

工 程 塑 料

第三册 材料各論

〈試用教材〉

北京航空学院一〇四教研室

一九七三年三月

毛 主 席 語 緒

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。

* * * *

世界上总是这样以新的代替旧的，总是这样新陈代谢、除旧布新或推陈出新的。

* * * *

我們必須打破常規，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建設成为一个社会主义的现代化的强国。

* * * *

科学的发展，由低級到高級，由简单到复杂，但講課不能按照发展順序來講。学历史，主要学近代史。現在有文字記載的历史才三千多年，要是到一萬年該怎么講呢？

講原子物理，不必要从最早的那个学派的理論講起。你們这样学，十年也毕不了业。你們学自然科学的，要学会辯証法。

目 录

前 言

第一章 聚烯烃及其塑料 6

一、聚乙烯的分子结构 6

二、低压聚乙烯 9

三、交联结构聚乙烯 12

四、超高分子聚乙烯 13

五、聚丙烯 14

第二章 聚苯乙烯及其塑料 17

一、聚苯乙烯 17

二、丁苯橡胶改性聚苯乙烯 18

三、甲基丙烯酸甲酯改性聚苯乙烯 19

四、苯乙烯-丙烯腈共聚体(SAN) 19

五、ABS塑料 20

第三章 聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃) 27

一、聚甲基丙烯酸甲酯来源 27

二、有机玻璃的性能 29

三、有机玻璃的工艺性能 31

四、有机玻璃的应用 32

第四章 聚酰胺(尼龙) 33

一、概述 33

二、聚酰胺的分子结构与性能 35

三、聚酰胺的共聚体 40

四、	聚酰胺塑料的主要用途.....	41
五、	单体浇铸尼龙.....	45
六、	芳香尼龙.....	47
七、	聚酰胺的加工特性.....	49
第五章	聚甲醛塑料.....	54
一、	聚甲醛的结构和来源.....	54
二、	聚甲醛的性能.....	55
三、	聚甲醛塑料的成型工艺.....	61
第六章	聚碳酸酯塑料.....	68
一、	聚碳酸酯的分子结构和来源.....	69
二、	聚碳酸酯的性能.....	70
三、	聚碳酸酯的工艺性能.....	76
四、	聚碳酸酯的改性.....	92
第七章	聚砜塑料.....	97
一、	聚砜的分子结构和来源.....	97
二、	聚砜塑料的性能.....	98
三、	聚砜塑料的成型工艺.....	102
(附)	聚砜塑料的发展趋势.....	114
第八章	聚苯醚塑料.....	117
一、	聚苯醚的结构和来源.....	117
二、	聚苯醚的性能.....	118
三、	聚苯醚的加工特性.....	119
四、	改性聚苯醚.....	122
(附)	近年来国外聚苯醚的一些进展.....	123
第九章	其它新型工程塑料.....	127

一、	氯化聚醚.....	127
二、	聚酚氯.....	131
三、	聚对苯二甲酸乙二醇酯(线型聚酯).....	131
四、	聚异质同晶体.....	134
五、	离子型聚合物.....	136
六、	聚对二甲苯(聚对苯撑二甲基).....	138
七、	聚4 - 甲基戊烯(1).....	139
八、	聚苯醚砜.....	142
九、	聚酰亚胺.....	145
第十章	玻璃增强热塑性塑料(F.R.T.P.).....	151
一、	概况.....	151
二、	性能.....	152
三、	热塑性增强塑料制造工艺.....	162
四、	主要用途.....	170
第十一章	氟塑料.....	171
一、	聚四氟乙烯(F-4).....	171
	(一)聚四氟乙烯性能.....	172
	(二)聚四氟乙烯的用途.....	176
	(三)聚四氟乙烯加工—冷压烧结成型工艺.....	176
二、	聚三氟氯乙烯(F-3).....	186
三、	聚全氟乙丙烯(F-46).....	188
四、	其它含氟塑料.....	190
	(一)聚偏氟乙烯(F-2).....	190
	(二)三氟氯乙烯—偏氟乙烯共聚体(F-23).....	192
	(三)聚氟乙烯(F-1).....	193
	(四)聚四氟乙烯—乙烯的共聚体(F-40).....	194
	(五)四氟乙烯—偏氟乙烯的共聚体(F-42).....	195
[附]	塑料简易鉴别法.....	196

前　　言

塑料工业的发展，尤其是多种新型工程塑料的出現和应用，对現代工业生产起着重要的作用。塑料具有某些不可比拟的物理、机械、化学、电气及成型工艺特性，因此在国民經濟各部門中以及国防尖端技术中，获得日益广泛的应用。航空及宇航中工程塑料的应用也越来越多，反过来也促进了塑料工业的迅速发展。

虽然塑料具有很多优点，但也有一些缺点，例如机械强度，塑料不及鋼；重量一般沒有木材輕；不及橡胶有彈性；不及玻璃的透明及表面硬度。但其綜合性能优良，我們主要就是应用它的綜合性能及某些特性，如容易加工，耐磨，耐化学腐蝕、电絕緣等特性。因此如果認為工程塑料都可以不加审慎地選擇而在任何場合下使用，是不正确的。从作为机械零件的角度出发，合理的选材、設計和加工这三方面密切结合，是一个重要的环节。

目前工程塑料的品种很多，它們的性能也差別很大，这种情况下，进行合理的选材的确是一項細緻而困难的工作。不仅要确切了解某零件使用的主要特性及环境，又要对塑料的特性有深切的理解。只有这样才能正确地选用材料，才容易得到成功。材料的初步选定並不等于工作就此结束，各种性能数据和零件工作时所得到的结果，往往有一定的差距，在設計采用之前最好另作試驗，有时还必須进行模拟試驗或实用試驗。

为了做到物尽其用，正確地选用塑料，首先必須对材料有充分的認识。本着这个目的，这册的任务着重在介紹，主要工程塑料的来源，结构与性能的关系，它們的特殊性能以及加工特性和应用前途等。对一些新穎的，重要的工程塑料品种还介紹了它們的发展動向，以便我們有个較为全面的了解。

工程塑料还是个新的領域，正在迅速的发展之中，許多材料对其还缺乏全面的研究总结資料。因此，这册教材內容的素材來源比較零碎，难免会有矛盾之处。这在学习中必须注意的。由于編写时间的仓促，选材不一定很恰当。缺点和錯誤一定不少，請同志們在学习中提出批評指正。

第一章 聚乙烯及其塑料

聚乙烯的分子结构式为：



乙烯的聚合方法从采用压力来分有：低压法、中压法、高压法；从生产过程来分则有：本体聚合（气相）、乳液聚合、溶液聚合、辐射聚合；若按聚合机理可分为游离基型和离子型聚合。

由于分子量的不同，聚乙烯可为液态、粘滞态及固体。固体聚乙烯又可依其密度的不同分为高密度、中密度及低密度三种。

高压法的聚合条件为1500～2000大气压，温度为180～200℃。为了提高反应速度，工业上常用催化剂（常用氯）使乙烯聚合。一般高压法所得聚乙烯的分子量较低，密度亦较低。

中压法是在30～50大气压或较高的压力下，用金属氧化物催化剂，使乙烯在溶剂中聚合为高密度的线型聚乙烯。工业上常用两种方法：一种是用分散于载体 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 上的氧化铬作为催化剂，在35～40大气压和125～150℃的条件下聚合乙烯；另一种生产方法是以分散于 Al_2O_3 载体上的氧化钼为催化剂，在50～100大气压及250℃下使乙烯在溶剂中聚合。两种工业生产方法以前一种采用较多。

低压法是在1～5大气压，温度60℃下，用催化剂 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ 使乙烯于烷烃溶剂中聚合制得高分子量或高密度的聚乙烯。

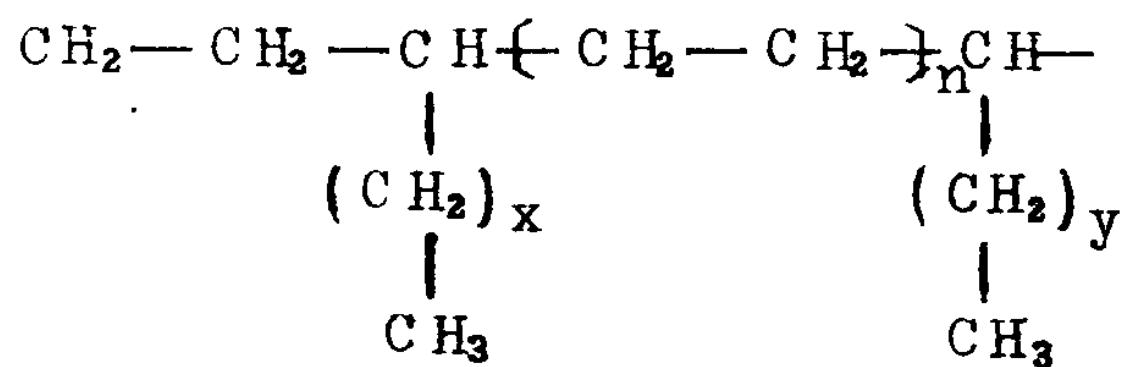
一、聚乙烯的分子结构：

乙烯的聚合物，除分子量过低的以外，常温下系白色固体，其薄膜能透光。聚乙烯在软化温度下，变为透明体，这证明晶相已经熔化。

用各种方法对聚乙烯进行的研究，均指出它具有晶形结构。结晶度随制备方法而有不同。这和聚乙烯链的结构有关。

聚乙烯的分子系由亚甲基构成的长链，其中含有一定量的侧基。聚合体链中的侧基越多、越长（即聚合体具有了支链型结构），则聚合物的结晶度就越低。分子的支化可借助于红外线光谱发现并加以定量测定。聚乙烯的红外线吸收光谱含有甲基和亚甲基所特有的吸收光谱带。

低密度聚乙烯中一般每30个碳原子含有一个甲基，但是将制备聚乙烯的条件（温度、压力、催化剂的种类）加以改变，可制得每10个碳原子含一个甲基的以及每1000个和1000以上的碳原子含一个甲基的聚合物。有资料指出，甲基常常不直接与聚合体主链结合，而位于至少由四个碳原子构成的侧基的端梢上。



在结晶度和甲基含量之间有一种表现很清楚的依赖关系。表1-1指出无定形相含量和甲基浓度的关系。

表1-1 无定形含量和甲基浓度的关系

每1000个碳原子中的甲基数量	无定形部分的含量，%
0	10
1	約20
2	約33
3	約40
4	約46

常温下，绝对线型的烷烃($\text{C}_{35}\text{H}_{72}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$)几乎全部为晶体，但聚乙烯仅含晶相56~95%。结晶度的不同决定于聚合物密度的不同。不同密度的聚乙烯中晶相的含量如下：

低密度聚乙烯	56~65%
中密度聚乙烯	66~73%
高密度聚乙烯	74~95%

高度支化的聚乙烯试样中晶相的比重可降低到40%。

聚乙烯的结晶度随温度的升高而降低，温度越接近软化点，下降越剧烈。从图1-1中可看出聚乙烯中晶形区域的比重随温度而变化的情况。

以任何一种方法聚合乙烯，均能制得晶形结构的聚乙烯，仅熔态的聚乙烯才处于无定形态中。聚乙烯熔体不论以多大的速度冷却，总不能形成

完全无定形的聚合物，甚至薄膜状态的熔融体受液态空气的作用而骤然冷却时也是这样。聚乙烯的结晶速率很大，是由于基本链节（相当于碳链的一个锯齿）的长度大（2.534[•]A）和分子的对称性高的缘故。

聚乙烯熔体缓慢冷却时生成的晶粒较大，迅速冷却时生成的晶粒较小。

冷却速度也决定聚合物的结晶度。迅速冷却使晶相的含量降低。

聚合物在常温下的结晶性直接影响它的许多性质，如密度，表面硬度、弯曲时的弹性模数、屈服极限、软化温度、在有机溶剂中的溶解度和溶胀度、蒸气和气体的渗透性等。

晶相含量降低，晶粒减小，能促使聚合物呈现较大的柔韧性和弹性，而这样可以使聚合物在较低的温度下加工成型。

高压聚乙烯中含有较多的短链分枝，于是有较低的密度、分子量、结晶度，因此质地柔韧，适于制造薄膜；低压聚乙烯分子中含有很少的短链分枝，于是就有较高的分子量、密度、结晶度，因此质地坚硬，使它有可能在机械工业中作为结构材料来使用。遵照毛主席关于：“我们是马克思主义者，马克思主义叫我们看问题不要从抽象的定义出发，而要从客观存在的事实出发，从分析这些事实中找出方针、政策、办法来”的教导，根据客观实际使用的情况，着重介绍低压聚乙烯，对交联结构聚乙烯和超高分子聚乙烯也作一般介绍。表1-2所列为高压、低压、中压聚乙烯的密度、结晶度以及物理、机械性能的关系。

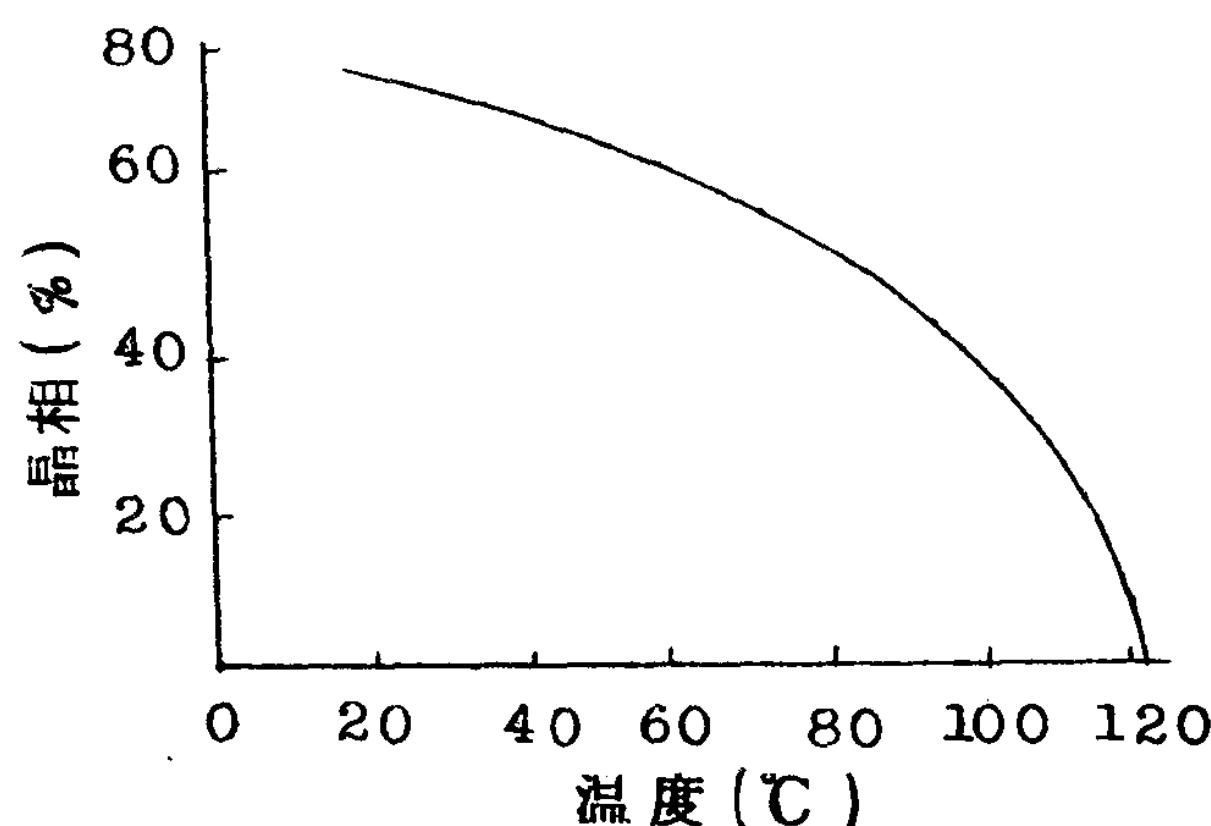


图 1-1 聚乙烯中晶形区域的比重随温度而变化的情况。

表 1-2 聚乙烯的密度、结晶度和机械性能的关系

密度(克/厘米 ³)(聚合法)	0.91 0.92 0.93 0.94 0.95 0.96 0.97 0.98				
	低密度	中密度	高密度	(高压法) (高压法) (低压法)	
				(中压法)	
结晶度 (%)	65	75	85	95	
熔点 (℃)	100	110	120	130	
拉伸强度(公斤/厘米 ²)	140	180	250	400	
冲击强度(带缺口， 公斤·厘米/厘米 ²)	54	27	21	16	
伸长率 (%)	500	300	100	20	
相对硬度	1	2	3	4	

二、低压聚乙烯：

低压聚乙烯软化点在120℃以上，使用温度可达80~100℃。但此时不能承受载荷，即使在很小的载荷下，虽温度较低也会引起变形。它的耐寒性能良好，在-70℃时仍柔软。摩擦性能良好。聚乙烯的化学稳定性很高，室温下几乎不被任何有机溶剂侵袭，仅发生软化溶胀。聚乙烯的吸水性极小，并有很突出的电气绝缘性能和良好的耐辐射性，其缺点是机械强度不高，热变形温度很低，故不能承受较高的载荷。它的综合性能见表1-3。

表 1-3 低压聚乙烯的综合性能

项目	单位	数值
比重		0.94~0.95
吸水性	%	< 0.01
熔点	℃	120~130

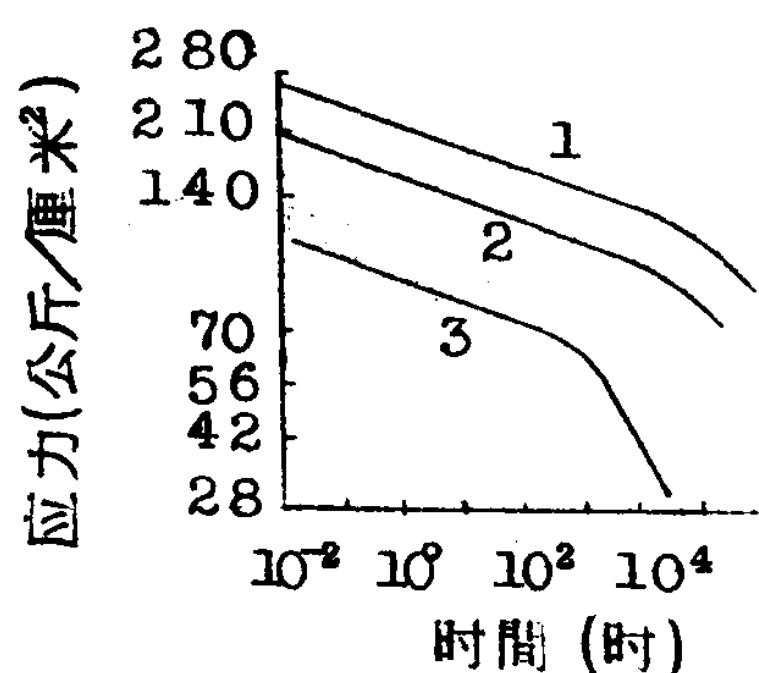
续表 1-3

拉伸强度(屈服) (断裂)	公斤/厘米 ²	220~290 150~160
伸长率(断裂)	%	60~150
拉伸弹性模量	$\times 10^4$ 公斤/厘米 ²	0.64~0.95
弯曲强度	公斤/厘米 ²	250~400
冲击强度 (带缺口) (无缺口)	公斤·厘米/厘米 ²	7~8 >182
压缩强度	公斤/厘米 ²	225
疲劳强度(10^7 周)	公斤/厘米 ²	110
维卡耐热	℃	121~127
脆化温度	℃	-70
线胀系数	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	12.6~16.2
体积电阻 (干) (浸水七天)	欧姆·厘米	10^{16} 10^{18}
介电常数(10^6 赫)		2.30~2.38
介质损耗		0.0026~0.00023
击穿强度 (干) (浸水七天后)	千伏/毫米	26.1~28.4 26.1~27.2
耐电弧性	秒	150

(一) 主要用途：聚乙烯可作为化工设备与贮槽的耐腐蚀涂层村里，化工耐腐蚀管道、阀件、衬套、滚柱框，以代替铜和不锈钢。由于它的摩擦性能很好，可以用来制造小载荷的齿轮、轴承等。聚乙烯作为高频水底电缆或一般电缆的包皮，已被广泛地应用。用火焰喷涂法或静电喷涂法涂于金属表面，可以达到减摩和防腐蚀的目的。

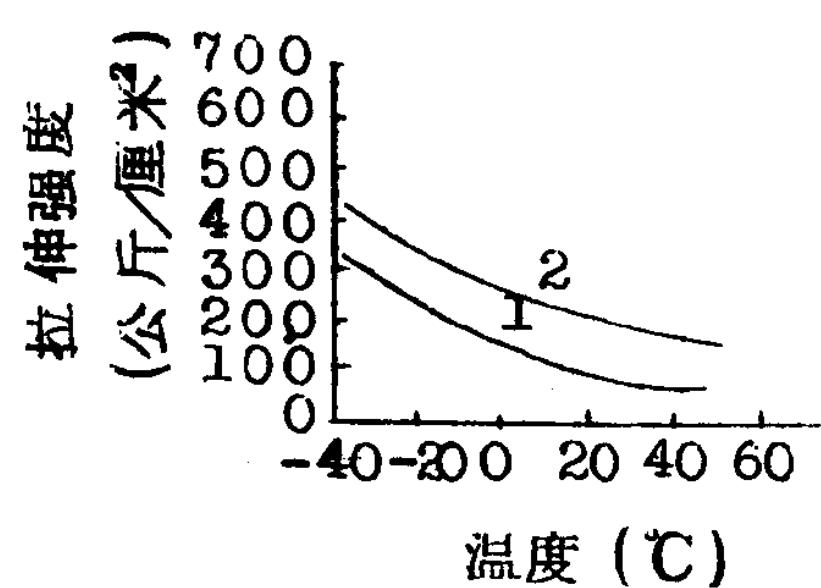
(二) 性能：

1. 机械性能：低压聚乙烯在受载荷情况下，会产生蠕变及应力松驰。用低压聚乙烯制的管子的应力松驰与时间的关系，如图 1-2 所示。聚乙烯在常温下的强度较低，当温度升高时，屈服与断裂强度下降的趋势，如图 1-3 所示。聚乙烯的弹性模量及伸长率，随温度的变化情况，如图 1-4 所示。不同熔融指数的低压聚乙烯（密度 0.916），其蠕变性能见图 1-5。



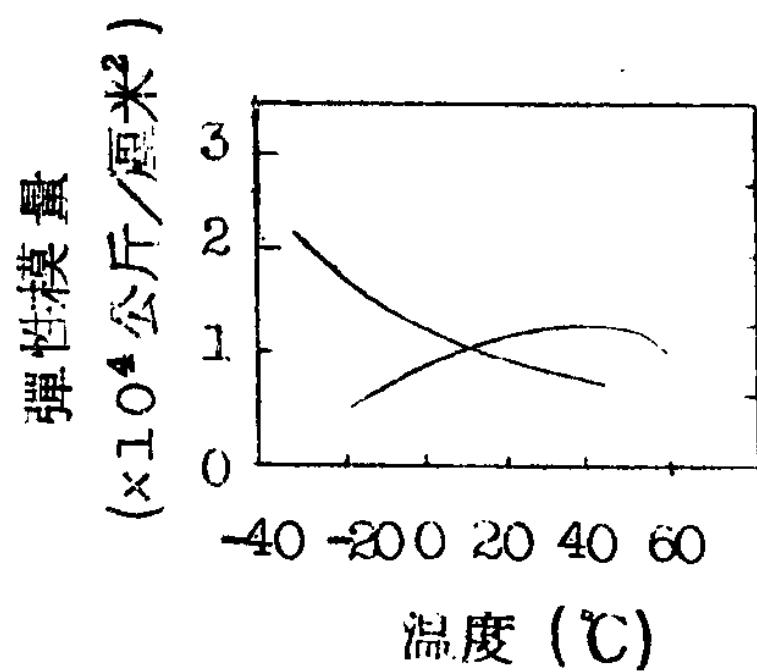
1—10°C, 2—20°C, 3—50°C。

图 1-2



1—断裂强度, 2—屈服强度。

图 1-3



1—弹性模量,
2—伸长率。

图 1-4

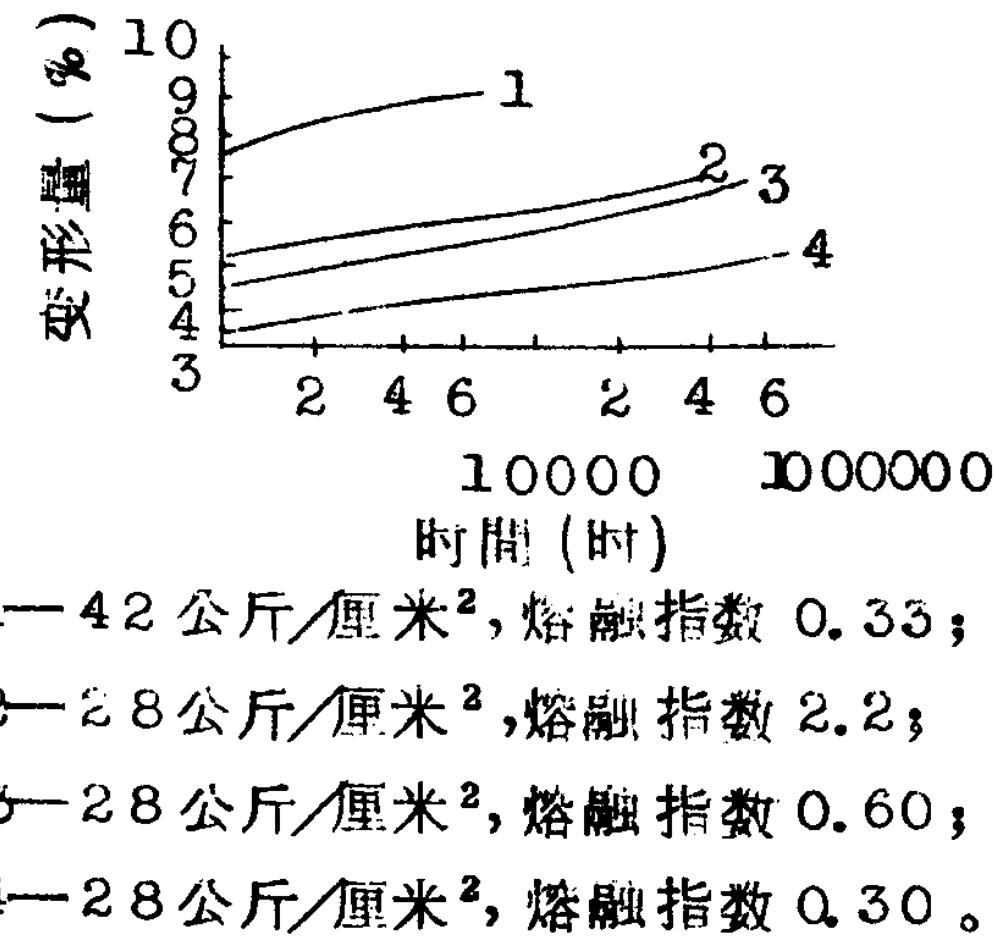


图 1-5

2. 热性能：在无载荷的情况下，低压聚乙烯的耐热性还可以，长期耐热温度为 121°C。然而在受力情况下，即使很小的载荷，它的变形温度

亦很低。它的尺寸稳定性一般，吸水率极低，因此由于吸水而引起的尺寸变化，可以忽略不计。但它的结晶状态变化而引起尺寸变化则较大，一般刚注射成型好的制件，经 48 小时后，其收缩率可达 1.5 ~ 5.0 %。

聚乙烯和一切结晶型聚合物相同，它的软化温度范围很窄（3 ~ 5°C）。在低于这一温度 15 ~ 20°C 时，聚乙烯可以进行延伸，造型以及其他某些捏和加工操作。当温度高于软化温度时，聚乙烯可转变到塑性状态，这时可用挤出、注射等方法加工成型。熔融态聚乙烯在粘度较高时才能进行模塑加工。粘度随温度升高而降低。

3. 环境影响：脂肪烃、芳香烃、动植物油、矿物油、酯类增塑剂、有机酸类、酮类、醇类等化学药品，可能加速低压聚乙烯的应力开裂。它在大气中会被紫外线破坏，若加入 2.0 ~ 2.5% 碳黑及稳定剂，能改善它抗大气老化性能。聚乙烯会缓慢燃烧。聚乙烯几乎不溶于任何有机溶剂，但它会软化、溶胀并产生应力开裂。超过 60°C，会急剧加速它在脂肪烃及氯化烃中的溶解。

4. 化学稳定性：聚乙烯在室温下能耐稀硫酸和稀硝酸，同时任何浓度的下列化学物质对它也不起作用：盐酸、氟氢酸、磷酸、甲酸、醋酸、氨、胺类、过氧化氢、氢氧化钠、氢氧化钾以及这种盐的溶液。

发烟硫酸、浓硝酸、硝化混酸、铬酸同硫酸的混合液在室温下能缓慢作用于聚乙烯。在 60°C 以下，聚乙烯能耐各种浓度的盐和碱的溶液、50% 的硫酸、40% 的硝酸以及浓盐酸，但在 90 ~ 100°C 时硫酸和硝酸能迅速毁坏聚乙烯。

气态的氯和氟对聚乙烯的作用很慢，但随着温度的升高，相互之间作用的猛烈程度迅速加大。金属钠可贮存于聚乙烯制的容器中。

若聚乙烯的结晶度较高，则会促成化学稳定性的改进。

5. 电性能：聚乙烯按结构来看，是由次甲基构成的长链，因而几乎完全无极性的聚合物。聚乙烯的介电性能优异。它对各种频率的电性能都很突出，具有高体积的电阻系数，被大量地用作电线、电缆的包皮。

三、交联结构聚乙烯：

交联结构聚乙烯较一般聚乙烯有较高的抗蠕变性能及耐应力开裂。它是在聚乙烯分子链间通过各种方法，使它们相互交联形成三向结构的热固性塑料。交联的方法之一是将聚乙烯成品用高能量的电子射线辐照；方法

之二是化学交联：在聚乙烯树脂中加入有机过氧化物作交联剂，然后成型物在压力和175～200℃温度下交联。交联时过氧化物分解，产生高度活泼的游离基，依次使聚合物的碳链上生成活性点，而在活性点上发生碳一碳交联，构成三向的热固性结构。碳黑仍可作为交联聚乙烯的填料，加入25～300份碳黑于100份聚乙烯，则聚乙烯交联的性能可进一步改进。过氧化物具有激化碳黑表面的作用，而引发与聚乙烯的交联。化学交联和辐射交联一样，交联后的聚乙烯也是热固性的。化学交联的聚乙烯都用于电线、电缆的接头。用55份碳黑为填料，过氧化物2份为引发剂的高密度聚乙烯，能挤压、压制、注射成型加工，它的性能见表1-4。化学交联聚乙烯在成型过程中必须控制得当，否则，如果过早地交联变硬，就难以处理了。交联度应当适当控制，不希望有过大的交联度，因为轻微的交联度，就能使聚乙烯熔融粘度有明显的增加，而其他物理性能则没有什么改善。

表1-4 交联结构聚乙烯(55份碳黑)的性能

性 能	单 位	数 值
密度		1.27
拉伸强度(室温) (100℃)	公斤／厘米 ²	320～330 140
伸长率	%	46
硬度(邵氏D)		78
冲击强度(缺口)	公斤·厘米／厘米 ²	29.4
应力开裂	小时	>1000

四、超高分子聚乙烯：

超高分子聚乙烯是分子量高达50～400万的聚乙烯，亦是线型结构。它的某些性能比一般低压聚乙烯优越得多，例如具有更大的韧性和冲击强度以及长期耐疲劳性能。在-50～+141℃温度范围内有良好的性能，极小的吸水性和良好的耐应力开裂性，更好的电性能，耐化学性和耐磨性。50万～100万的超高分子聚乙烯，其马丁耐热为70℃，超过尼龙和聚甲醛。

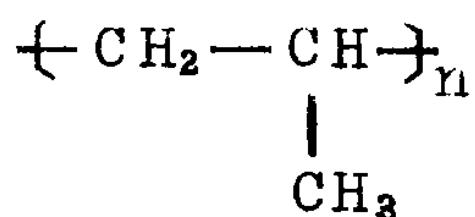
超高分子聚乙烯，由于熔融指数极低，熔融粘度极高，在高的剪切速率下很容易降解，因此用一般的热塑性加工方法不适宜，只能用类似聚四氟乙烯的冷压烧结法成型加工。即先把冷的树脂粉末在模具中压制得到予成型体，然后把它放在烘箱中进行自由烧结，得到制品。如果予成型体的成型采用模塑法，由于制品在各个方向上受到相同大小的压力，避免了应力集中。

超高分子量聚乙烯也可用热压法成型，即在模具中加热加压成型。

超高分子聚乙烯可以用来制造各种不同的零件，它能代替部分皮革，木材、硬橡皮、青铜及钢材等，作为耐磨损、耐冲击的机械零件，如纺织机上的皮带、齿轮、垫圈等，已取得成效。由于它的成型工艺性差，因而在一定程度上又限制了它的广泛应用。

五、聚丙烯

聚丙烯是1957年工业化生产的一个聚烯烃品种，它的分子结构式为：



聚丙烯的生产方法一般与低压聚乙烯相似，只是具体的工艺条件有所差异。它的主要原料为丙烯，采用齐格勒-纳塔催化体系和溶剂聚合。它的平均分子量在8万以上，熔点164~170℃。聚丙烯的主要特点是比重小，约为0.90~0.91，仅次于比重为0.83的聚4-甲基戊烯(1)，它的机械性能均优于低压聚乙烯，并有较好的刚性。但由于聚丙烯本身分子结构的规整性很高，在室温和低温下的冲击性能较差。它的应力-应变关系取决于应变速率、分子量及结晶度。表1-5列出了聚丙烯的应力应变和应变速率的关系。聚丙烯的屈服值和弹性率，主要取决于结晶度，冲击强度也随聚合物中的等规物含量而变化。聚丙烯与其他聚烯烃一样，分子量能够影响冲击强度：分子量增大时，冲击强度也增大，但成型加工性随着变坏。有突出的弯曲疲劳性能，但对缺口比较敏感。聚丙烯的耐热性较好，可以在100℃使用，在没有外力作用下，温度即使到150℃也不变形。聚丙烯几乎不吸水，并有优良的化学稳定性，除对发烟硫酸、发烟硝酸外，几乎都很稳定。高频电性能优良，且不受湿度影响，成型容易。缺点是收

縮率大，厚壁制件易凹陷，低温呈脆性，耐磨性不够高，热变形温度也低。用石棉纤维及玻璃纤维增强的聚丙烯，有較高的热变形温度、尺寸稳定性、低温冲击性能。用聚异丁烯改性的聚丙烯，亦有較高的低温冲击性能。聚丙烯的綜合性能，见表 1-6。

聚丙烯主要用作各种机械零件、薄膜、纤维以及耐热、耐化学药品的化工容器、输送管导及其他设备。还可以用作无线电与电视等高频绝缘及电器材料。因为它无毒，还可用于药品及食物包装等。

表 1-5 聚丙烯应力 - 应变和应变速度的关系

应变速度 (厘米/分)	拉伸强度 (公斤/厘米 ²)	断裂伸长率 (%)
3	253	600
50	317	10

表 1-6 聚丙烯的綜合性能

项目	单 位	数 值
比重		0.90 ~ 0.91
吸水率	%	0.03 ~ 0.04
拉伸强度(屈服)	公斤/厘米 ²	300 ~ 390
伸长率(屈服) (断裂)	%	10 ~ 20 7200
拉伸弹性模量	$\times 10^4$ 公斤/厘米 ²	1.1 ~ 1.6
弯曲强度(屈服)	公斤/厘米 ²	420 ~ 560
压缩强度	公斤/厘米 ²	390 ~ 560
线胀系数	$\times 10^{-5} / ^\circ C$	10.8 ~ 11.2
成型收缩率	%	1.0 ~ 2.0
硬度(洛氏 R)		95 ~ 105

续表 1-6

冲击(无缺口)	公斤·厘米/厘米 ²	不断
(缺口)		2.2~5.0
体积电阻	欧姆·厘米	>10 ¹⁶
介电常数(10 ⁶ 赫)		2.0~2.6
介质损耗(10 ⁶ 赫)		0.001
击穿强度	千伏/毫米	30
耐电弧	秒	125~185
热变形温度 (4.6公斤/厘米 ²)	℃	100~116
(18.6公斤/厘米 ²)		56~67
耐磨性(CS-17, 1公斤, 1000转)	毫克	25