

橡胶及塑料加工工艺

化学工业出版社



GAODENGXUEXIAOJIAOCAI
高等学校教材

橡胶及塑料加工工艺

华南理工大学等合编
张海 赵素合 主编

化学工业出版社

高等 学 校 教 材

橡胶及塑料加工工艺

华南理工大学等合编
张 海 赵素合 主编

化学工业出版社
·北 京·



(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶及塑料加工工艺/张海 赵素合主编. —北京: 化学工业出版社, 1997. 11

ISBN 7-5025-1865-7

I. 橡… II. 张… III. ①橡胶制品-生产工艺②塑料制品-生产工艺 IV. TQ3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 20555 号

高等学校教材

橡胶及塑料加工工艺

华南理工大学等合编

张 海 赵素合 主编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 陈 静

封面设计: 宫 历

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

煤炭工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 25 字数 616 千字

1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5 000

ISBN 7-5025-1865-7/G · 491

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

PDG

前　　言

《橡胶与塑料加工工艺》是为橡胶与塑料加工机械专业本科学生编写的一本专业基础教材。根据加工机械专业学生学习的需要和机械设计工作者的工作特点，本教材主要讲授橡胶与塑料基本加工过程的原理和工艺。为了让学生更好掌握这些知识，在开始讲授聚合物加工工艺之前，简要介绍了高分子化合物的物理化学基础——橡胶与塑料材料及其配合剂的品种及其性质。在本书最后还附有橡胶胶料和塑料的测试原理与方法。因此，本书除适合橡胶与塑料加工机械专业的本科生学习外，也适用于高聚物加工工艺类的大专班及各类培训班做为教材使用，同时，对于从事聚合物加工工艺的工作者了解工艺过程及其原理也有一定的参考价值。

本教材由华南理工大学、北京化工大学和青岛化工学院分章编写。其中绪论、第二、第四章及附录的一至四项为青岛化工学院的安宏夫副教授编写；第一、第七章为北京化工大学赵素合副教授编写；第三章为华南理工大学赵良知讲师编写；第五、第六章为华南理工大学陈可娟副教授编写；第八章及附录的五、六项为华南理工大学易玉华老师编写。全书由华南理工大学张海教授和北京化工大学赵素合副教授主编，广东工业大学周彦豪主审。但由于作者水平有限，教材中遗漏和错误处在所难免，望读者惠予批评指正。

编　者

1996年12月

目 录

绪论	1
第一章 高聚物加工基础理论	8
第一节 高分子链的结构.....	9
一、高聚物的结构层次.....	9
二、高分子链的近程结构	10
(一) 高分子链的化学组成	10
(二) 单体单元的键合	10
(三) 高分子的构型	12
(四) 高分子链的键合形状	13
三、高分子链的远程结构	14
(一) 分子量和分子量分布	14
(二) 高分子链的柔性	18
习题与思考题	22
第二节 高分子的聚集态结构	22
一、高聚物分子间的作用力及表征	22
(一) 分子间作用力的主要类型	22
(二) 分子间作用力的表征	23
二、聚集态与相态	23
(一) 聚集态	24
(二) 相态	24
(三) 高分子的聚集态	24
三、高聚物的结晶态	25
(一) 结晶结构的基本概念	25
(二) 高聚物的结晶形态	27
(三) 结晶结构模型	28
(四) 结晶度	30
(五) 结晶高聚物的性能	30
四、高聚物的非晶态	31
(一) 非晶态高聚物的结构模型	31
(二) 非晶态高聚物的性能	32
五、高聚物的取向	33
(一) 取向与解取向的概念	33
(二) 取向度	33
(三) 取向机理	34
(四) 取向对高聚物性能的影响	35

习题与思考题	36
第三节 高聚物的分子运动和热转变	36
一、高分子热运动的特点	36
(一) 运动单元的多重性	36
(二) 高分子运动对时间的依赖性	36
(三) 高分子运动对温度的依赖性	37
二、高聚物的力学状态	37
(一) 非结晶性高聚物的力学状态	37
(二) 结晶性高聚物的力学状态	39
(三) 交联高聚物的力学状态	39
(四) 影响温度-形变曲线的因素	40
三、非晶态高聚物的玻璃态及玻璃化转变	41
(一) 玻璃态的特征	41
(二) 玻璃化转变理论	41
(三) 影响玻璃化温度的因素	42
四、结晶高聚物的热转变	45
(一) 生成结晶的条件	45
(二) 结晶高聚物的熔融	48
习题与思考题	50
第四节 高聚物的弹性和力学松弛现象	51
一、应力与应变	51
(一) 张应力与应变	51
(二) 剪切应力与应变	52
(三) 均匀压缩的应力与应变	52
二、弹性的基本概念	53
(一) 普弹形变及弹性模量	53
(二) 高弹形变	53
三、力学松弛现象	54
(一) 静态力学松弛	55
(二) 动态力学松弛	61
四、时温等效原理	65
习题与思考题	65
第五节 高聚物的屈服、断裂和强度	66
一、高聚物的拉伸特性	66
(一) 玻璃态高聚物的应力-应变曲线	66
(二) 晶态高聚物的应力-应变曲线	68
(三) 取向高聚物的应力-应变曲线	69
(四) 高聚物应力-应变曲线的类型综述	69
二、高聚物的屈服	70
(一) 银纹屈服	70

(二) 剪切屈服	71
三、高聚物的断裂及强度	71
(一) 脆性断裂和韧性断裂	71
(二) 高聚物的理论强度和实际强度	72
(三) 影响高聚物强度的因素	73
习题与思考题	75
第六节 高聚物的流变性质	75
一、高聚物粘流态的主要特征	75
(一) 流动机理是分段移动	75
(二) 粘度大,流动困难	76
(三) 流动中伴随有高弹形变	76
二、高聚物的流动性	76
(一) 流动形式	76
(二) 流体类型及其流动特征	77
(三) 流动性的其他表征方法	80
(四) 影响高聚物粘度——流动性的因素	82
三、高聚物流动中的弹性表现	87
(一) 高聚物熔体的弹性流变效应	87
(二) 影响高聚物熔体弹性的因素	91
习题与思考题	92
第七节 高聚物的热物理性质	92
一、体积特性	92
(一) 基本概念	92
(二) 摩尔体积的计算方法	93
二、热膨胀	94
(一) 热膨胀系数	94
(二) 受热时的尺寸变化	95
(三) 希姆哈-波义耳 (Simha-Boyer) 热膨胀模型	95
三、热容	96
(一) 定义	96
(二) 高聚物的比热容	97
四、导热性	100
(一) 定义	100
(二) 传热机理	100
(三) 温度的影响	100
五、导温系数	102
习题与思考题	103
第二章 橡胶及塑料制品的原材料与配方	104
第一节 生胶、再生胶及硫化胶粉	104
一、天然橡胶	104

(一) 天然橡胶的来源	104
(二) 天然橡胶的生胶品种	104
(三) 天然橡胶的组成、结构、性质和用途	105
二、合成橡胶	107
(一) 丁苯橡胶	108
(二) 顺丁橡胶	108
(三) 异戊橡胶	109
(四) 乙丙橡胶	109
(五) 氯丁橡胶	111
(六) 丁基橡胶	112
(七) 丁腈橡胶	113
(八) 氯磺化聚乙烯橡胶	113
(九) 其他合成橡胶	114
三、粉末橡胶、液体橡胶、热塑性橡胶	116
四、再生胶	118
五、硫化胶胶粉	119
第二节 塑料树脂的种类、特性和用途	120
(一) 聚乙烯	120
(二) 聚丙烯	121
(三) 聚氯乙烯	122
(四) 聚苯乙烯和 ABS 树脂	123
(五) 酚醛树脂	123
(六) 聚酰胺	124
(七) 聚酯树脂	124
第三节 配合剂	125
一、配合剂的作用	125
二、橡胶用配合剂的种类与主要作用	125
(一) 硫化剂	126
(二) 硫化促进剂	128
(三) 硫化活性剂	134
(四) 防焦剂	134
(五) 防老剂	134
(六) 补强填充剂	136
(七) 软化、增塑剂	139
(八) 着色及其他专用配合剂	140
三、塑料添加剂的种类与作用	140
(一) 稳定剂	140
(二) 增塑剂与增韧剂	142
(三) 填充剂与增强剂	143
(四) 润滑剂与脱模剂	144

(五) 交联剂.....	145
(六) 偶联剂.....	146
(七) 着色剂.....	146
(八) 发泡剂.....	147
(九) 阻燃剂和消烟剂.....	147
(十) 抗静电剂.....	147
四、橡胶与塑料助剂的发展.....	148
(一) 橡胶助剂的发展方向.....	148
(二) 塑料助剂的开发趋势.....	149
第三节 配方简介.....	150
一、橡胶配方.....	150
二、塑料的配料工艺.....	151
(一) 粉料和粒料的配制.....	151
(二) 溶液的配制.....	151
(三) 糊的配制.....	151
第四节 纤维与金属材料.....	152
一、橡胶与塑料制品常用的纤维种类及特性.....	152
二、橡胶与塑料制品常用的纤维纺织物种类.....	154
三、金属材料.....	155
习题与思考题.....	156
第三章 橡胶的混炼与塑料的塑化.....	158
第一节 开炼机与密炼机简介.....	158
一、开炼机.....	158
(一) 结构简介.....	158
(二) 用途与类型.....	159
(三) 规格表示和技术特征.....	159
(四) 工作原理.....	159
二、密炼机.....	163
(一) 基本结构与传动形式.....	163
(二) 用途与分类.....	163
(三) 规格与技术特征.....	164
(四) 工作原理.....	164
第二节 混炼与塑化原理.....	166
一、塑炼理论.....	166
(一) 塑炼目的.....	166
(二) 塑炼原理.....	167
二、橡胶的混炼.....	171
(一) 混炼胶的结构.....	172
(二) 混炼过程.....	173
(三) 混炼中的几个问题.....	173

(四) 橡胶在密炼机中的变形与流动	175
三、塑料的混合与塑化原理	177
第三节 橡胶的塑炼和混炼工艺	178
一、塑炼工艺	178
(一) 准备工艺	178
(二) 开炼机塑炼	179
(三) 密炼机塑炼	181
二、混炼工艺	183
(一) 开炼机的混炼工艺	183
(二) 密炼机的混炼工艺	187
第四节 塑料的混合与塑化工艺	191
一、塑料的混合工艺	191
(一) 预加工与称量	191
(二) 物料的混合	192
二、塑料的塑化工艺	192
(一) 开放式炼塑机的塑化工艺	192
(二) 密炼机的塑化工艺	193
第五节 混炼胶与塑化料的质量检查	193
一、混炼胶胶料的质量检查	193
二、混合与塑化料的质量检查	194
习题与思考题	195
第四章 压延工艺	196
第一节 压延设备及压延原理	196
一、压延机的类型与构造	196
二、压延原理	198
(一) 压延时胶料的塑性流动和变形	198
(二) 压延时胶料的延伸变形	198
(三) 胶料在压延机辊筒上的受力状态和流速分布	199
(四) 辊筒的挠度影响及其补偿	200
(五) 胶料压延后的收缩变形和压延效应	201
第二节 压延准备工艺	201
一、胶料的热炼与供胶	201
二、纺织物干燥	203
三、尼龙、聚酯帘线的热伸张处理	203
第三节 压延工艺	206
一、胶片压延	206
(一) 压片	206
(二) 贴合	210
(三) 压型	211
二、纺织物挂胶	211

(一) 贴胶	211
(二) 压力贴胶	212
(三) 擦胶	212
三、钢丝帘布的压延	215
四、压延半成品厚度的检测控制	216
(一) 压延厚度的检测方法	216
(二) 压延厚度的自动控制	217
五、塑料的压延成型	219
(一) 软质PVC薄膜的压延成型工艺	219
(二) 硬质PVC片材的压延成型工艺	221
(三) PVC人造革的压延成型工艺	222
(四) 干式PU人造革的压延成型工艺	224
(五) 湿式PU人造革的压延成型工艺	225
(六) PE泡沫人造革的压延成型工艺	226
(七) 橡塑尼龙帆布革的压延成型工艺	226
(八) 影响塑料压延质量的因素	227
(九) 塑料压延成型工艺的发展	230
习题与思考题	231
第五章 橡胶与塑料的挤出	233
第一节 挤出机	233
一、塑料挤出机	233
(一) 机筒	233
(二) 螺杆	234
(三) 传动系统	237
(四) 加料装置	237
(五) 过滤器	238
(六) 机头和口模	238
二、橡胶挤出机	238
(一) 挤出机结构	238
(二) 挤出机的选用	241
第二节 挤出过程原理	242
一、塑料挤出	242
(一) 固体输送理论	242
(二) 熔融理论	243
(三) 熔体输送理论	246
二、橡胶挤出	249
三、机头口型内物料的挤出	250
(一) 物料在机头内的流动	250
(二) 物料在口型中的流动状态和挤出变形	251
(三) 口型尺寸选择原则	251

第三节 橡胶制品的挤出工艺.....	252
一、热喂料挤出工艺.....	252
(一) 胶料热炼和供胶.....	252
(二) 挤出操作中的主要工艺条件.....	252
(三) 挤出工艺过程.....	253
二、冷喂料挤出.....	258
第四节 塑料制品的挤出工艺.....	258
一、吹塑薄膜工艺.....	258
(一) 吹塑薄膜工艺方法概述.....	258
(二) 影响吹塑薄膜主要工艺因素.....	259
(三) 吹塑薄膜主要设备.....	260
二、板材、管材、异型材挤出.....	260
(一) 聚乙烯板、片材挤出.....	261
(二) 聚丙烯板材挤出.....	262
三、硬管、软管和异型材的挤出.....	263
(一) 硬管、软管的挤出成型.....	263
(二) 异型材的挤出.....	265
四、低发泡挤出.....	268
(一) 低发泡挤出成型工艺.....	268
(二) 低发泡挤出成型设备特征.....	269
(三) 低发泡挤出成型工艺影响因素.....	269
(四) 低发泡挤出工艺.....	270
习题与思考题.....	272
第六章 塑料与橡胶注射成型.....	273
第一节 注射机及模具.....	273
一、注射机结构.....	273
(一) 注射装置.....	273
(二) 合模装置.....	275
二、注射机分类和技术参数.....	277
(一) 分类.....	277
(二) 主要技术参数.....	277
三、模具.....	281
(一) 模具的基本结构.....	281
(二) 模具、注射机的大小选型.....	282
第二节 塑料注射成型原理及工艺过程.....	282
一、塑料注射成型原理.....	282
(一) 注射成型原理.....	282
(二) 注射成型过程温度及压力的变化.....	283
二、注射成型工艺过程.....	284
(一) 成型前的准备.....	284

(二) 注射成型过程	285
(三) 制品的后处理与回料的利用	285
三、工艺条件对制品质量的影响	286
(一) 温度	286
(二) 注射压力	288
(三) 成型周期	288
四、新型注射成型工艺	289
(一) 注射吹塑成型	289
(二) 注射拉伸吹塑成型	290
(三) 共注射成型	292
(四) 反应注射成型	294
第三节 橡胶注射成型原理及工艺过程	295
一、橡胶注射成型过程	295
二、橡胶注射成型原理	296
三、橡胶注射过程行为特征	297
(一) 流变性能	297
(二) 热物理性能	297
(三) 硫化性能	298
四、橡胶注射成型工艺条件	299
(一) 螺杆转速	299
(二) 注射速度	300
(三) 注射压力	300
(四) 喷嘴直径	300
(五) 温度	300
(六) 硫化条件	301
(七) 胶料条件	301
五、防振橡胶注射工艺实例	302
(一) 材料	302
(二) 注射工艺条件	302
(三) 模具	302
六、热塑性弹性体的注射成型	303
(一) 原材料	303
(二) 成型工艺条件	303
(三) 热塑性弹性体椅垫注射实例	303
习题与思考题	304
第七章 橡胶和塑料的硫化及交联	305
第一节 橡胶的硫化	305
一、橡胶在硫化过程中的结构及性能变化	305
二、硫化历程	306
(一) 焦烧阶段	306

(二) 热硫化阶段	306
(三) 平坦硫化阶段	306
(四) 过硫化阶段	306
· 三、硫化工艺条件	307
(一) 正硫化及正硫化时间的概念	307
(二) 正硫化时间的测定方法	307
第二节 硫化条件的选取及确定	309
一、硫化压力	309
二、硫化温度和硫化时间	310
三、硫化效应及其应用	311
第三节 硫化介质及硫化热效应	314
一、硫化介质	314
二、硫化热效应及热平衡	316
(一) 硫化热效应	316
(二) 硫化热平衡	316
第四节 硫化方法	316
一、室温硫化法	316
二、冷硫化法	316
三、热硫化法	316
(一) 直接硫化法	317
(二) 间接硫化法	317
(三) 加压硫化法	318
四、连续硫化法	323
第五节 硫化制品的质量检测	327
一、硫化制品的表观检测	327
二、成品性能的检测	327
第六节 塑料的交联	328
一、热固性塑料的交联	328
(一) 酚醛树脂的交联	329
(二) 氨基树脂的交联	331
(三) 环氧树脂的交联	332
(四) 不饱和聚酯树脂的交联	333
(五) 聚氨酯的交联	334
二、热塑性塑料的交联	337
(一) 聚烯烃的交联	337
(二) 交联聚烯烃的生产及应用	339
习题与思考题	340
第八章 其他成型工艺	342
第一节 铸塑	342
一、静态浇铸	342

二、嵌铸	344
三、离心浇铸	344
四、搪塑	345
五、流延铸塑	345
第二节 回转成型	347
一、回转成型原理及工艺过程	347
二、回转成型工艺的控制	348
三、回转成型模具	349
四、小型回转成型制品的生产	350
五、大型中空制品的生产	350
第三节 热成型	351
一、热成型的基本方法	351
二、热成型用塑料	355
三、热成型的设备	356
四、模具	358
五、成型工艺	358
第四节 塑料的涂层与印刷	359
一、塑料涂层	359
(一) 布(或纸)基的涂层工艺	359
(二) 金属材料的涂覆	361
二、塑料的印刷	363
第五节 塑料镀膜	367
一、化学镀膜	367
(一) 表面粗化处理	367
(二) 表面敏化活化处理	367
(三) 导电层的沉积	367
(四) 电镀	368
二、真空镀膜	368
习题与思考题	370
附录 橡胶与塑料加工性能的测定方法	371
一、可塑度的测定	371
二、门尼粘度和门尼焦烧	373
三、胶料硫化特性的测定——圆盘振荡硫化仪法	375
四、综合工艺性能的测定	379
五、熔体流动速率的测定	381
六、毛细管流变仪	383

绪 论

一、橡胶与塑料工业在国民经济中的地位和作用

橡胶和塑料都是现代国民经济与科技领域中不可缺少的高分子材料，用途十分广泛，不仅能满足人们的日常生活、医疗卫生和文体生活等各方面的需要，还能满足工农业生产、交通运输、电子通讯和航空航天等各个领域的技术要求。橡胶和塑料可以制造出工作温度在-100~350℃范围，深度真空和超高压条件、耐腐蚀性介质、耐辐射、耐紫外线和臭氧、阻燃隔热、消音减震、绝缘导电、耐动态疲劳、具有磁性和生物功能等各种要求的制品，可代替钢铁等金属、木材、玻璃和陶瓷使用，但不能被其他材料所取代。对国民经济与现代高科技领域的发展具有决定性的作用。橡胶、塑料工业的发展决定着并反映了国民经济和现代高科技领域的整体发展水平。

橡胶和塑料广泛用于制造各种日常生活用品，如雨衣、雨鞋、雨伞、胶鞋、凉鞋、拖鞋和塑料容器等；各种医用胶管和瓶塞、塑料药瓶和包装材料、一次性使用的塑料输液管和注射器、输血胶管、人体橡胶器官和假肢配件等。

各种车辆和飞机用轮胎都必须用橡胶制造；飞机、船舶和机车、汽车用各种橡胶或塑料配件和防护、装饰材料也都必须采用专门的橡胶和塑料制造，例如大型船舶需要几万件橡胶制品，重型飞机也需要上万件橡胶配件，汽车则需要各种橡胶管，带和耐油、耐热密封配件。塑料在汽车上的用量比例正在逐年增长，预计到20世纪末将会达到汽车车身质量的20%，如塑料燃油箱、汽车底板、座椅、方向盘、内装饰板、保险杠等；新型轿车甚至整体车身壳体都采用工程塑料与纤维复合材料制成，汽车工业的发展和各种交通运输工业都离不开橡胶和塑料，以及其他高分子材料。

工矿企业使用的各种耐磨阻燃性输送带、传动带、胶管、胶辊和机器配件，也必须采用橡胶、塑料或与其并用的复合高分子材料制成。

建筑工业中的各种防水卷材、防水密封材料、门窗异型材料、涂饰防护材料、消音减震与隔热保温材料等，都要采用橡胶或塑料制造。

橡胶和塑料广泛用于电线、电缆的绝缘层和护套、家用电器塑料壳体、桥梁码头的缓冲减震橡胶制品、农用水管材和塑料薄膜等。

军工、航空和航天工业上必须使用各种特种橡胶和塑料配件，以及防护、密封与粘接材料，有些则属于高性能、多功能材料和制品。对于减轻质量、提高速度、节省燃料意义重大。离开橡胶和塑料工业，现代国民经济的各个部门和高科技领域就不可能生存，更不可能发展。反过来，也正是这些领域的发展需求才促进了橡胶和塑料工业的迅速发展。

二、橡胶、塑料工业与科技的发展历史与现状

(一) 发展历史与现状

橡胶、塑料工业的发展都是伴随着高分子科学与技术的发展而兴起的年轻工业。橡胶工业只有近200年的发展历史；塑料工业的发展历史就更短，但是，它们的共同特点就是发展速度都相当快。

纵观橡胶与塑料工业的发展历史，大致可以分为两个不同的发展阶段，即天然高分子时

期与合成高分子时期，前一时期人们的注意力主要放在天然高分子材料的采集、加工、研究和利用方面，后一时期则重点转向对高分子材料的化学合成方法，以及加工和利用方面的研究。这与整个高分子科学的发展历史阶段划分是一致的。

1. 天然高分子的研究和利用时期

自古以来，人类便早已懂得利用棉、麻、丝等天然纤维高分子材料为自己的生产和生活服务，中国早在商朝时期蚕丝业已极为发达，后来通过著名的丝绸之路传入了西亚和欧洲；东汉时代之前已发明了造纸技术，为人类文明史做出了重大贡献。

15世纪以前，南美洲人早已发现并利用天然橡胶制造各种生活用橡胶制品，但直到19世纪初橡胶传到欧洲之后，才逐渐发展为工业化生产。1826年Hancock发明了开放式炼胶机，成为世界上第一台橡胶工业加工设备，奠定了橡胶的工业加工基础，直到现在仍然是橡胶工业生产的重要加工设备之一，其基本构造和工作原理并没有发生根本变化。1839年橡胶硫化方法的发现，又为橡胶的真正大规模工业化生产开辟了道路，使得此后的橡胶工业有了突飞猛进的发展，1916年发明的密闭式炼胶机主要用于橡胶与炭黑的混合加工，它和开放式炼胶机一起已成为现代橡胶、塑料工业不可缺少的主要设备。

但是，20世纪初以前，高分子科学和技术的主要任务还是从事对天然橡胶和天然纤维的研究和利用。因而可以称这一时期为天然高分子时期。

2. 合成高分子发展与应用时期

自从1907年世界上第一个小型合成酚醛树脂厂建成投产开始，人类便已进入了合成高分子时代。但是，直到20世纪30年代以后，高分子合成材料才进入了真正的工业发展时期，无论科学研究，还是工业化生产，其开发重点都转向了合成高分子材料方面，至80年代以前的这段时间，是合成高分子材料发展的兴盛时期，人们利用各种低分子化合物作为原料单体，采用各种不同的化学聚合反应方法，合成出了橡胶、塑料和纤维等各种各样的高分子材料，如先后实现工业化生产的橡胶有丁钠橡胶（1932年）、氯丁橡胶（1932年）、丁腈橡胶（1935年）、丁苯橡胶（1937年）、丁基橡胶（1940~1942年）；塑料有酚醛树脂（1907）、聚氯乙烯（PVC，1927年）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）（皆为1930~1940年）；纤维材料有聚酰胺纤维（尼龙-66，1938年）、聚丙烯腈纤维（1950年）、聚酯纤维（PET，1953年）、聚丙烯纤维（PP，1957年）。

而复合高分子材料、工程塑料和其他特殊的高分子材料则是从40年代开始出现的。工程塑料工业是50年代中期至60年代才建立起来，如聚碳酸酯（1957年）、聚酰亚胺（1964年）和聚砜（1965年）的出现就标志着工程塑料工业的建立。50年代又相继投产的聚丙烯腈纤维（1950年）、聚酯纤维（1953年）和聚丙烯纤维（1957年），其产量增长一直很快。50年代中期研究用定向聚合方法成功地合成出工业产品，有规立构橡胶，如顺式聚丁二烯橡胶（BR）、顺式聚异戊二烯橡胶（IR）和乙丙橡胶（EPDM），这些橡胶的分子结构与以往的合成橡胶相比，更加受到控制。上述各种橡胶基本上都能适应现有的橡胶工艺。

60~70年代，高分子材料又有两项导致全新加工方法的研究成果：一项是主要起源于聚氨酯橡胶开发的液体橡胶加工工艺，这种工艺与现有橡胶工业中的传统加工方法几乎没有共同之处。另一项是热塑性弹性体（TPE）的开发。尽管TPE的加工工艺主要来源于塑料工业，例如充入大量增塑剂的PVC大概可以看作是TPE的前身；60年代推出的离子聚合物，其分子链之间通过热消性的离子键进行交联，如某些聚氨酯类橡胶和羧基化二烯烃类橡胶都是这样；还有一类嵌段共聚物等都属于热塑性弹性体，它们的共同特点是室温下呈橡胶弹性，表