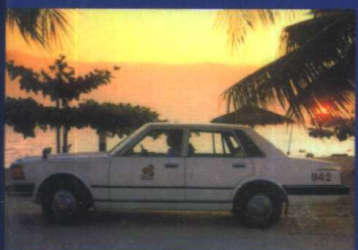


工程塑料

ENGINEERING PLASTICS

金国珍 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

工 程 塑 料

金国珍 主编

化 学 工 业 出 版 社
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

工程塑料/金国珍主编. —北京:化学工业出版社,
2001.1

ISBN 7-5025-2749-4

I. 工… II. 金… III. 工程塑料 IV. TQ322.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 11739 号

工 程 塑 料

金国珍 主编

责任编辑:龚浏澄 白艳云 丁尚林

责任校对:陶燕华

封面设计:蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 × 1092 毫米 1/16 印张 41½ 字数 1018 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2749-4/TQ·1029

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《工程塑料》编委会

主 编 金国珍

副主编 齐松山 孙一涛

编 委 (按姓氏笔画排列)

齐松山 李祖德 汪锡锋

金国珍 郝树青 钱鸿元

《工程塑料》作者

第一章 金国珍

第二章 邓如生 魏近芳

第三章 敬 松 叶 坚 (第五节)

第四章 胡企中 叶 坚 (第四节)

第五章 孙一涛 叶 坚 (第四节)

第六章 朱敬镛 郝树青

第七章 杨 杰 (第一节) 丁孟贤 (第二~五节)

齐松山 (第六节)

第八章 吴培熙

第九章 蒋思云

序

工程塑料是 20 世纪 50 年代开始发展的新型高分子材料。它的质量轻，比强度高，有优异的电性能和机械性能，耐热又耐化学腐蚀，是工程材料中的佼佼者，在电子、电气、汽车、航空、宇航、国防军工以及人民生活各方面获得了广泛应用，是现代经济发展中不可缺少的新材料。

世界进入 21 世纪，电子等各项新型产业的蓬勃发展，必将推动工程塑料的发展步伐。适时地编写一本有关工程塑料的书籍，以全面地、系统地介绍这类新材料，不仅有利于促进我国工程塑料的发展，也是我国从事工程塑料的科技工作者所企望的，对培养我国的工程塑料人才也是有益的。

化学工业出版社组织了我国多年从事工程塑料的教育、科研开发和生产技术的专家教授以及有丰富实践经验的科技工作者，编写了《工程塑料》一书，内容丰富，涵盖面广，是一本适合于从事本专业和相关专业的工程技术人员、经营管理者以及高等院校的有关专业师生阅读的书籍。在《工程塑料》编成出版之际，特向为此书付出辛勤劳动的编著者们致以衷心的敬意，并希望广大读者在阅读之余，对书中存在的不足之处予以批评和指正。

陶涛

2000 年 9 月 1 日

前 言

知识经济时代的到来,高新技术的蓬勃发展,对新材料的旺盛需求,推动了新材料重要组成部分——工程塑料的迅速发展。为适应发展的需要并鉴于国内工程塑料方面的技术书籍还比较缺乏,结合科研开发和生产实践,并参阅国内外有关资料撰写了《工程塑料》一书。

本书共分九章,包括绪论、五大通用工程塑料、特种工程塑料,还特地介绍了工程塑料合金和工程塑料助剂等。各章的主要内容包括概述(含发展进程及现状等),工艺技术(含制造工艺、当前技术水平及发展动向等),结构与性能(重点是以高分子物理及化学理论,阐述重要性能与结构关系),树脂改性(重点介绍合金、共混、复合化改性技术),加工技术与应用领域;为加深市场对产品发展重要性的认识,在产品篇章的最后一节,收集了相关数据,都尝试地写了一节市场消费构成和需求趋势;为有利于促进我国的产品与国际接轨及认同,作者结合自身工作经历在“工程塑料助剂”篇章附有“UL安全标准的认定与发展动向”的资料等内容。我们力求涵盖知识性、技术性以及市场发展性,比较系统地介绍国内外工程塑料发展情况,以期作为一本专业性技术参考书籍,对从事本专业及相关专业的工程技术人员、经贸工作者、管理人员以及高等院校相关师生能有所裨益,对加速我国工程塑料工业发展作一点微薄贡献。

由于本书的内容涉及面较广,为了力争写出一定深度,经研讨采取结合各人工作实践,分品种组织作者撰写,对数据及重要技术观点,基本都做到注明文献出处及资料来源,以便读者查阅。

本书承蒙原化工部陶涛副部长多方指导及鼓励,并亲自作序;在编写过程,得到付赉来、徐新民、杨桂生、贺飞峰、吴景诚、陈国权、朱芝培、包筱梅、陶国源等专家对有关章节进行审阅及提供资料,谨此一并致以诚挚的谢意。

由于水平所限,定会有疏漏错误之处,恳请读者批评指正。

《工程塑料》编委会

2000年11月

内 容 提 要

本书全面、系统地介绍了工程塑料的品种、结构与性能、生产工艺、改性技术、成型加工、应用、市场消费及发展趋势等方面的内容。其中包括聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、热塑性聚酯、特种工程塑料、工程塑料合金及工程塑料助剂等。书后还附有 UL 安全标准的认定与发展动向。

本书内容丰富，选材新颖，资料来源广，具有较强的实用性与参考价值。

适用于从事工程塑料研究、生产及应用单位的技术人员、管理人员使用。也适用于高等院校相关专业师生阅读参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、工程塑料分类	1
二、工程塑料发展简史	2
三、工程塑料主要性能特征	3
第二节 国外发展现状	4
第三节 国内发展概况	9
第四节 世纪之交展望	11
一、应用创新技术改造传统工艺将不断取得新进展	11
二、工程塑料的合金化及复合化仍是开发高性能合成材料的重要途径	11
三、加强环境保护工作,实行可持续发展战略	13
参考文献	14
第二章 聚酰胺	16
第一节 概述	16
一、发展概况	16
二、现状	19
第二节 尼龙6生产工艺	21
一、单体——己内酰胺生产工艺	21
二、尼龙6聚合	29
三、当前技术水平	42
四、发展动向	42
第三节 尼龙66生产工艺	43
一、中间体的合成	43
二、尼龙66盐的制备	59
三、尼龙66的制备工艺	59
四、其他生产尼龙66的方法	64
第四节 其他聚酰胺生产工艺	65
一、尼龙1010	65
二、尼龙11	73
三、尼龙12	74
四、尼龙46	80
五、尼龙610、612、1212	81
六、芳香族尼龙	86
七、共聚尼龙	91
第五节 结构与性能	96

一、尼龙的化学结构	97
二、主要品种的红外光谱图	97
三、一般特性	97
四、尼龙的化学结构与性能的关系	100
第六节 尼龙的共混改性	106
一、玻璃纤维增强改性	106
二、填充改性技术	109
三、阻燃改性技术	109
四、增韧改性技术	111
五、聚酰胺合金	114
六、聚酰胺改性的发展趋势	125
第七节 成型加工与应用	125
一、聚酰胺的加工特性	125
二、成型方法与设备	126
三、成型工艺	126
四、聚酰胺系列品种的成型工艺	128
五、聚酰胺系列品种的应用	131
第八节 市场消费及需求	135
一、市场消费及需求	135
二、发展趋势	138
参考文献	139
第三章 聚碳酸酯	141
第一节 概述	141
一、发展概况	141
二、发展现状	143
第二节 主要原料	146
一、碳酸二苯酯	146
二、双酚 A	149
三、光气	151
四、一氧化碳	152
第三节 聚碳酸酯的合成	153
一、合成工艺路线概况	153
二、传统酯交换法	154
三、光气化法	157
四、非光气酯交换法	161
五、非光气界面缩聚法	162
六、双酚 A 羧基化法	162
七、开环聚合法	163
八、固相缩聚法	163
第四节 聚碳酸酯结构与性能	164

一、聚碳酸酯的结构	164
二、聚碳酸酯的性能	167
三、聚碳酸酯的性能指标及主要牌号	177
四、改性及新型聚碳酸酯	183
第五节 加工和应用	199
一、聚碳酸酯的加工特性	199
二、聚碳酸酯的注塑	200
三、聚碳酸酯的挤出	205
四、聚碳酸酯吹塑成型工艺	206
五、玻璃纤维增强聚碳酸酯板材	208
六、聚碳酸酯工程塑料的应用	209
七、新技术进展	211
第六节 聚碳酸酯的市场及趋势	212
一、市场需求及消费状况	212
二、发展趋势	216
参考文献	218
第四章 聚甲醛	220
第一节 概述	220
第二节 工艺技术	221
一、单体合成	222
二、聚合及后处理	229
三、技术经济分析	234
四、当前技术水平	237
五、发展动向	238
第三节 结构与性能	240
一、主要性能	240
二、树脂的牌号	241
三、树脂改性	250
第四节 加工与应用	252
一、加工	252
二、应用	259
第五节 市场消费及需求	260
一、消费构成	261
二、生产及消费情况	261
参考文献	262
第五章 聚苯醚和改性聚苯醚	264
第一节 概述	264
第二节 工艺技术	266
一、单体2,6-二甲酚的合成	266
二、2,6-二甲酚的聚合	268

三、后处理	278
四、当前技术水平及发展动向	279
第三节 结构与性能	279
一、树脂主要性能	279
二、树脂的改性	282
第四节 聚苯醚和改性聚苯醚的加工与应用	286
一、加工特性	286
二、成型加工工艺	287
三、成型工艺条件	289
四、应用领域	290
第五节 市场消费及需求	291
参考文献	292
第六章 热塑性聚酯	295
第一节 概述	295
一、发展概况	295
二、现状	297
第二节 工艺技术	303
一、主要原料	303
二、聚合及混配	308
三、技术经济分析	320
四、当前技术水平	323
五、发展动态	324
第三节 结构与性能	326
一、物理性能	326
二、力学性能	328
三、热性能	332
四、电性能	333
五、化学性能	335
六、耐热性和耐老化性能	335
七、突出的摩擦和磨耗特性	337
八、极易阻燃的性能	337
九、其他性能	337
第四节 改性和新型热塑性聚酯	339
一、新型热塑性聚酯	339
二、PBT树脂的改性	344
三、PET树脂的改性	356
第五节 加工和应用	368
一、热塑性聚酯的成型加工特性	368
二、PBT的成型加工	375
三、PBT的应用	378

四、PET 的成型加工	380
五、PET 的应用	383
六、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯的加工和应用	384
七、聚苯二甲酸乙二酯的加工和应用	385
第六节 市场消费及需求	387
一、市场消费及需求	387
二、发展趋势	391
参考文献	393
第七章 特种工程塑料	397
第一节 聚苯硫醚	398
一、概况	398
二、工艺技术	398
三、性能	400
四、结构改性与共混改性	405
五、成型加工	406
六、应用领域	411
七、市场消费及需求	411
第二节 聚砜类树脂	414
一、概况	414
二、聚砜的合成	414
三、聚砜的结构与性能	415
四、加工性能	419
五、应用	419
第三节 聚醚酮类	420
一、概况	420
二、聚醚酮的合成	420
三、商品聚醚酮	421
四、聚醚酮的性能	422
五、聚醚酮的加工与应用	425
第四节 聚酰亚胺	425
一、概况	425
二、聚酰亚胺工程塑料商品	426
三、各种聚酰亚胺工程塑料的性能	427
四、聚酰亚胺工程塑料的应用	434
第五节 热致性液晶聚合物	434
一、概况	434
二、LCP 的合成	435
三、LCP 商品及其性能	435
四、LCP 的应用	438
第六节 氟塑料	438

一、概况	438
二、聚四氟乙烯	443
三、聚三氟氯乙烯	453
四、聚偏氟乙烯	457
五、聚氟乙烯	461
六、四氟乙烯和全氟丙烯共聚物	463
七、可熔性聚四氟乙烯	466
八、氟乙烯与乙烯的共聚物	468
九、氟树脂的发展前景	470
参考文献	471
第八章 工程塑料合金	474
第一节 概述	474
一、塑料合金基本概念	474
二、塑料合金的重要性	475
三、塑料合金的发展历程及现状	476
第二节 工程塑料合金的生产方法	479
一、塑料合金生产方法概述	479
二、双螺杆混炼法生产工程塑料合金	483
第三节 塑料合金制造中的增容技术及相容剂	493
一、增容技术	493
二、相容剂的类型、作用原理及应用概况	494
第四节 工程塑料合金性能设计	500
一、高抗冲工程塑料合金的设计	501
二、防静电性工程塑料合金的设计	504
三、导电性工程塑料合金的设计	508
四、耐热性工程塑料合金的设计	509
五、阻燃性工程塑料合金的设计	510
六、阻隔性工程塑料合金的设计	511
七、滑动、耐磨性工程塑料合金的设计	513
八、离子交换性工程塑料合金的设计	516
九、低热应力性工程塑料合金的设计	517
十、低双折射性工程塑料合金的设计	518
第五节 聚酰胺合金	519
一、聚酰胺与聚乙烯、聚丙烯的共混合金	519
二、聚酰胺与 ABS 树脂的共混合金	524
三、聚酰胺与弹性体的共混合金	525
四、聚酰胺与苯乙烯-马来酸酐共聚物的共混合金	527
五、聚酰胺与芳香族聚酯的共混合金	528
六、聚酰胺与聚苯醚以及非晶聚酰胺与橡胶的共混合金	529
七、聚酰胺与其他聚合物的共混合金	531

八、不同品种聚酰胺之间的共混合金	533
第六节 聚碳酸酯合金	533
一、聚碳酸酯与聚乙烯的共混合金	534
二、聚碳酸酯与 ABS 树脂的共混合金	535
三、聚碳酸酯与其他聚合物的共混合金	538
第七节 聚对苯二甲酸丁二醇酯合金	543
一、聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚对苯二甲酸乙二醇酯的共混合金	543
二、聚对苯二甲酸丁二醇酯与乙烯共聚物的共混合金	545
三、聚对苯二甲酸丁二醇酯与弹性体的共混合金	545
四、聚对苯二甲酸丁二醇酯的其他共混合金	546
第八节 聚苯醚合金	548
一、聚苯醚与聚苯乙烯的共混合金	548
二、聚苯醚与聚酰胺的共混合金	549
三、聚苯醚的其他共混合金	551
第九节 其他工程塑料合金	552
一、超高分子量聚乙烯共混合金	552
二、聚甲醛共混合金	553
三、聚苯硫醚共混合金	555
四、聚芳酯共混合金	558
五、氟树脂共混合金	562
第十节 塑料合金近期研究发展动态概述	563
一、理论领域内的发展动态	563
二、技术领域内的发展动态	564
参考文献	572
第九章 工程塑料助剂	576
第一节 概述	576
第二节 工程塑料助剂的国内外发展状况与发展趋势	576
第三节 主要的工程塑料助剂	579
一、阻燃剂	579
二、抗氧剂	585
三、光稳定剂	594
四、抗静电剂	614
五、化学发泡剂	617
六、润滑剂	620
七、偶联剂	621
八、抗电弧剂和抗电弧径迹剂	623
九、相容剂	625
十、成核剂	629
附录 UL 安全标准的认定与发展动向	630
一、UL 公司的组织机构	631

二、UL 安全标志与标准体系	632
三、UL 标准认定及跟踪服务的有关规定及新进展	632
四、UL 标准的变更情况	634
五、UL 标准测试指标在不断提高	636
参考文献	636

单位介绍

第一章 绪 论

第一节 概 述

工程塑料 (Engineering Plastics) 是 20 世纪 50 年代, 随着电子电气、汽车工业、信息技术、航空宇航以及国防军工等高新技术产业的发展, 在通用塑料基础上, 崛起的一类新型高分子材料。工程塑料一般是指能在较宽温度范围内和较长使用时间, 保持优良性能, 并能承受机械应力作为结构材料使用的一类塑料。因此, 它不仅可代替金属作结构材料, 伴随高技术产业的发展, 已成为不可缺少的崭新化工材料。

一、工程塑料分类

工程塑料的分类, 如同其他高分子材料, 有多种方法, 可按化学组成、结晶程度、应用领域以及突出的特性等加以分类。但每一种分类方法, 都难以全面概括, 只是根据需要或便于形成一种明确的概念, 从某一方面加以归类表述。

按化学组成, 工程塑料可分为聚酰胺类 (俗称尼龙), 聚酯类 (聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯、聚苯酯等)、聚醚类 (聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮等), 芳杂环聚合物类 (聚酰亚胺、聚醚亚胺、聚苯并咪唑等) 以及含氟聚合物 (聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等) 等。

按聚合物的物理状态, 工程塑料可分为结晶型和无定型两类。聚合物的结晶能力与分子结构规整性、分子间力、分子链柔顺性能等有关, 结晶程度还受拉力、温度等外界条件的影响。这种物理状态部分地表征了聚合物的结构和共同的特性, 也是常用的一种分类方法。结晶型工程塑料有聚酰胺、聚甲醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚、聚苯酯、聚醚醚酮、氟树脂、间规聚苯乙烯等; 无定型工程塑料有聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜类、聚芳酯等。

通常采用评价工程塑料的耐热性来分类。一般采用长期连续使用温度 (多用美国保险业研究室确定的 UL 相对温度指数表示), 将其划分为两大类: 长期使用温度在 100 ~ 150℃ 的称通用工程塑料; 长期使用温度在 150℃ 以上的称特种工程塑料, 美国亦称高性能塑料 (High performance plastics), 日本则称超级工程塑料 (Superengineering plastics), 品种分类如表 1-1。本书将按此分类, 在 2 ~ 6 章分别介绍通用工程塑料, 第 7 章分节介绍特种工程塑料重点品种。

表 1-1 工程塑料品种及分类

工程塑料												
通用工程塑料						特种工程塑料						
聚酰胺 (PA)	聚碳酸酯 (PC)	聚甲醛 (POM)	聚苯醚 (PPO)	热塑性聚酯 (PBT、PET)	聚苯硫醚 (PPS)	聚酰亚胺类 (PI)	聚醚类 (PSF)	聚醚酮类 (PEK)	聚芳酯 (PAR)	聚苯酯 (PHB)	热致性液晶聚合物 (LCP)	氟塑料 (PTFE 等)

二、工程塑料发展简史

工程塑料作为塑料工业的重要分支，新的发展点，是在塑料工业的高分子理论基础和生产实践的大环境中成长起来的。

20 世纪 30 年代，高分子结构与性能关系研究的兴起及理论的创立，推动了新型高分子的合成。五大通用工程塑料率先工业化的聚酰胺，是在 W.H.Carothers 开发聚酰胺研究并于 1931 年申请了专利的基础上，由杜邦公司于 1939 年组织工业生产的。开始是从优质纤维开发应用为主，直到二次世界大战期间，才在军事方面用尼龙作电线电缆包覆材料和少量成型品，用于塑料制品的发展则是在 50 年代初期开始的。1956 年杜邦公司又成功地开发出均聚甲醛，并于 1959 年实现工业化生产。随后美国塞拉尼斯公司在 1962 年生产共聚甲醛。聚甲醛是一种高刚性、高硬度，力学性能优异的树脂，并用这种塑料代替金属作为结构材料加以应用。1958 年和 1960 年德国拜耳公司和美国通用电气公司分别开发生产了酯交换法聚碳酸酯和光气化法聚碳酸酯，它的优异性能，进一步拓宽了包括作为结构材料在内的应用领域，加强了工程塑料的市场占有力度。1964 年通用电气公司开发了聚苯醚，性能突出，但加工困难，应用受阻。两年后该公司成功地推出了聚苯醚与聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯的共混改性树脂——改性聚苯醚（MPPO），打开了产品的应用领域。进一步开启了工程塑料通过共混改性合金化，提高树脂性能，广开应用市场的途径。1970 年由美国塞拉尼斯公司将热塑性聚酯类的聚对苯二甲酸丁二醇酯开发成工程材料，它成为五大通用工程塑料最后开发成功而产量增长率极高的品种。

1964 年，美国杜邦公司开发成功聚酰亚胺，这是迄今耐热性能最佳的高分子材料，它的出现推动了性能优异的特种工程塑料的开发，后又相继开发生产了聚砜类树脂、聚苯硫醚等耐高温工程塑料。1980 年英国卜内门公司开发成功熔点高达 336℃并能注塑的热塑性工程塑料聚醚醚酮，从而开辟了聚醚醚酮系列高性能树脂新领域。1996 年美国陶氏化学公司和日本出光化学公司，开发成功以茂金属为催化体系合成间规聚苯乙烯（sPS），并实现了工业化。这是一种原料资源丰富，产品性能优良，具有高熔点的新型树脂，颇具市场潜力。现将工程塑料主要品种工业化年度及首家商品化的企业列入表 1-2。

表 1-2 工程塑料主要品种工业化年度及首家商品化企业

品种名称	工业化年度	首家商品化企业	品种名称	工业化年度	首家商品化企业
尼龙 66	1939	美·杜邦	聚砜	1965	美·联合碳化物
尼龙 6	1942	德·洁本	改性聚苯醚	1966	美·通用电气
聚四氟乙烯	1945	美·杜邦	尼龙 12	1966	德·许尔斯
尼龙 11	1955	法·阿托	聚苯硫醚	1968	美·菲利浦
聚甲醛（均聚）	1959	美·杜邦	聚对苯二甲酸丁二醇酯	1970	美·塞拉尼斯
聚碳酸酯（酯交换法）	1958	德·拜耳	聚酰胺酰亚胺	1971	美·阿莫科
聚碳酸酯（光气化法）	1960	美·通用电气	聚醚砜	1972	英·卜内门
聚甲醛（共聚）	1961	美·塞拉尼斯	聚醚醚酮	1980	英·卜内门
尼龙 1010	1961	中·上海赛璐珞厂	聚醚亚胺	1981	美·通用电气
聚酰亚胺	1964	美·杜邦	间规聚苯乙烯	1999	美·陶氏
聚苯醚	1964	美·通用电气			日·出光

80 年代以来，在分子聚集态界面物理及化学研究不断取得新进展的理论指导下，在双螺杆挤出设备及工艺不断创新，提供了先进加工手段等的推动下，极大地促进了工程塑料通过共混改性合金化的进程，开发出更多的新品种，满足了高新技术对工程塑料品种及性能