

塑料化学 与工艺学

〔美〕 W.E. 德赖弗 著



化学工业出版社

塑料化学与工艺学

〔美〕W. E. 德赖弗 著

江璐霞 张菊华 译

蔡兴贤 校

化学工业出版社

内 容 说 明

本书从实际出发,概括地讨论了塑料的化学原理和生产工艺,并介绍了一些重要塑料品种的性能、加工、应用及其有关知识。本书广泛地收集了美国塑料生产主要公司的大量资料,取材较新,有一定的适用价值。

本书第1、2、3、4、5、10、11章,以及序言和附录部分由江璐霞译,第6、7、8、9、12、13、14和15章由张菊华译,全书由蔡兴贤校。原书中印刷上的错误或译者认为欠妥之处已作了必要的订正。此外,译者还为全书各章节编排了序号,并将有关公司的译名汇集于附录Ⅳ中,以便查阅。

本书适合于从事塑料合成、成型加工和应用方面的生产与科研等有关人员参考,也可供大专院校高分子专业的师生参考。

Walter E. Driver

Plastics Chemistry and Technology

Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979

塑料化学与工艺学

江璐霞 张菊华 译

蔡兴贤 校

责任编辑: 龚浏澄

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张8字数224千字印数1—12,070

1984年10月北京第1版1984年10月北京第1次印刷

科技新书目80-163统一书号15063·3632定价125元

序

《塑料化学与工艺学》这本书的目的是通过塑料的设计和制造来介绍整个塑料领域的概况。要通晓塑料的加工和应用，掌握一定的化学、性能和测试技术方面的基本知识是非常有帮助的。虽然其它一些书籍已对涉及塑料科学和塑料工程范围的有关专业作了很好的论述，但本书打算在不需要广泛的化学基础知识的前提下对这一领域概括地加以讨论。

所有的塑料都是以聚合物材料为基础的。本书首先对聚合物的形成机理给予说明，进而对聚合物的性能、特点以及与环境条件的关系等进行了讨论。然后重点介绍了加工工艺、填料、增强材料，粘合技术和测试方法等有关知识。此外，本书还讨论了某些塑料制品的设计原理。

随着新材料的不断出现与发展，塑料领域正在迅速扩大。本书介绍了这一领域的最新成就，还介绍了丰富的聚合物基本知识。

我要感谢所有在这本书的准备过程中给予帮助的同事们，感谢Erik Wellisch博士、Clyde Alley博士以及Newt Chessin所给予的指教和鼓励。感谢我在马丁·麦丽特(Martin Marietta)学院的学生们对本书提出了有益的建议并进行了耐心的校正，同时我还要感谢A. J. Gibbs、Jim Hill和Art Rosene对本书手稿所给予的帮助，感谢Harry DuBois对本书进行了审阅并提出了有益的建议。

我的母亲Marjorie Driver、以及Carol Peterson、Karen Busch和Van Nostrand Reinhold公司的工作人员Ashak Rawji及Alberta Gordon等曾为本书的编辑作了大量的工作，使之更加连贯、明确易懂。

Melanie Ruscio还对手稿在排印中所遇到的问题进行了大量的技术处理。

此外很多公司还为本书提供了照片、图表和试验方法。这已分别在讨论相应的材料时作了说明。

WALTER E. DRIVER

目 录

1. 引言	1
2. 热塑性聚合物	4
3. 热固性聚合物	23
4. 聚合物的结构与性能	35
5. 环氧树脂	53
6. 聚有机硅氧烷	73
7. 泡沫塑料	86
8. 粘合和粘合剂	103
9. 填料、添加剂和增强材料	124
10. 烧蚀材料	141
11. 成型与加工	152
12. 测试	183
13. 塑料制品的设计	205
14. 研究报告	218
15. 化学防护	222
附录 I. 术语与略语汇编	237
附录 II. 符号汇编	244
附录 III. 化学基团与化合物	245
附录 IV. 化学公司译名汇编	249

1. 引言

作为塑料主要成分的聚合物，早就存在了。早在人们发明合成聚合物以前，自然界就能生成如像纤维素那样的聚合物，纤维素是木质纤维和棉花的基本组分；其它天然聚合物还有蛋白质、天然橡胶、沥青和天然树脂等。

早期，人类就用天然聚合物制造工具和武器。但直到十九世纪后期，才开始对聚合物进行改性，从而第一次由改性的天然聚合物材料制得了塑料。硝化纤维是第一个主要的商品化塑料，天然状态的纤维素是不熔不溶的，硝化使得它既可溶又可热成型。1870年 John W. 及 I. S. Hyatt 介绍了一种叫作赛璐珞的塑料⁽¹⁾。这种透明、坚韧、可模塑的材料是由用樟脑增塑的硝化纤维所制得的。赛璐珞广泛用于制造一些通用产品，例如刷子、梳子、胶片、粘合剂、纤维、假漆和汽车安全玻璃等。

全合成塑料的出现始于1908年，Leo Baekeland 博士研制了酚醛塑料，并以商品名“Bakelite”进行销售⁽²⁾，它就成为制造电话机、电绝缘体和烹饪用具的手柄等最适用的塑料。虽然当时在化学方面对塑料还没有很好的认识，但它已成为一类重要的材料了。直到本世纪二十年代，聚合物这一概念才被人们完全接受。

在聚合作用的化学原理被认识以后，塑料的领域就迅速扩大了。一些最重要的塑料按其商品化的大概年代排列如下^(1~5)。

- 1870 赛璐珞（硝化纤维）
- 1908 酚醛塑料
- 1919 聚醋酸乙烯酯
- 1927 醋酸纤维素
- 1928 脲醛塑料
- 1931 丙烯酸酯类塑料
- 1936 聚氯乙烯（PVC）

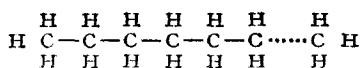
- 1938 醋酸丁酸纤维素
- 1938 聚酰胺 (尼龙)
- 1938 聚苯乙烯
- 1939 三聚氰胺甲醛塑料
- 1939 聚偏二氯乙烯
- 1942 聚乙烯
- 1942 聚酯
- 1943 聚有机硅氧烷
- 1943 聚四氟乙烯
- 1947 环氧树脂
- 1948 聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)
- 1948 聚三氟氯乙烯 (Kel-F)
- 1953 聚氨基甲酸酯
- 1957 聚丙烯
- 1958 聚甲醛
- 1959 聚碳酸酯
- 1964 聚苯醚
- 1964 聚酰亚胺
- 1965 聚砒
- 1965 聚甲基戊烯 (TPX)
- 1969 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)
- 1973 聚丁烯

自1950年以后, 由于生产耐高温、高强度的材料, 塑料品种增长的速度已大大加快。

什么是聚合物呢?

简单说来聚合物就是由许多小分子单体连接而形成的大分子所组成的化合物。由表1-1可知, 由于分子大小的变化会引起性能的改变。

表1-1所列的化合物均为直链碳氢分子。



其基本区别在于分子链的长度不同，它们的熔点和强度都与其分子的大小成比例。

表 1-1 碳氢化合物链长对其性能的影响

碳 原 子 数	名 称	形 态
1	甲烷	气体
2	乙烷	气体
3	丙烷	气体
7	庚烷	液体
12~14	油类	粘稠液体
26~50	石蜡类	低熔点固体
1000	低分子量聚乙烯	柔软固体
3000~350,000	高分子量聚乙烯	硬而坚韧的固体

参 考 文 献

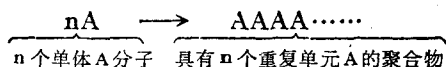
1. Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, 1971 (pp. 12-14).
2. Simonds, H. R. and Church, J. M., *A Concise Guide to Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1963 (p. 2).
3. Walton, R. K., "Polysulfone Resin," *Modern Plastics Encyclopedia*, McGraw-Hill, New York, 1968 (p. 284).
4. Kendall, V. G., "Polymethylpentene," *Modern Plastics Encyclopedia, 1972-1973*, McGraw-Hill, New York, 1972 (p. 88).
5. "1976 Facts and Figures on the Plastics Industry," Society of Plastics Industry New York, 1976.

2. 热塑性聚合物

热塑性塑料是在加热时能熔化或软化的聚合物。

2-1 聚合物的概念

聚合物是由小分子（单体）相互反应而形成的。有时是同一种分子自身相互反应而形成均聚物，有时则是由两种不同的单体相互反应而形成共聚物。但就一切情况而论，单体连续不断地反应即能形成大分子。



2-1-1 聚合物分子的大小

分子的大小通常用分子量来表示。因此，如果每个聚乙烯分子含有1000个乙烯分子，则该聚合物的分子量可按下式计算。

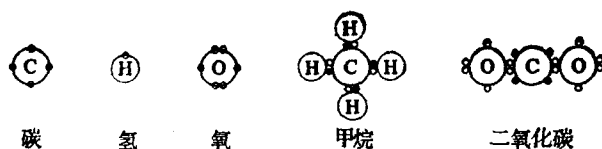
$$\begin{array}{ccccc} 28 & \times & 1000 & = & 2,800 \\ \text{乙烯分} & & \text{重复} & & \text{聚乙烯的} \\ \text{子量} & & \text{单元} & & \text{分子量} \end{array}$$

聚合过程是随机的。因此，有的分子增长得大，有的分子则增长得小，聚合物就是一种不同大小的分子的混合物，分子的大小以平均分子量来表示。

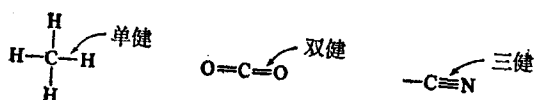
2-1-2 结构单元

大多数聚合物是由碳、氢、氧及氮所组成的；但是若引入硅、氯、氟、溴、磷及硫，则可以扩大聚合物的用途。

原子的最外层电子数确定它的化合价或化合能力。每个原子的最外层电子数除氢是2个以外，都必须满足8个，这种条件就称作原子的平衡电子数。原子之间共用电子以达到8个或2个电子为稳定状态，如下列实例所示：



共用电子对即称为化学键，它们可形象地用短线来表示，当两原子间有四个共用电子时就形成双键。同样，两原子间若有六个共用电子就会形成三键。

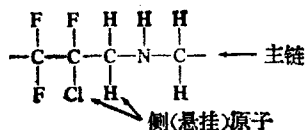


具有多价键的原子能用于构成聚合物的主链，只有单价键的原

表 2-1 聚合物中各元素的性质

原 子	符 号	在聚合物中的化合价	原子量	说 明
碳	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	4	12	形成主链
硅	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}- \\ \end{array}$	4	28	
氮	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	3	14	
氧	$-\text{O}-$	2	16	
硫	$\begin{array}{c} \\ -\text{S}- \\ \end{array}$	2, 4, 6	32	
磷	$\begin{array}{c} \\ -\text{P}- \\ \end{array}$	3, 5	31	侧 原 子
氢	$\text{H}-$	1	1	
氯	$\text{Cl}-$	1	35.5	
氟	$\text{F}-$	1	19	
溴	$\text{Br}-$	1	80	

子则只能挂于主链的两侧。



聚合物中各元素的性质如表2-1所列。

这些原子间的结合实际上是无限制的，但某些结合占优势。构成聚合物结构单元的一些化合物列于表2-2及表2-3中。

表2-2中的化合物为不饱和化合物，它们都含有能与氢进行加成的碳碳双键。这些不饱和化合物都以“烯”字结尾。

饱和化合物（参见表2-3）中每个化学键都连接有另一原子，因此没有双键。这些化合物的名称都以“烷”字结尾。

表 2-2. 某些含不饱和双键的化合物

乙烯	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{C} = \text{C} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_2 = \text{CH}_2 $
丙烯	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 $
丁二烯	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 $
苯	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \quad \text{或} \quad \text{C}_6\text{H}_6 $

表 2-3 某些饱和的化合物

甲烷	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_4 $
乙烷	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H} \text{C} - \text{CH} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_3 - \text{CH}_3 $

丙烷	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
丁烷	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
异丁烷	$\begin{array}{c} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
环己烷	$\begin{array}{c} & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & \text{H} & & \text{H} & \end{array} \quad \text{或} \quad \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{C}_6\text{H}_{12}$

注：环中S表示饱和。

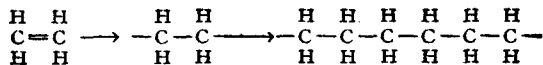
2-2 聚合机理

根据聚合机理，可将聚合反应归纳为两种类型——加聚反应和缩聚反应。

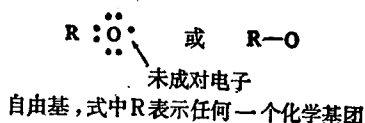
2-2-1 加聚反应^[1,2]

加聚作用是由于单体碳碳双键的反应而发生的。大多数加聚反应都是乙烯类型的。

在适当的引发剂作用下，乙烯双键就会打开，连锁反应的结果就形成一个长链分子。



一般的引发剂为自由基类型，它是一种能产生具有未成对电子的自由基的化合物。例如，氧通常有两个价键，但其自由基则只形成了一个价键。



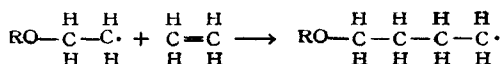
过氧键(—O—O—)断裂就会形成这种自由基。从引发开始到聚合物形成的这一历程可表示如下:

1. 链引发

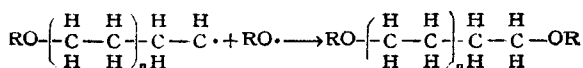


Δ 表示加热

2. 链增长



3. 链终止



注: 括号表示重复单元, n = 重复单元数

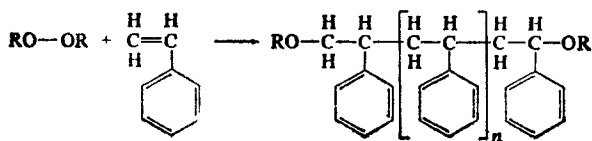
加聚反应继续进行使链继续增长, 直到某种原因使链终止为止, 别的自由基与增长链作用或两个增长链相互作用都能使链终止。微量的杂质也会使增长链终止, 结果形成低分子量聚合物。

聚乙烯分子链平均长度达700个重复单元(C—C)时就能获得有用的塑料制品。随着分子量的增加, 其强度和硬度增大。由于使用特殊催化剂(Ziegler与Phillips的方法)已生产出重复单元达175000的聚乙烯。

乙烯基和乙烯叉类聚合物 为获得具有不同性能的制品, 曾使

用了各种取代的乙烯基单体。这些单体列于表2-4中。要注意的是乙烯基聚合物通常指的是聚氯乙烯。从化学上讲，乙烯基单体是指具有一个取代基的乙烯化合物，而乙烯叉单体则是在乙烯分子的同一个碳原子上有两个取代基。

有取代基的乙烯化合物，其加成反应极易进行，例如苯乙烯。



过氧化物 苯乙烯

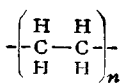
聚苯乙烯

引发剂 (乙烯基苯)

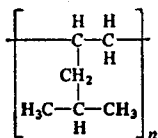
由这种方式形成的某些聚合物如图2-1所示。图2-1中的聚合物都为C—C主链，但由于侧基的不同，其性能可在很宽的范围内变化。这些材料的性能将在以后各章中讨论。

表 2-4 乙烯类单体

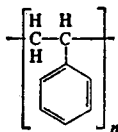
乙烯基单体	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$	R	
		—H	—Cl
		—CH ₃	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O—C—CH}_3 \end{array}$	
			
乙烯叉单体	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R}' \end{array}$	R'	R'
		—CH ₃	—CH ₃
		—Cl	—Cl
		—CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—CH}_3 \end{array}$



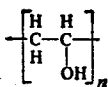
聚乙烯
MP: 230°~278°F
(110~137°C)



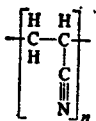
聚4-甲基-戊烯(TPX)
MP: 464°F(240°C)



聚苯乙烯
MP: 330°~470°F
(150°~243°C)



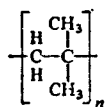
聚乙烯醇
MP: 无水物210°F
(100°C)以上



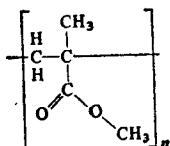
聚丙烯腈(奥纶)
不熔化(参阅第四章)



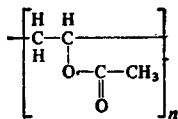
聚丙烯
MP: 330°~350°F
(165°~177°C)



聚异丁烯(维斯坦尼克丝)
MP: 随分子量而定



聚甲基丙烯酸甲酯
(胶质玻璃、有机玻璃)
MP: 320°F(160°C)



聚乙酸乙烯酯(白胶)
MP: 350°F(177°C)



聚四氟乙烯(TFE, 特氟隆)
700°F(370°C)软化



聚三氟氯乙烯 (Kel-F)
MP: 440°F (227°C)



聚氟乙烯 (Teflon)
MP: 400°F (204°C)



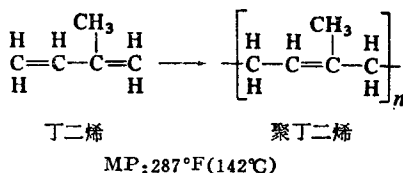
聚偏二氯乙烯
(莎纶)
MP: 350°F (177°C)



聚氯乙烯 (PVC)
MP: ~400°F (~204°C)

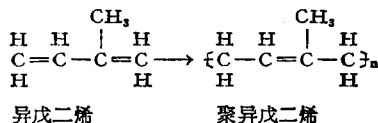
图 2-1 以乙烯链为基础的聚合物

二烯烃类聚合物 丁二烯的聚合与乙烯基类单体的聚合相似，只是在聚合之后还留有一个活性双键。这一聚合过程将在第 3 章进一步讨论。



丁二烯既可用于作成硬塑料，也可用于制造丁基橡胶。

异戊二烯也可由相同的机理进行聚合，聚合产物也用于橡胶。天然橡胶的主要成分就是聚异戊二烯。



共聚物 由两种或两种以上单体的混合物进行聚合则形成共聚物。这种聚合物可以是不同单体的无规共聚物，也可以是不同单体有规则排列的共聚物。