗刮于織物表面經干燥、壓花等工序而制成假革，假革被廣泛应用于書面及家庭用品。

硝酸纖維為良好照相膠片材料，只是由于易燃缺點，近年來在電影膠片上應用受到若干限制，但還是廣泛用于一般民用膠卷。其制法是將硝酸纖維與增塑劑（通常用樟腦）溶解于酒精與乙醚中制成溶液，經過仔細過濾後在壓延機上制成膠片。

賽璐珞為硝酸纖維制成一種塑料，通常制成張、片、管、棒，然後再制成各種形狀，如筆桿、眼鏡架、乒乓球、盒、梳和各種玩具等等。其制造過程如下：



目前国内赛璐珞生产已有相当数量，但进行再加工制成最后成品与使用推广还是不够的。

硝酸纖維加入增塑剂与矿質及纖維質填充料后，可以制成模塑用粉，为制造汽車方向盘及其他对耐火要求不高制品的良好材料。

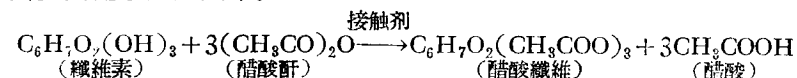
(2) 醋酸纖維

醋酸纖維按醋酸根含量的多少分三醋酸纖維(醋酸根含量55%以上)与二醋酸纖維(醋酸根含量52—54%)，三醋酸纖維强度大、吸水性小、为安全电影膠片的良好原料，及电气絕緣材料，只是因为需要溶剂較多，应用上受到一些限制。二醋酸纖維可以制成良好模塑粉供制造电气另件、日用百货，如笔桿、梳、牙刷柄、紐扣等；制成片材，供再加工成容器、繪圖仪器、航空用品等等；制成薄膜供包裝等用途。醋酸纖維可抽紡成紡織纖維，为具有發展前途的工

業。目前國內已有小規模生產，並在籌建大廠中。

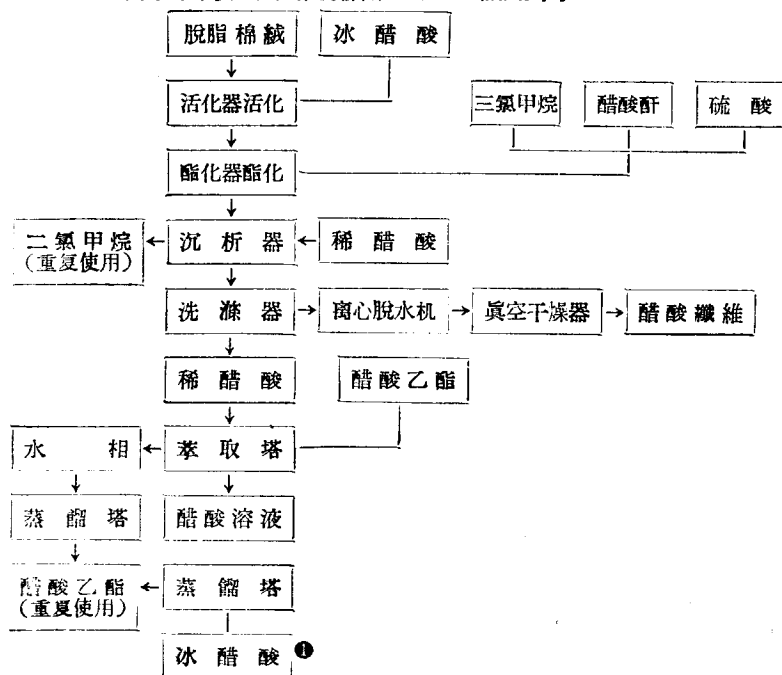
醋酸纖維原料為脫脂棉絨或化學木漿及醋酸與醋酐。醋酸與醋酐可由電石製取或由石油氣中丙烯製得。醋酸纖維原料豐富，價格亦廉。

醋酸纖維製備 醋酸纖維製造有兩種方法，均相法與非均相法。其化學反應如下：



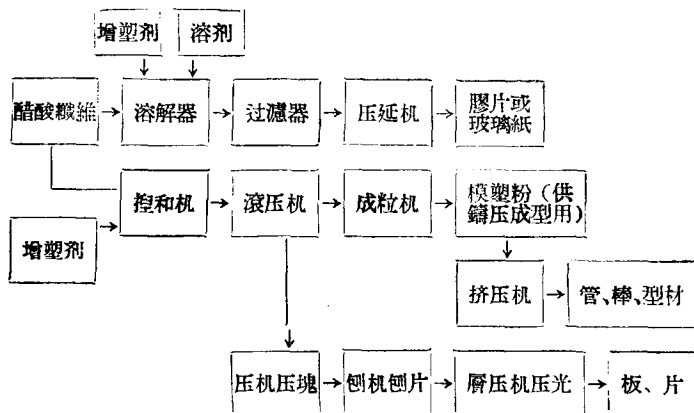
均相法生產直接用冰醋酸或二氯甲烷為溶劑，產品已無纖維狀態，非均相法一般采用苯為脫水劑。

以二氯甲烷為溶劑醋酸纖維生產過程如下：



註：①多余部分裂化成醋酸酐或作商品出售。

从醋酸纖維进一步加工过程如下:

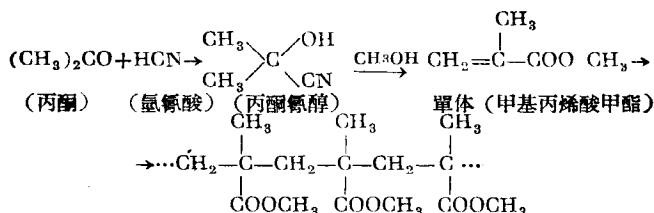


(3) 纖維醚塑料 將纖維素用 18—25% 燒碱处理 制成碱纖維素, 然后再用脛化基, 如氯乙烷制成纖維醚, 用类似制造醋酸纖維塑料过程可以制成纖維醚塑料。

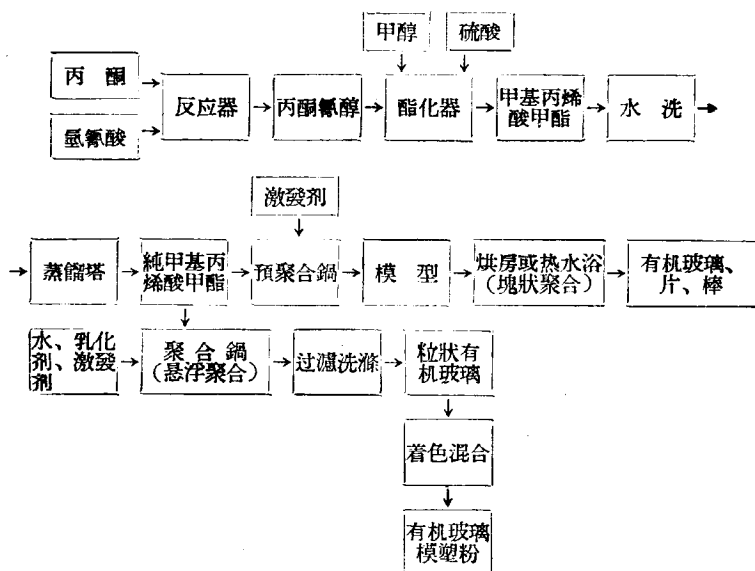
有机玻璃

有机玻璃除具有良好机械性能外, 还有优良的光学性能, 能透过 95% 光綫, 为航空工業方面重要材料之一。可以做机电仪器保护罩、透光建筑材料、模型标本、商标广告、日用百货、光学仪器、牙科材料等等。其商品形狀有板、棒和模塑粉等。国内已有生产, 原料为丙酮、甲醇、及氢氰酸。目前国内氢氰酸或氰化鈉还没有大规模生产, 因此价格比較貴。不久天然气开发、氢氰酸工業生产亦随之而起, 估計将来有机玻璃价格亦可以很便宜, 为有發展前途的塑料品种之一。

有机玻璃生产化学反应如下:



由單體制造有机玻璃，有塊狀聚合与悬浮聚合两种，其生产过程大致如下：



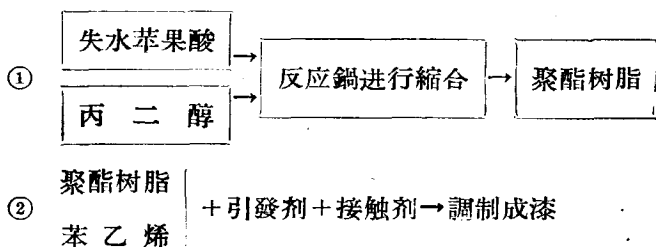
不饱和聚酯增强塑料

不饱和多元酸与多元醇进行酯化可得液状树脂，由于还具有不饱和双键，在激發剂引發下能进行聚合而成热固性塑料。在聚合进行时可以使玻璃纖維等强力纖維予以增强。这样制得的塑料具有很高的机械强度。由热塑性树脂变成热固性树脂系聚合反应，無任何

低分子副产物發生，故制造增强塑料时就無須使用很大压力，这就給予制造大型塑料制品以有利条件。也就是近几年来引起塑料工作者很大兴趣的原因。

不饱和聚酯增强塑料已被采用作船艇、車輛外壳、航空工業部件、水塔水箱、耐腐蝕貯槽、机器防护罩、建筑瓦楞板等大形塑料制品，并取得优良使用效果。

不饱和聚酯增强塑料主要原料为失水苹果酸、丙二醇、苯乙烯玻璃纖維等。其工艺过程略举如下：



③ 將玻璃纖維鋪在模型上，塗刷上述的漆，并使纖維貼上模型。然后置于紅外線下或爐內加热进行聚合，或即在室溫下較長時間下讓其聚合。聚合后进行脫模修飾即成制件。制件表面上可以进行塗漆修飾。

不饱和聚酯增强塑料所需原料正在中間試制阶段，估計这类塑料將有很大前途。

其 他 塑 料

以上所介紹的，只是一些用途比較多而常見的塑料。还有許多品种，如聚醋酸乙烯、聚乙烯醇及其縮醛、尼龙、环氧树脂、有机硅、含氟塑料等各具特殊性能，各具特殊重要的用途，限于時間和篇幅以后再介紹。