

合成树脂与塑料工学

卷

第一分册

中国

TQ32
14/2-1

2/下·1

社

高等学校教学参考书

合成树脂与塑料工学

下 卷 第一分册

〔苏联〕A·Φ·尼古拉耶夫著

成都工学院化工系塑料工学教研组译



中国工业出版社

高等学校教学参考书

合成树脂与塑料工学

下 卷 第一分册

〔苏联〕A·Φ·尼古拉耶夫著
成都工学院化工系塑料工学教研组译

中国工业出版社

本书系根据苏联专家A.Φ.尼古拉耶夫在成都工学院讲课时所编写的“合成树脂与塑料工学”教材而译出的。全书汇集了苏联和国外最新的文献资料,对各种主要类型的合成树脂与以其为基础的塑料作了详尽的论述。共分四册出版。本册是下卷第一分册,内容包括聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚苯乙烯与聚乙烯醇及其衍生物的塑料等。

本书供塑料专业的大专师生、工程技术人员、科学研究者的学习和参考用,此外对合成橡胶、合成纤维、涂料等专业的工作人员亦有极大的参考价值。

合成树脂与塑料工学

下卷 第一分册

〔苏联〕A.Φ.尼古拉耶夫著

成都工学院化工系塑料工学教研组译

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $13^{3/8}$ ·字数 296,000

1962年8月北京第一版·1965年8月北京第二次印刷

印数2,091—3,480·定价(科五) 1.40元

*

统一书号: K15165·1782(化工-129)

目 录

第十一章 聚乙烯及其塑料	5
聚乙烯化学和生产发展简史	5
生产聚乙烯的原料	8
乙烯聚合的基本原理	11
聚乙烯的生产	16
乙烯的气相聚合	16
乙烯的乳液聚合	20
乙烯的溶液聚合	21
在过氧化物型引发剂存在下乙烯的溶液聚合	21
在金属烷基化物存在下乙烯的溶液聚合	21
乙烯在金属氧化物存在下的溶液聚合	26
聚乙烯的分子结构	28
聚乙烯的性能	31
聚乙烯的应用范围和加工成型方法	44
电线电缆	47
管子	48
薄膜	50
成型制件	54
压铸制件	54
纤维	55
聚乙烯泡沫塑料	55
参考文献	55
第十二章 聚丙烯及其塑料	59
聚丙烯化学与生产发展简史	59
生产聚丙烯的原料	60
丙烯聚合的基本原理	62
聚丙烯的生产	64
聚丙烯的性能	65
聚丙烯的应用范围和其制件的加工方法	69
管子	69
薄膜	69
电线电缆	70
成型制件与压铸制件	71
保护层	71
纤维	71

参考文献	72
第十三章 聚异丁烯及其塑料	73
聚异丁烯化学与生产发展简史	73
生产聚异丁烯的原料	74
异丁烯阳离子型聚合的基本原理	78
聚异丁烯的生产	81
聚异丁烯的性能	83
聚异丁烯的用途和其制件的加工方法	84
复面板	85
电线的绝缘	89
金属的涂层	89
橡皮混合料的组份	89
油类的增稠	90
聚异丁烯的共聚物	90
参考文献	91
第十四章 聚苯乙烯及其塑料	93
聚苯乙烯化学与生产发展简史	93
生产聚苯乙烯用的原料	94
苯乙烯的聚合原理	104
本体聚合	105
溶液聚合	108
乳液聚合	109
悬浮聚合	114
聚苯乙烯的生产	118
聚苯乙烯的本体聚合法生产	118
聚苯乙烯的溶液聚合法生产	123
聚苯乙烯的乳液聚合法生产	124
聚苯乙烯的悬浮聚合法生产	132
聚苯乙烯的性能	133
聚苯乙烯的用途与其制件的成型加工方法	143
压铸制件	143
压制品	146
挤出制品	148
泡沫聚苯乙烯	152
泡沫聚苯乙烯的制造	152
泡沫聚苯乙烯的性能	155
涂 料	159
变性聚苯乙烯	160
结晶聚苯乙烯	161

填玻璃纖維聚苯乙烯	161
耐热聚苯乙烯	162
韧性聚苯乙烯	164
参考文献	167
第十五章 聚乙烯醇及其衍生物的塑料	171
聚乙酸乙烯酯	171
聚乙酸乙烯酯的化学与生产发展简史	171
乙酸乙烯酯的工业制法	173
乙酸乙烯酯的性质	177
乙酸乙烯酯的聚合原理	178
聚乙酸乙烯酯本体聚合法生产	181
聚乙酸乙烯酯溶液聚合法生产	183
聚乙酸乙烯酯乳液聚合法与悬浮聚合法生产	186
聚乙酸乙烯酯的性能	191
聚乙酸乙烯酯的用途	194
粘合剂	194
保护层	195
地板	197
处理纖維状材料	197
聚乙烯醇	198
聚乙烯醇的生产	198
聚乙烯醇的性质	202
聚乙烯醇的结构	202
溶解性	203
热稳定性	203
增塑作用	204
聚乙烯醇的反应	205
向不溶状态的转化	206
聚乙烯醇的用途	208
薄膜与涂膜	209
粘合剂	212
纖維	212
保护胶体	213
紡織材料的整理	213
其他用途	213
聚乙烯醇縮醛类	214
聚乙烯醇縮醛的生产	214
聚乙烯醇縮醛的结构和性质	216
聚乙烯醇縮甲醛	218

聚乙烯醇縮甲醛的制造和性质	218
聚乙烯醇縮甲醛的用途(絕緣漆、粘合剂、泡沫塑料、其他用途)	219
聚乙烯醇縮乙醛	220
聚乙烯醇縮甲乙醛	221
聚乙烯醇縮丁醛	223
聚乙烯醇縮丁醛的制造与性质	223
聚乙烯醇縮丁醛的用途(薄膜、粘合剂、織物的涂胶、底面涂层、清漆涂料、 其他用途)	226
聚乙烯醚	229
乙烯醚的合成	230
乙烯醚的性质	231
乙烯醚的聚合原理	233
聚乙烯基烷基醚的生产	235
聚乙烯基烷基醚的性质与用途	238
参考文献	239

目 录

第十一章 聚乙烯及其塑料	5
聚乙烯化学和生产发展简史	5
生产聚乙烯的原料	8
乙烯聚合的基本原理	11
聚乙烯的生产	16
乙烯的气相聚合	16
乙烯的乳液聚合	20
乙烯的溶液聚合	21
在过氧化物型引发剂存在下乙烯的溶液聚合	21
在金属烷基化物存在下乙烯的溶液聚合	21
乙烯在金属氧化物存在下的溶液聚合	26
聚乙烯的分子结构	28
聚乙烯的性能	31
聚乙烯的应用范围和加工成型方法	44
电 纜 絕 緣	47
管 子	48
薄 膜	50
成型制件	54
压鑄制件	54
纤 维	55
聚乙烯泡沫塑料	55
参考文献	55
第十二章 聚丙烯及其塑料	59
聚丙烯化学与生产发展简史	59
生产聚丙烯的原料	60
丙烯聚合的基本原理	62
聚丙烯的生产	64
聚丙烯的性能	65
聚丙烯的应用范围和其制件的加工方法	69
管 子	69
薄 膜	69
电 纜 的 絕 緣	70
成型制件与压鑄制件	71
保护涂层	71
纤 维	71

参考文献	72
第十三章 聚异丁烯及其塑料	73
聚异丁烯化学与生产发展简史	73
生产聚异丁烯的原料	74
异丁烯阳离子型聚合的基本原理	78
聚异丁烯的生产	81
聚异丁烯的性能	83
聚异丁烯的用途和其制件的加工方法	84
复面板	85
电缆的绝缘	89
金属的涂层	89
橡皮混合料的组份	89
油类的增稠	90
聚异丁烯的共聚物	90
参考文献	91
第十四章 聚苯乙烯及其塑料	93
聚苯乙烯化学与生产发展简史	93
生产聚苯乙烯用的原料	94
苯乙烯的聚合原理	104
本体聚合	105
溶液聚合	108
乳液聚合	109
悬浮聚合	114
聚苯乙烯的生产	118
聚苯乙烯的本体聚合法生产	118
聚苯乙烯的溶液聚合法生产	123
聚苯乙烯的乳液聚合法生产	124
聚苯乙烯的悬浮聚合法生产	132
聚苯乙烯的性能	133
聚苯乙烯的用途与其制件的成型加工方法	143
压铸制件	143
压制品	146
挤出制品	148
泡沫聚苯乙烯	152
泡沫聚苯乙烯的制造	152
泡沫聚苯乙烯的性能	155
涂 料	159
变性聚苯乙烯	160
结晶聚苯乙烯	161

填玻璃纖維聚苯乙烯	161
耐热聚苯乙烯	162
韧性聚苯乙烯	164
参考文献	167
第十五章 聚乙烯醇及其衍生物的塑料	171
聚乙酸乙烯酯	171
聚乙酸乙烯酯的化学与生产发展简史	171
乙酸乙烯酯的工业制法	173
乙酸乙烯酯的性质	177
乙酸乙烯酯的聚合原理	178
聚乙酸乙烯酯本体聚合法生产	181
聚乙酸乙烯酯溶液聚合法生产	183
聚乙酸乙烯酯乳液聚合法与悬浮聚合法生产	186
聚乙酸乙烯酯的性能	191
聚乙酸乙烯酯的用途	194
粘合剂	194
保护层	195
地板	197
处理纖維状材料	197
聚乙烯醇	198
聚乙烯醇的生产	198
聚乙烯醇的性质	202
聚乙烯醇的结构	202
溶解性	203
热稳定性	203
增塑作用	204
聚乙烯醇的反应	205
向不溶状态的转化	206
聚乙烯醇的用途	208
薄膜与涂膜	209
粘合剂	212
纖維	212
保护胶体	213
紡織材料的整理	213
其他用途	213
聚乙烯醇縮醛类	214
聚乙烯醇縮醛的生产	214
聚乙烯醇縮醛的结构和性质	216
聚乙烯醇縮甲醛	218

聚乙烯醇缩甲醛的制造和性质	218
聚乙烯醇缩甲醛的用途(绝缘漆、粘合剂、泡沫塑料、其他用途)	219
聚乙烯醇缩乙醛	220
聚乙烯醇缩甲乙醛	221
聚乙烯醇缩丁醛	223
聚乙烯醇缩丁醛的制造与性质	223
聚乙烯醇缩丁醛的用途(薄膜、粘合剂、织物的涂胶、底面涂层、清漆涂料、 其他用途)	226
聚乙烯醚	229
乙烯醚的合成	230
乙烯醚的性质	231
乙烯醚的聚合原理	233
聚乙烯基烷基醚的生产	235
聚乙烯基烷基醚的性质与用途	238
参考文献	239

第十一章 聚乙烯及其塑料

聚乙烯化学和生产发展簡史

乙烯的聚合最早曾由A. M. 布特列罗夫 (Бутлеров) [2] 进行过研究。他指出, 在金属及其盐的作用下, 主要系生成低分子产物: 丁烯、己烯及某些二烯烴, 此后 (1884年) Г. 古斯塔甫逊 (Густавсон) [3] 在溴化鋁存在下制得低分子烷烴。

經過許多研究的結果[4—6], 发现在常压下聚合乙烯时需要很高的温度 (达600°C), 但如果在高压下[7—13]并用各种催化剂进行聚合操作, 反应温度則可降低。乙烯在高压下聚合时反应过程进行加速, 不仅为聚合体鏈增长速率加大的結果, 而且也系引发反应速率加大的結果。和其他許多聚合反应一样, 提高反应温度会使反应速率提高和鏈的长度减小。

在能加速乙烯聚合反应过程的物质中, 首先可提出分子氧和过氧化物 [20, 21, 22]。

各种过氧型引发剂中, 可采用过氧化二苯甲酰, 过氧化二叔丁基以及其他, 使用时可配成水悬浮液, 有机溶剂的溶液[24], 或直接溶于压缩乙烯中[25]。

无机过氧化物和有机过氧化合物, 包括过氧化氢和过硫酸盐在内, 一般使用水溶液, 它們是有效的引发剂。

聚合反应的另一类重要的激发剂, 是偶氮化物[16, 26]和金属烷基化物[16, 27]。引发剂的选择主要取决于聚合反应温度, 而反应温度在很大的程度上又决定聚合体大分子的化学结构, 特别是鏈的支化度。

离子型催化剂如三氟化硼在异丁烯低温聚合时活效很高, 在液态乙烯聚合时却由于乙烯的 π 电子对于极化作用具有很大的稳定性而完全无活效。

对于其他許多催化剂也曾进行了研究。磷酸[12]、戊基鈉[18, 19]、四甲基鉛[14, 15]能使乙烯聚合, 但在高温低压的条件下不能生成高分子产物。

根据以上所述, 当时发现, 在乙烯的游离基型聚合反应中, 最好在压力超过1000大气压时制备高分子聚合物。如果引发剂为气体或为溶于压缩乙烯中的挥发性液体, 則这种反应过程即称作均匀气相反应。乙烯的聚合也可在水中或在含有溶解的乙烯和引发剂的溶剂中施行[28]。这种情况下仍然須要采用高压, 以制得具有較高分子量的聚乙烯。

最早建立聚乙烯生产的是英国 (1938年) 和德国 (1939年)。

在温度200°C左右, 压力1500~2000大气压以及存有少量(0.07%以下)氧时聚合乙烯, 可得到分子量1000~45000的聚合物, 产率約为20%。增加氧的含量

可能引起爆炸，减少氧的含量虽然促使聚合物的分子量增大，但能大大降低产率，原因在于聚合反应进行到全部氧用完后即告中断。

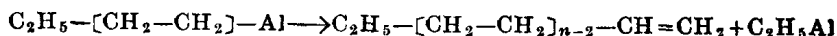
由小型设备转到工业生产，困难很大，因为乙烯聚合时反应放热极多，同时必须使用极度压缩的气体。所以有关降低反应压力和选择新催化剂的研究工作，一直在不断地进行。但最近以前所进行的这类研究，并未获得成效。

1952年 K. 齐格勒 (Ziegler) [23] 发现，使用烷基铝时，乙烯以及 1-烯烃可在低压下进行聚合并形成分子量为 2500~3000 的聚合物。分子量更高的聚乙烯当时始终未能制得，因为除聚合反应外，乙基铝裂解并产生新的聚合中心，同时发生链传递现象。

链增长：



链传递：



聚合度 n 在 120 以下。在个别情况下，不生成聚乙烯而生成低级烯烃（己烯或丁烯）。金属的存在 (Ni, Co, Pt)，甚至是少量的，也能强化后一反应。

当无这一类杂质存在并采用少量的第四、五、六族金属的盐作为活化剂时，很容易制得分子量达 3,000,000 的聚合物。这一操作过程系在常压下进行，乙烯通入溶有或悬浮有催化剂的汽油中，聚乙烯呈白色粉末沉淀而出。催化剂的用量可降到所得产物的 1%。分子量和催化剂的用量无关，而和它的活效有关。活效大的催化剂为三乙基铝和氯化钛的混合物 [29, 30]，但也可用其他复合物。制造催化剂时可遵从的原则为：有效的催化剂系金属烷基化物和金属卤化物反应时生成的表面络合物。络合物中的金属不应处于最高价态。

活效高的络合物生成剂有金属（使用卤化物）和某些金属烷基化物 (Be, Mg, Zn, Ti, Ti)。卤化物可用乙酰丙酮酸盐等强还原性金属有机化合物代替，三烷基铝则可代之以格林纳化合物、烷基金属卤化物以及混合的烷基代金属氢化物。这一点已在和齐格勒的工作同时进行的许多研究中 [22, 33] 得到证实。

齐格勒 [34] 指出，为使反应进行，必须有分散的固体粒子，其大小应超过胶体粒子的大小。这一反应过程的特征不仅在于常压常温下高分子聚合物生成得快，而且单体分子的加成很规整，无短支链存在。

齐格勒的工作在 G. L. 奈塔 (Natta) 的研究中 [33] 获得了进一步的发展。

菲利浦石油公司 (Phillips Petroleum Co) 的研究者在研究另一种催化剂（氧化铬和二氧化硅）时，制得了一种聚乙烯，其性能接近齐格勒法聚乙烯。乙烯在溶剂（戊烷或辛烷）中进行聚合，反应温度为 155°C，反应压力为 7~35 气压 [35, 36]。

聚乙烯的性能决定于大分子的结构为线型抑或支链型。将聚乙烯分为低压产

物和高压产物，是不正确的，因为研究者们[37]已经指出，在约7000气压的高压下仍可制得綫型结构的聚乙烯。

綫型结构的聚乙烯以下列物理性能为特征：熔化温度较高，结晶度较大，密度较大，刚度和抗张强度较高。这种聚乙烯在上述性能上有别于按Fawcett法[20]制得的半刚性聚乙烯，后者的结构为支鏈型。

乙烯在7000气压下生成聚乙烯的条件如下：以苯、甲醇、乙醇、异辛烷为溶剂或不采用溶剂，反应温度 $53\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，引发剂（0.01~0.5%）为过氧化二苯甲酰或偶氮化物（ α, α' -偶氮二异丁腈， α, α' -偶氮二[- α, r -二甲基戊腈]，1,1'-偶氮二氟环己烷），乙烯的溶剂可采取各种配料比，其值在0.06到5之间。转化率为18~87%。产物的重均分子量由22000至3500000，即由蜡状物到坚硬的刚性物体。进行聚合时的主要因素为乙烯的浓度。乙烯的浓度高，引发剂的含量小，即能制得分子量较高的聚合物。

由此可见，聚乙烯应按密度分类，而不应按制备方法分类。目前进行研究的聚乙烯有三类。

1. 低密度聚乙烯（0.918~0.930）
2. 中密度聚乙烯（0.931~0.945）
3. 高密度聚乙烯（0.946~0.970）

聚乙烯由于具有多种性能而在工程上获得广泛的应用。用它可制造薄膜、电缆绝缘、管子、压制品、涂料等。某些国家聚乙烯的生产量可由表1看出。

各国聚乙烯的生产量(仟吨)

表 1

国	别	1954年	1955年	1956年	1957年
美	国	92.0	190.7	253.5	
英	国	20.0	35.0	45.0	
西	德	—	—	20.2	
法	国	1.8	4.0	5.6	

1956年聚乙烯的生产量占世界塑料总生产量的10%，即36万吨左右。大多数聚乙烯系由美国所生产。英国1956年生产的全部聚乙烯使用于下列各方面：

压塑料	29%
薄膜	24%
电缆绝缘	23%
管子	13%
涂料	3%
瓶类	3%
其他各种用途	5%

生产聚乙烯的原料

乙 烯

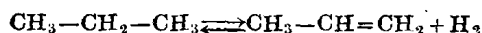
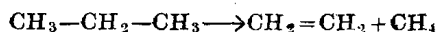
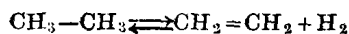
乙烯的制备 乙烯可用各种方法制备，其中主要的有：

1. 烃类（乙烷、丙烷、丁烷）的热分解；
2. 液态石油原料的高温裂解；
3. 酒精脱水；
4. 自工业气体（石油加工废气、焦炉气）中分离。

工业上最重要的制备方法，为烃类的热分解和液态石油原料的高温裂解。

烃类，最常用的为乙烷和丙烷的混合气体，在800°C的列管式炉或带流动粒状热载体的设备中进行热分解。

在800°C的温度下乙烷脱氢，丙烷则同时发生裂解和脱氢反应：



乙烷和丙烷的脱氢为可逆反应，进行时混合气体的体积增大。为了降低生成气体的分压，可于其中混入稀释剂——惰性气体（氮气等）或过热水蒸汽。操作时气体流速须很大，以抑制副反应的进行（如所生成的烯烃的聚合，环化，环状不饱和物的芳构化，形成树脂和焦炭）。反应操作温度越高，则反应气体和反应产物在高温区域中停留的时间应越短。停留时间一般都少于1秒钟。良好的热分解条件如下：反应温度 750~815°C，压力 0.7~2.0 大气压，并有少量水蒸汽存在。

液态石油原料（重汽油、煤油、重油残渣）在高温裂解时，乙烯的产率可以达到加工原料重量的18~27%。反应操作最好在少量水蒸汽存在下，在800°C以上的温度下进行，气体在加热区域停留的时间宜短。生成物除乙烯外尚有丙烯、丁烯、丁二烯、乙炔等等。

乙烯的分离和净化为一项相当复杂的任务。工业中采用下列方法分离气体混合物：吸收法、吸附法、化学吸着法、低温精馏法（深度冷冻法）以及各种综合方法。但为制取能用于化学加工的高纯度单一化合物，须将烃类加以精馏。因此用深度冷冻法能分离出纯乙烯。

深度冷冻法即将混合气体压缩到 30~35 气压并冷却到极低的温度（约为 -100~-110°C）。这时C₂-C₆烃类分级冷凝，然后再将它们加以精馏。气相中所剩的甲烷和氢则由系统中引出。低温主要利用节流效应（焦耳-汤姆生效应）造成，其基础为大量气体能于压力骤然降低时极度冷却。但使液氮和乙烯蒸发以进行辅助性排热的方法也常采用。

在大规模生产中，用三氧化二铝使酒精脱水制成乙烯，是比较经济的方法。酒精脱水生产乙烯的流程见图1。

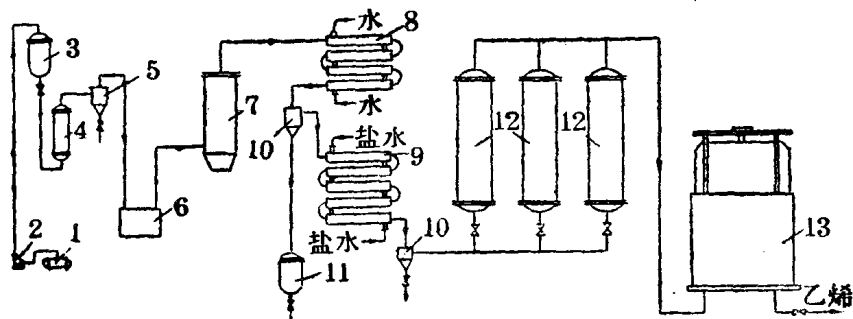


图1 酒精脱水生产乙烯的流程图

1—酒精桶；2—离心泵；3—酒精计量槽；4—汽化器；5—雾沫破除器；6—硝酸钙贮槽；7—接触反应器；8—水冷式冷却器；9—盐水冷却器；10—气液分离器；11—冷凝液受槽；12—吸附塔；13—气柜

酒精由桶1中用离心泵打入酒精计量槽3中，然后自行流入以3~5气压的蒸汽加热的汽化器4。酒精蒸汽经过雾沫破除器5除去酒精小滴，在浸入硝酸钙贮槽6的蛇管热交换器中过热后送入接触反应器7中。

酒精进入汽化器的速度，以转子流量计控制。由汽化器中出来的酒精蒸汽，温度在80~90°C的范围内，过热后则为270~340°C。

接触反应器为列管式热交换器，酒精蒸汽在其中以三氧化二铝催化，在370~395°C下进行脱水。



反应器的管中填有粒状活性三氧化二铝。加热利用熔融的硝酸钙，后者加热到400°C，由贮槽中送入管外空间。

反应后的混合气体由乙烯、未反应的酒精、水蒸汽以及反应副产物（一氧化碳、乙醚、饱和烃和不饱和烃）组成，起初在以水冷却的“套管”式冷却器8中冷却，然后在同样类型但以0~-9°C的盐水冷却的冷却器9中冷却。反应物自冷却器中出来后，即在气液分离器中分离为气体和冷凝液。冷凝液中含有酒精、水及其他产物，泄入受槽11中。

乙烯的彻底净化利用AP-3型活性炭在吸附塔12中进行。气体自塔底进入，而由塔顶放出，其温度不应超过40°C。失效的吸附剂定期卸出解吸，即以直接蒸汽蒸去杂质。所用蒸汽最初为饱和蒸汽，后为过热蒸汽。乙烯贮存于湿式气柜13中。

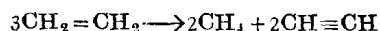
经净化的乙烯中应含乙烯98.3%以上，乙炔0.1~0.3%以下，氧0.0025%以下。

工业气体中的乙烯可采用和分离石油原料高温裂解后生成的混合气体相同的

方法进行分离。工业气体中最重要的是炼油厂的废气，因为其中含有大量乙烯。焦炉气中乙烯含量仅能达到3%体积，因而对于制取乙烯较不适用。

乙烯的性质 乙烯在常温下为气体，于 -103.8°C 液化，固态乙烯的熔点为 -169.2°C 。沸点时的比重等于0.57，折光率为1.363。

0°C 的水能溶解乙烯0.25体积，酒精能溶解3.59体积，乙烯在 350°C 以下安定，在更高的温度下则分解为甲烷和乙炔：



温度再高时乙烯分解为氢和乙炔，更高时分解为碳和氢。

乙烯为反应能力很大的化合物，适用于各种化学物质的合成，合成物之中很多能应用于塑料的生产中，图2为以乙烯为原料的合成。

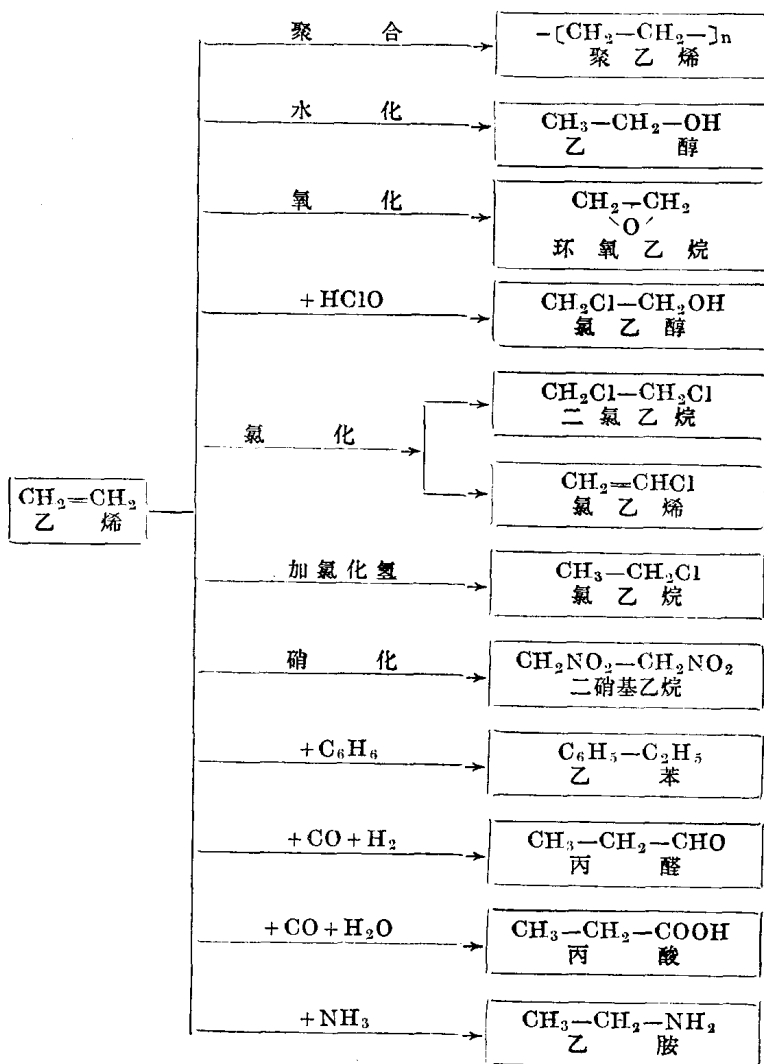


图 2 以乙烯为原料的合成