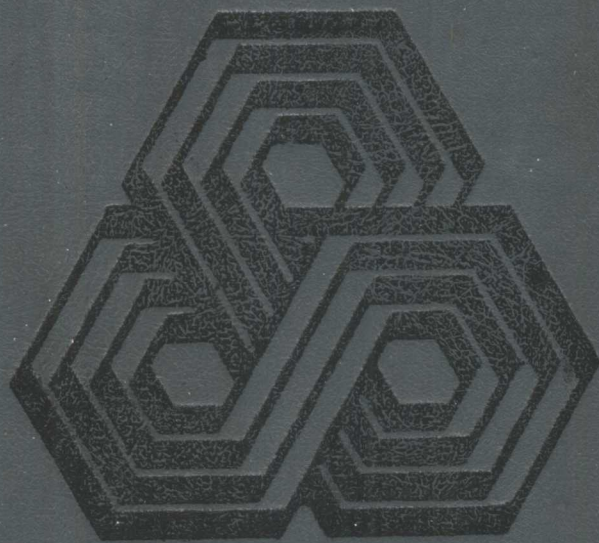


塑料成型加工手册

S ULIAO CHENGXING
JIAGONG SHOUCHE

钱知勉 等 编



上海科学技术文献出版社

塑料成型加工手册

钱知勉等编

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字 301 号

责任编辑: 徐翔飞

封面设计: 何永平

塑料成型加工手册

钱知勉 等编

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

上海市印刷十二厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 32.25 字数 805,000

1995年6月第1版 1995年6月第1次印刷

印数: 1—4,000

ISBN 7-5439-0454-3/T·324

定价: 45.00元

◀科技新书目▶ 318-291

序 言

塑料成型加工者应对塑料的原料、成型工艺、机械设备、性能测试这四大部分有一个全面系统的了解才能加工出质优价廉又符合应用要求的塑料制品。

本书对各种合成树脂的单体合成、物化性质、加工特性及其用途；树脂中必需添加的各类助剂之作用机理和功效；占塑料制品加工量90%之五大成型工艺的基本原理与方法；主要成型机械与辅助设备的结构和选用；塑料成型模具的种类和设计要点；塑料的力学、热学、电学、化学等性能的测试方法、仪器及其测试试样的处理条件等都作了详细的阐述。

本书由上海市塑料研究所的六位工程技术人员编写而成：“合成树脂”及“塑料助剂”这两篇由钱知勉高级工程师执笔、“塑料成型工艺”由徐明礼高级工程师执笔、“塑料加工设备”由施伯年高级工程师执笔、“塑料成型模具”由沈子金工程师执笔、“塑料性能测试”由丁志明工程师执笔、“塑料电性能测试”由傅锦华工程师执笔，最后由钱知勉作全书统稿。

本书的基本内容曾作为上海市塑料研究所举办的“塑料加工培训班”的教材，培训过来自全国各地的上千名塑料加工者，受到学员的好评，纷纷要求大量订购，作为当地企业的培训教材，因此我们感到有进一步修改完善、出版发行的必要，但受编写人员理论知识和实践经验的限制，书中谬误不当之处在所难免，敬请批评指正。

上海市塑料研究所

1990·12·

目 录

第一编 合成树脂

第一章	塑料概论	(3)
第二章	聚烯烃	(6)
第三章	乙烯基树脂	(17)
第四章	丙烯酸树脂	(22)
第五章	聚酰胺	(25)
第六章	聚苯醚酯	(30)
第七章	氟树脂	(40)
第八章	纤维素树脂	(43)
第九章	不饱和聚酯	(45)
第十章	聚酰亚胺	(47)
第十一章	聚氨酯	(49)
第十二章	环氧树脂	(51)
第十三章	有机硅	(54)
第十四章	酚醛树脂	(56)
第十五章	氨基树脂	(58)

第二编 塑料助剂

第一章	助剂概论	(63)
第二章	增塑剂	(64)
第三章	稳定剂(热、光、抗氧)	(68)
第四章	改性剂(填充、增强、增韧、偶联)	(79)
第五章	加工助剂(润滑、脱模、加工改性)	(90)
第六章	其它助剂(阻燃、抗静电、发泡、交联、着色)	(95)

第三编 塑料成型工艺

第一章	塑料成型加工的理论基础	(109)
第二章	物料的配制	(138)
第三章	挤出成型	(150)
第四章	注射模塑	(182)
第五章	压缩模塑	(207)

第六章	压延成型	(211)
第七章	中空吹塑成型	(215)

第四编 塑料加工设备

第一章	绪论	(225)
第二章	塑料压机	(233)
第三章	开放式炼塑机	(239)
第四章	密闭式炼塑机	(243)
第五章	塑料压延成型设备	(246)
第六章	塑料挤出成型设备	(254)
第七章	塑料注射成型机	(287)

第五编 塑料成型模具

第一章	塑料制件设计	(313)
第二章	塑料注射成型模具	(331)
第三章	塑料压制成型模具	(358)
第四章	塑料挤出成型机头	(378)
第五章	塑料模具材料、热处理及成型零件计算	(393)
第六章	塑料模具的冷却与加热	(400)

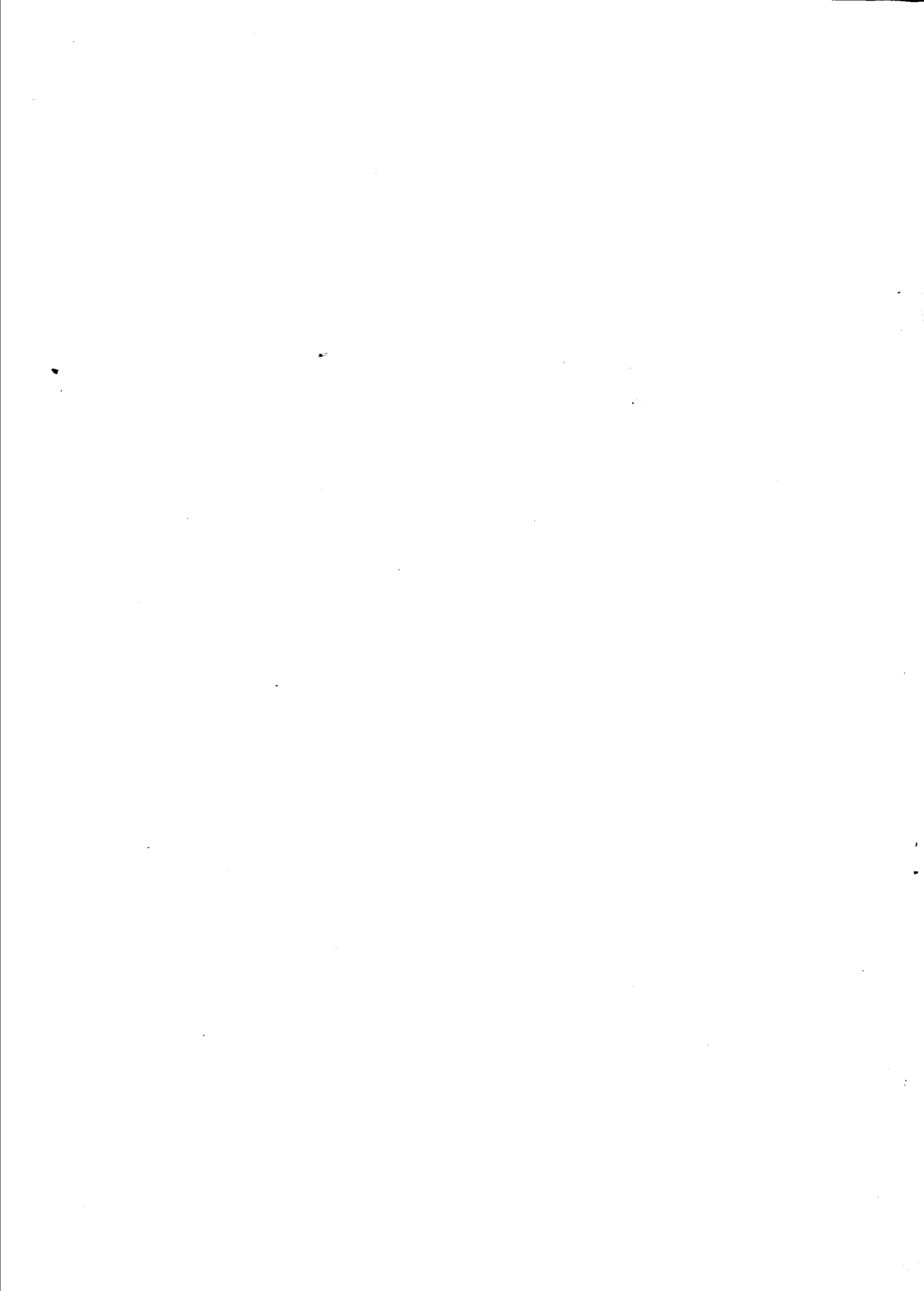
第六编 塑料性能测试

第一章	高聚物的力学性能	(407)
第二章	塑料力学性能测试	(412)
第三章	塑料的热学性能测试	(438)
第四章	塑料的物理性能测试	(448)

第七编 塑料电性能测试

第一章	绝缘材料电阻和电阻率的测量	(455)
第二章	绝缘材料的介电常数与介电损耗角正切值测量	(471)
第三章	耐电压和介电强度试验	(487)
第四章	耐电弧性试验	(503)

第一编 合成树脂



第一章 塑料概论

一、塑料概念

(一) 定义

单体：一种小分子量化合物，但它能通过聚合变成高分子化合物，也即聚合物。

树脂：塑料工业中通常称聚合物为树脂，由于绝大多数是人工合成的故又称合成树脂。

塑料：以合成树脂为主体加入不同功能的添加剂后制成的半成品称塑料，常以粒料或粉料形式出现。

塑料制品：塑料通过各种成型方法最终被加工成为有一定形状的实用制品。

由于有的树脂如聚乙烯树脂之类，可以不加任何添加剂而直接加工成最终制品，因此对它而言，“树脂”与“塑料”的概念常合而为一；但对另一类如聚氯乙烯树脂来说，非要加入合适的添加剂才能加工，因此就有必要将这种粉、粒状的混合物(半成品)称“塑料”而进一步加工成的制品称聚氯乙烯“塑料制品”，以免混淆。

(二) 原料

制造塑料的原料是树脂，但合成树脂的原料是单体，所以塑料的最基本原料还需从单体讲起。

单体是构成高分子化合物即合成树脂的基本结构单元，单体的来源经历过从易到难的发展过程：

动物：100 多年前就从牛奶中提取酪朊，制造过酪朊塑料；

植物：粮食→酒精→乙烯→聚乙烯；蓖麻籽→蓖麻油→癸二酸→尼龙 1010；棉花→纤维素→硝酸纤维素(赛璐珞)等。

煤：从煤可提取许多芳香烃如苯、甲苯、萘，它们是塑料的重要单体——苯与乙烯合成苯乙烯；萘氧化制苯酐，而苯酐是 DOP、DBP 等增塑剂的必要原料。

石油和天然气：石油和天然气是目前各工业国家制塑料的最重要原料来源。将石油作为燃料或塑料原料的经济效益比较的话可明显地看到后者远大于前者。石油经过炼制、裂解、分离、重整等过程可以获得一级基本有机原料——乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘(简称“三烯三苯一炔一萘”)。有了这八种一级原料可衍生出二级和三级有机化工原料，如各种醇、醛、酮、酸、胺、苯酚、苯酐等，至今四种单体来源同时存在，主流是石油化工。

(三) 制造

从单体到塑料制品要经过聚合和加工二大步骤：

聚合：是促使无数个单体分子活化，彼此间活化连成大分子的一门技术。促使单体分子活化的条件一般为温度、压力、催化剂。不同种类的聚乙烯就有不同的聚合条件；就聚合的方法来说有本体、悬浮、乳液、溶液聚合法四种。

加工：聚合后得到的粉粒状聚合物因没有一定的形状和强度而无实用性，只有通过成型加工才能把它们变成有一定实用价值的制品。

按照加热和加力的方法不同,产生各种不同的加工方法,最常见的是挤压、注射、压延、吹塑、压制(模压、层压)等,发展至今已有几十种之多。

加工之前必须根据制品的使用要求添加适当的助剂,目前助剂已有几十种大类,最常见的是增塑剂、稳定剂(热、光稳定剂)、抗氧剂、润滑剂、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、增韧剂、增强剂、着色剂、填料等,如何适当地选用助剂和均匀地让助剂、分布于树脂中也是塑料加工中重要的一门学问。

(四) 品种

按照目前状况粗略地概算一下,塑料的大品种已有40多个(如尼龙算一大品种),而细算到小品种(如尼龙中有6,66,610,1010,11,12,9等)已约有300多个,但是通过单体之间的共聚(犹如杂交)和树脂间的共混(犹如三合土)实际上塑料的品种是不胜枚举的。此外从加工方法上可设法得到不同使用性能的制品如泡沫塑料、增强塑料、复合塑料等。

这么多塑料按受热后性状可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类,前者如PVC、PE、PP、PA,它们是受热后变软,犹如蜡烛;后者如电木、电玉、环氧树脂等,受热后不会软化流动,在高温下直到分解出气体炭化也不熔融,犹如鸡蛋。从使用性能分,一般有通用塑料和工程塑料之称,前者以量大面广价廉的烯烃类塑料为主,后者是耐高温、强度较前更好的塑料,价格也高些。对工程塑料虽无明确的定义但一般认为能同时达到下列性能者可属工程塑料之列:

拉伸强度 $>50\text{MPa}$

拉伸模量 $>2500\text{MPa}$

冲击强度 $>60\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$

热变形温度 $>100^\circ\text{C}$

其他还有特种塑料和功能塑料等。

二、塑料的特点

(一) 使用上的优缺点

塑料之所以能自立于材料之林是基于下列优点:

性能良好——质轻(0.9~2.2)、绝缘、耐磨、透明、耐腐蚀,耐一定温度、有一定强度;

原料广而廉——可取自石油、天然气、农副产品;

加工方便又高效——一台200/400g注射机一年可生产中尺寸塑料齿轮15万件,相当于20台滚齿机、5台车床对金属齿轮的加工容量。

但是塑料也有不足之处,这是创造一系列改性品种的动力,总起来说塑料的缺点是与金属相比的耐热、刚性、强度低,导热差,膨胀大,易蠕变,尺寸不稳定,容易老化,可燃,必须添加各种不同助剂来改善。

某些塑料制品有毒性——毒性来源是塑料中残留的未聚合单体如PVC中的氯乙烯;聚合时所加催化剂、乳化剂等未除尽而析出所致;制品使用不当,热分解放出有害气体,如聚四氟乙烯一旦热分解就极为有害;各种添加的助剂从制品内向表面迁移析出造成,如邻苯二甲酸二异丁酯作增塑剂时,它从农膜中析出曾造成大面积水稻烂秧的事故,用铅盐作稳定剂的PVC管不能作上水管道用也是铅盐析出对人体有害之故。

(二) 加工特性

一种树脂是否容易加工是由它的加工特性来决定的,而加工特性可概括为以下五方

面。

1. 无定形与结晶型

结晶型聚合物的加工要比无定形的困难些,一则对结晶型聚合物的加热其容量要大些,因为它的升温除须提供显热外还要提供更多的潜热,二则结晶型高聚物的粘度即熔融流动性对温度的依赖很敏感,故对温度的控制要很灵敏。

2. 流动性及流变性

树脂的流动性由它内在因素即分子量和分子结构所决定,常用熔流速率(MFR)即熔融指数(MI)表示。

流动性差的树脂要求的加工条件比较苛刻,须在较高的温度和剪切力下才能流动,但这种加工条件往往引起热不稳定树脂在成型过程中分解,因此需添加合适的稳定剂和润滑剂等助剂才行,这是流动性差的树脂难加工的原因。

熔融的高分子量树脂在流动过程中不可能象小分子液体那样顺着力的方向畅流,高分子链段在流动过程中一方面分子的重心位置发生变化(这是希望的),但另一方面链段排列的构像也随时在这过程中发生变化(这是不希望的),它体现为弹性形变。成型过程中夹杂的弹性形变越多,成型后制品的形状稳定性越差,严重的甚至招致内应力开裂。上述现象是高分子化合物在流动过程中必然存在的流变性,所以如何设计合适的加工条件,尽量减少会引起弹性形变的流变性是一门塑料加工中的专业技术。

3. 物料形态

热塑性树脂大部分是粉料,也有少数品种在聚合结束后即呈粒状。粉料必须造粒的原因是为了稳定地加料维持正常生产。双螺杆挤出机比单螺杆挤出机优越的原因之一是它能用粉料直接成型,省去造粒这一步。

4. 吸湿性

某些树脂如聚碳酸酯和尼龙之类因存在亲水基团而物料容易吸湿,如果未经干燥就加工往往造成气泡、开裂、变色等质量问题,故由吸湿性大小来定是否需干燥。

5. 热稳定性

某些树脂如PVC在达到其适合于加工之流动性的温度时,分子链就要断裂成小分子了,如此就无法加工,这就是热稳定性差,需要加入各种热稳定剂来防止。树脂的热稳定性由其分子结构所决定。

三、稳定塑料制品质量的条件

(一) 原料

树脂及助剂选用得当(制品设计),原材料保管妥当(生产管理),物料的混和、干燥处理适当(成型技术)。

(二) 成型设备

选用良好的成型设备(设备管理),选用有效稳定的控制装置(成型技术),使用合适的加工辅机(设备设计)和模具。

(三) 操作

具有良好的操作技术(成型技术),熟悉加工机械的操作知识(生产管理)。

第二章 聚 烯 烃

聚烯烃包括含有 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 之不饱和烯烃的聚合物及其共聚物。

一、聚乙烯(PE)

(一) 概述

乙烯进行加聚而成的高分子化合物即聚乙烯,在分子结构中仅有 C、H 两种元素。分子式为 $[-CH_2-CH_2-]_n$, 作为塑料的聚乙烯分子量要达 1 万以上, 根据聚合条件的不同实际分子量可以从 1 万至几百万不等, 聚乙烯是一种结晶型聚合物, 在低密度范围内它的结晶度与密度成正比。结晶度的大小、排列、微晶结构与聚乙烯的聚合方法、加工及处理的条件有关; 结晶度可通过密度、X 射线、红外吸收光谱、比热等法测定。影响聚乙烯性能之最重要的结构因素是: 分子量大小及分布、分子的支化度、结晶度。

单体乙烯可从乙醇脱水、乙炔加氢、石油气和天然气中分离而得, 目前最重要的制造方法是由石油烷烃热裂解后分离精制。常温下的乙烯为无色易燃气体, 沸点 $-104^{\circ}C$ 。

根据聚合工艺的不同常见的聚乙烯有三种。

1. 高压聚乙烯(低密度聚乙烯, LDPE)

压力 $150\sim 300MPa$, 温度 $180\sim 200^{\circ}C$, 催化剂是氧气或有机过氧化物, 乙烯单体的纯度要达 99% 以上。高压聚乙烯的密度 $0.910\sim 0.925g/cm^3$, 结晶度 $55\sim 65\%$ 。

2. 低压聚乙烯(高密度聚乙烯, HDPE)

压力 $1.4MPa$, 温度 $100^{\circ}C$, 催化剂为三乙基铝和四氯化钛, 低压聚乙烯的密度 $0.941\sim 0.965g/cm^3$, 结晶度 $85\sim 90\%$ 。

3. 低压低密度聚乙烯(线性低密度聚乙烯, LLDPE)

LLDPE 是乙烯和 $C_4\sim C_6$ 的 α 烯烃(如丁烯-1、己烯-1、辛烯-1)通过离子型聚合工艺得到的聚乙烯新品种, 实际是一种共聚乙烯。常用的共聚催化剂是三氧化铬或它的配位化合物载于无机氧化物上的铬系催化剂。分子结构介于 LDPE 和 HDPE 之间, 在它直链结构的主链上有一定数量的短支链, 它的分子量与 LDPE 相似但分布更窄一些, 密度 $0.92\sim 0.93g/cm^3$, 在同一密度下它的熔点要比 LDPE 高 $10\sim 20^{\circ}C$, 刚性也更高些。在相同的熔流速率和密度时 LLDPE 的冲击强度、伸长率、耐环境应力开裂性远比 LDPE 好, 它的抗穿刺性是聚乙烯中最好的, 特宜制薄膜。在薄膜性能相同时, LLDPE 可比 LDPE 减薄 20% 左右。LLDPE 和 LDPE 相比在一定的剪切速率下呈更高的表观粘度而熔体强度低, 因此加工比较困难, 可以添加合适的加工助剂如低分子聚丙烯蜡、低分子量含氟聚合物等来改善。

聚乙烯的识别特征: 白色蜡状半透明材料, 柔而韧, 稍能伸长、无毒、易燃且离火后继续燃烧, 火焰上端呈黄色而下端为蓝色, 烧时熔融滴落并发出石蜡燃烧时气味。

(二) 性能

聚乙烯的物态与结晶度及分子量有关。聚乙烯的各种性能与密度、分子量分布及熔融指数有关。

PE的熔点 137°C ，玻璃化温度 -125°C ，着火温度 345°C ，PE容易光氧化、热氧化、臭氧分解。PE化学上的惰性及表面的非极性使它难以粘接和印刷，非要经过氧化剂、火焰、电晕放电处理后才有良好的粘接性和对墨水的亲和性（印刷性）。熔融PE不是牛顿型流体，且有熔融破碎的特征——当PE通过机头以高剪切速率挤出时就会出现熔融破碎的现象，导致制品表面毛糙或开裂。

二、交联聚乙烯

不论高密度或低密度PE都能交联。交联后可改变其粘弹性——由熔融时的低粘度变为高粘度（似无定型聚合物），同时可提高PE的拉伸强度、热强度、耐候性、尺寸稳定性、耐应力开裂性等。交联的方法：

1. 辐射交联

PE经一定剂量的 γ 射线辐照后(10^7rad)交联度可达60~70%。

2. 化学交联

由过氧化物分解所生成的自由基与PE分子中的不饱和点生成活性中心，通过单体把这些活性中心连接起来就成为交联PE。PE交联的一个主要目的是制造泡沫塑料，未交联PE的发泡倍率2~3倍，而交联后可达40倍。

三、氯化聚乙烯(CPE)

氯化聚乙烯是聚乙烯氯化反应后的产物。以四氯化碳或三氯甲烷作溶剂通入液氯后可以得到含氯量55~60%的CPE，随着PE分子中的H为氯所取代，破坏了它的结晶性使它变软降低玻璃化温度(T_g)，呈现橡胶的特性，CPE可用一般的加工设备挤出或注射成型，应用在电缆、片材、地板等方面，也可用作PVC的抗冲改性剂，降低PVC的脆化温度，提高PVC的阻燃性和抗油性。

四、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)

EVA是乙烯(E)与醋酸乙烯酯(VA)的共聚物，是具有橡皮似弹性的热塑性塑料，其性能与VA的含量有很大关系：VA越少越象低密度聚乙烯而VA越多越似橡皮。

低密度聚乙烯的成型方法及设备均适用于EVA的加工，而EVA的加工温度更可比LDPE低 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。EVA树脂为粒料也可为粉料，不吸湿，加工时有醋酸酯的气味放出但无毒，容易着色。VA含量占10~20%的EVA透明性好，宜作农业和收缩包装薄膜。EVA薄膜经拉伸后也称弹性薄膜，厚度 $25\sim 35\mu\text{m}$ ，可用作商品的整体紧裹包装，热收缩率一般为30~80%，VA含量更大的EVA可作粘合剂和纤维的涂层、涂料用。EVA也常用作聚氯乙烯的增韧剂。

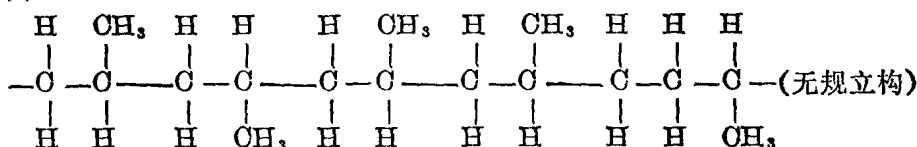
五、聚 丙 烯(PP)

(一) 概述

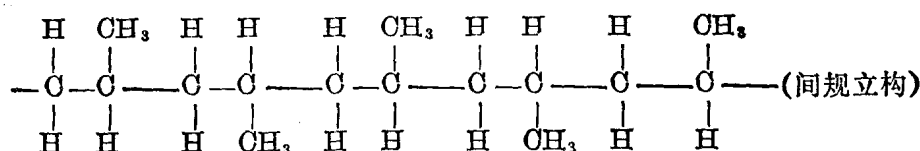
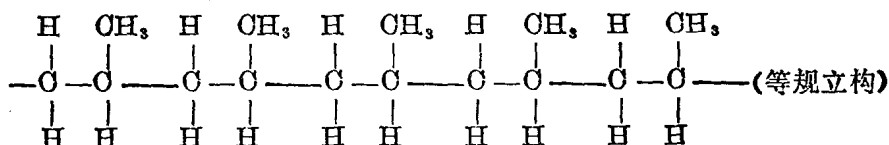
PP 的分子式 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$, 分子量(10~50)万。

PP 的分子结构根据所用的催化剂不同而异:

1. 用 AlBr_3 的弗克催化剂只能得到低分子量的无规 PP, 也即甲基 $-\text{CH}_3$ 无序地分布在主链两侧:



2. 用 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$ (R 为烷基) 的齐格勒纳塔催化剂进行立体定向聚合后, 可得高分子量高结晶度的有规聚丙烯, 但根据 $-\text{CH}_3$ 有序的排列情况又可分下述二种:



PP 树脂中 95% 都是等规聚丙烯, 其余是无规或间规聚丙烯, 即在定向聚合过程中作为副产物有少量的无规 PP 产生。等规立构赋予 PP 高结晶度及良好性能, 无规立构象未硫化的橡胶, 其熔点及硬度、刚性都较低, 而间规聚丙烯介于等规和无规之间, 等规度越高的 PP 结晶度越高, PP 熔融冷却即便生成球晶(100~200Å)。存在杂质或内应力集中的地方首先生成晶核。冷却速度快的则生成多而小的晶核, 因此球晶的大小与冷却的方法有很大关系, 缓冷时的球晶可为急冷时的数倍。对 PP 注射件, 表面的球晶小而内部的球晶大。球晶的大小对 PP 的物理性能有很大影响, 成型条件不同生成的结晶度、球晶大小、内部排列等情况也就不同, 因此加工工艺直接影响制品质量。PP 非晶部分密度 0.851g/cm^3 , 结晶部分为 0.935 , 一般 PP 的结晶度 30~70%, 结晶度 X 与比重 P 之间关系:

$$\frac{1}{P} = \frac{X}{0.935} + \frac{1-X}{0.851}$$

PP 的识别特征: 白色蜡状, 外观似 PE 但更轻更透明。它的密度 0.90g/cm^3 , 在塑料制品中仅次于聚 4-甲基戊烯-1(0.83)而居第二位的最轻量性。

(二) 性能

PP 比 PE、ABS 的拉伸强度大, 特别当温度超过 80°C 时 PP 由于温度上升而引起的拉伸强度下降量变得少了, 即使在 100°C 时仍保留常温拉伸强度值的一半。由于 PP 分子结构的规整性使它的低温抗冲性比 PE 差。PP 的独特性能之一是具有良好的耐弯曲疲劳性,

由聚丙烯制成的活络铰链能经受几十万次的折叠弯曲而不损坏。PP 是廉价广用树脂中耐温最高的一种,苛刻条件下也能在 100°C 使用。PP 由于在分子结构中存在叔碳原子,与它相连之氢原子活泼性大对氧化敏感,因此在加工时为防止热氧化要添加稳定剂。PP 的熔点 164~170°C。PP 是良好的高频绝缘材料,它很低的介电常数在很大范围内不受频率及温度的影响。PP 在铜存在下会成百倍地加快氧化降解速度,所以需加特殊稳定剂——铜抑制剂(水杨叉乙二胺等),否则即使加大量的抗氧剂也无用。

PP 在加工前不必干燥,需要吸收大量的溶解热,因此在注射机内 PP 的加料量一般只为 PS 的 70%,提高压力和温度都能增加 PP 的流动性,但以压力较显著,PP 之类的结晶型高分子在熔点附近时它的容积发生很大的变化,这是由热收缩和结晶化所造成的,结晶化的进行及成型收缩的增加是产生气泡的原因,而各方向收缩率的不匀性及充模时的分子定向所致的内应力是形成制品强度低和容易变形的原因。成型收缩率随制品的形状、壁厚及成型条件而变,约为 1.2~1.9%。通常如果制品的壁越厚,树脂温度越低,模具温度越高则成型收缩率越大。PP 与 PE 一样是非极性聚合物,印刷性差,印刷前薄膜表面需经处理,处理方法有化学、火焰、电晕放电等。

(三) 应用

PP 可用作机械零件如法兰、接头、泵叶轮、汽车及自行车零件,制作水、蒸汽、各种耐酸碱的输送管道。PP 无毒又可进行蒸汽消毒故宜作医疗器械。PP 薄膜扁丝编成的袋可代用麻袋,适宜于耐撕强度大的各种重包装。PP 纤维可作多种用品,如绳缆、鱼网、地毯、滤布、防水布等。PP 与热塑性弹性体共混后可以耐环境开裂并改善其低温脆性的缺点。

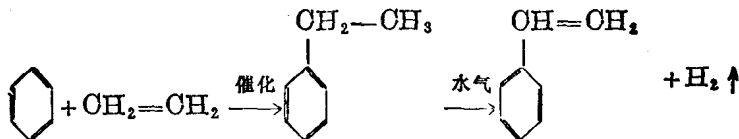
六、聚苯乙烯(PS)

(一) 概述

聚苯乙烯由苯乙烯均聚而成,分子式 $[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$, 平均分子量 20 万左右。



单体苯乙烯制法:



常温下的苯乙烯为无色透明液体,有芳香味,单体中氧化生成的醌类化合物的存在是使制品着色的原因。工业上所得之苯乙烯纯度为 99.4~99.8%(重量),内含少量的乙苯、二甲苯等杂质,通常加入少量的丁基邻苯二酚作为阻聚剂以免苯乙烯在贮藏过程中自聚。苯乙烯单体有着火爆炸性,并有轻度毒性,空气中允许的苯乙烯浓度为 100ppm 以下。

PS 的识别特征:无色透明、无延展性,似玻璃状材料,制品落地或敲打时具有金属的“丁零”清脆声,易燃、离火后继续燃烧,火焰橙黄色并有浓黑烟炭束,燃烧时塑料软化、起泡,并发出特殊的苯乙烯单体味。

(二) 性能

PS的透明度高达88~92%，在阳光作用下变黄，色深的程度与聚合物中存在的杂质含量及性质有关。能自由着色，无嗅无味无毒，不致菌类生长，透湿性大于聚乙烯但吸湿性小达0.02%，使它在潮湿环境中能保持强度和尺寸。PS在长期载荷下的强度约为原来拉伸强度的 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{5}$ 。PS的热变形温度70~98℃，与配方及后处理有关，它的最高连续使用温度60~80℃，与承载的大小和时间有关。成型收缩率0.45%，PS零件经退火热处理可减少内应力、提高机械强度并降低受溶剂侵蚀所致的开裂及增加其热变形温度。热变形温度通常随退火时间延长而升高，如退火温度77℃，退火时间1000min则热变形温度达90℃而退火温度不变但缩短至150min则热变形温度降至85℃。退火温度一般比实际的热变形温度低5~6℃。PS的导热系数不随温度发生变化，因此能作为良好的冷冻绝热材料。PS在高真空和330~380℃内将剧烈热降解，放出43%的挥发份并残留下二聚、三聚、四聚及多聚物57%。PS的耐热低但有良好的电性能：很高的体积和表面电阻、介质损耗因数甚小、介电性能不受温湿度和电晕的影响。PS的耐电弧性仅次于三聚氰胺甲醛塑料和聚四氟乙烯，这是因为它在300℃以上时开始解聚，挥发出单体而防止其表面炭化故有良好的耐电弧性。PS受许多烃类、酮类、高级脂肪酸酯的侵蚀而软化，可溶于芳烃和苯乙烯中。PS是最耐辐射的聚合物之一（高达 10^6 rad）。

（三）加工

PS是容易成型加工的塑料，因为它的成型温度与分解温度相差大、熔融粘度低、尺寸稳定性好。1920年开始用注射成型加工PS，1950年普及挤出法加工PS。注射PS的料筒温度200℃左右、模具温度60~80℃、注射压力10MPa。挤出PS的螺杆长径比17~24，挤出温度150~200℃。以0.4MPa压力吹塑可得PS瓶及其它容器。PS能方便地进行机械加工（钻、锯、切），同时自身的粘接也容易——苯乙烯单体即能把它溶接起来，但PS与其它材料的粘接却比较难。PS表面容易上色、印刷和金属化处理。

PS宜作各种仪表外壳、灯罩、光学仪器零件、透明模型、电气零件、电缆室内天棚、冷冻绝热层、玩具和日用品等。

PS很重要的一个产品是泡沫塑料，目前常用的发泡方法是制成可发性的聚苯乙烯——EPS。

EPS的制法简述如下。把PS珠粒料置于耐压容器中，以丁烷、戊烷等作发泡剂，压力下让它渗入PS珠粒内成为溶胀了的有可发性的PS粒料。把这种颗粒加热到发泡剂沸点（90℃左右）便能膨胀30倍而发泡成球形泡沫颗粒，称为预发泡。当预发好的颗粒由热变冷时已成气体的发泡剂又冷凝成液体而重新溶解于PS内，使微孔内局部真空而能吸入空气，终使泡孔内的压力与外界大气压平衡，此称熟化。把熟化了的颗粒吹入模具中加热时，由于发泡剂和空气一起膨胀，为发泡造成更大的膨胀力，同时加热作用使PS互相间熔接在一起，待冷却就成为泡沫塑料。若在发泡剂中加入溴化物让它渗入PS粒内则成为有自熄性的EPS。EPS的成型方法有模压发泡和挤出发泡两种，前者加工大型厚壁制品，多用作包装缓冲防震材料和管道绝冷材料；后者多为片材，用作剪贴装饰材料 and 经二次加工成为食品包装和盛器、浅盘等。

EPS的密度低达0.03g/cm³，变形50%时的压缩强度0.15MPa，弯曲强度0.18MPa。

七、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)

(一) 概述

HIPS是高抗冲聚苯乙烯的简称,一种聚苯乙烯链接枝于橡胶分子上而使它兼有刚性和韧性的改性聚苯乙烯。近年来,HIPS发展迅速,已占PS产量中的60%,不少国家的产品已超过PS和ABS。

HIPS的生产工艺可分橡胶与PS的机械混炼和接枝聚合两种方法。机械混炼法是把橡胶和PS置于混炼机内进行机械混炼,但由于橡胶的分散不够均匀,橡胶与PS之间的相容性差,因此虽然它有一定的增韧效果但并不十分明显。接枝聚合法以橡胶为主链,PS为支链通过接枝聚合反应使两种互不溶解的聚合物连在一起,橡胶能均匀地分布于PS树脂中,能兼有PS的刚性和橡胶的韧性,所以有良好的耐冲击强度。

接枝聚合法是制取HIPS的主要方法,可分为本体悬浮法和本体法两种。

1. 本体悬浮法是二步法,把橡胶粉碎后在常温下溶解于苯乙烯单体,橡胶的用量一般为5~10%左右,橡胶溶液用 N_2 或泵送入本体聚合反应釜中,在100~120℃下进行本体聚合。本体聚合的引发剂可用0.5%过氧化二异丙苯,链转移剂用硫醇或 α -甲基苯乙烯二聚体。当聚合转化率达到25~35%时即转入悬浮聚合,悬浮聚合温度85~150℃用羟乙基纤维素或聚乙烯醇作分散剂,得到的珠状悬浮聚合物经洗涤去掉分散剂并干燥,加入各种助剂混和均匀后于160~190℃挤出造粒即为成品。二步法生产虽为间歇式操作,后处理工序多,但易于变换产品品种。

2. 本体法是一步法,粉碎后的橡胶溶于苯乙烯中,经一组串联聚合反应器进行本体聚合,各聚合反应器中的聚合条件各不相同,最终达到80~85%的转化率即告完成反应,可直接进行造粒,未反应的单体经脱挥器后冷凝,纯化后可再用。本体法工艺简单且是连续聚合法但温度和粘度高,因此对设备及物料的输送技术要求高。

(二) 性能

HIPS的性能与组成中橡胶含量有明显关系。

1. 冲击强度

HIPS冲击强度的提高主要依靠大粒径橡胶诱发裂纹和终止裂纹的效应,为此与橡胶含量及粒径大小很有关系。例如它的冲击强度与橡胶含量成正比,但当含量大于8%时冲击强度增加不多,而拉伸强度和耐热性反而下降,故橡胶容量以6~7%为宜。最佳的橡胶平均粒径为1.3 μm 左右,此外橡胶的玻璃化温度(T_g)对冲击强度也有影响,随 T_g 下降冲击强度升高。若用顺丁橡胶改性时,因其 T_g 低达-100℃而使HIPS有良好的低温冲击强度。一般HIPS的缺口冲击强度20kg·cm/cm²,无缺口冲击强度达115kg·cm/cm²,制品上可直接使用自攻螺纹而毋需使用金属嵌件。

2. 热老化性

HIPS在85℃下的热老化性与气氛很有关系,发现在 N_2 下的老化很大程度上属于物理老化过程,有较高的模量和强度,但拉伸的延性和疲劳寿命下降,同时橡胶相的 T_g 不变。但若在空气下老化时则存在化学和物理老化两种,经150h或更长时间老化时,橡胶相的 T_g 升高,拉伸强度及延性、疲劳寿命下降,这种影响是氧化作用和脆化的结果。