

高分子产品的理论 应用与开发

林 涵

大象出版社

高分子产品的理论 应用与开发

林 涵

大象出版社

高分子产品的理论
应用与开发

林 涵

责任编辑 李 晶

大象出版社 出版发行

(郑州市农业路 73 号 邮码 450002)

郑州市邙山书刊商标装璜厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 17 印张 421 千字

1997 年 2 月第 1 版 1997 年 2 月第 1 次印刷

印数 1—1 100 册

ISBN 7-5347-1988-7/O·25

定 价 20.00 元

如发现印、装质量问题,影响阅读,请与印刷厂联系调换。

内 容 提 要

《高分子产品的理论、应用与开发》从技术、经济两个方面阐述高分子科学的发展与现状,介绍以塑料、橡胶、涂料等高分子材料作为原材料的产品的理论基础、性能、应用及开发现状。全书分上、中、下三编,共十章。上编含四章,主要阐述高分子科学及其各分支学科(高分子化学、高分子物理、高分子工程)的发展与现状,基础性研究与应用性研究的辩证关系;论述高分子科学对于高分子材料研制、生产与开发的意义。中编含四章,先后阐述高分子产品的结构理论、老化理论、加工理论;介绍与人民生活密切相关的塑料、橡胶、涂料三大类高分子产品中的重要品种的聚合、加工、性能、应用及开发现状。基本涵盖当代建筑装饰材料、服饰制品、家庭日用器具、轻化工制品等方面的新型原材料及产品。下编含最后两章,论述新产品的特点,新产品开发的基本思路、模式,新产品开发的战略策略,新产品开发的技术经济评价等;阐述塑料、橡胶、涂料三大类产品的开发趋势与动向,展望高分子产品的美好发展前景,为我国高分子新产品参与国际竞争,抢占国内外市场献计献策。

作者在本书中,对于高分子科学的发展与高分子产品的开发的关系进行了系统分析,对于基础研究、应用研究、开发研究之间的关系作了全面介绍,作者参考了国内外有关著述与文献,调查了国内有关科研机构与生产厂家,使本书体系完整合理,概念科学明确,内容翔实可靠。本书对于技术经济类专业的教学、科研,质量管理及商品检测等部门的工作者及大学生、研究生具有一定的参考价值,对于向领导干部普及现代科学知识,指导高分子新产品的研究开发也有积极作用。本书还可用作大专院校商品学、轻化工、贸易经济、工企管理、质量检测、市场营销等专业的研究生、本科生教材。

前言

党和国家领导人邀请科学家到中南海,请其介绍包括材料科学在内的科学技术革命新进展。

美国《时代》周刊撰文论述“改变未来的十大技术”,指出,“如果不是由于发明了造物主从来没有想到的材料的话,那么很大部分现代技术将不复存在。”

中国科协主席和中国工程院院长朱光亚接受记者采访时说,材料是现代文明三大支柱之一,材料在科技发展中的先导与基础性作用已经受到世人的日益重视。

一部人类社会发展史表明:材料是人类赖以生存和发展、征服自然和改造自然的物质基础,又是人类社会发展的先导和社会进步的里程碑。随着材料科学的飞跃,人类已经经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代;20世纪中叶以来,人类又进入了“材料革命”的新时代,人们将这个新时代称之为“高分子时代”、“半导体时代”、“先进陶瓷时代”、“复合材料时代”。每一种重要的新材料的发现、发明和应用,都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平。纵观材料科学沿革的轨迹,我们可以最深切地感受到邓小平同志的论断“科学技术是生产力,而且是第一生产力”是多么正确英明,多么高瞻远瞩!

笔者奉献给读者的这本书《高分子产品的理论、应用与开发》,便是系统介绍高分子科学和高分子材料的一部著作。

本书将向读者展示,高分子科学的诞生和作为一门独立学科的不断成长,怎样推动了高分子材料工业及高分子产品的蓬勃发展,促进了高科技产业和新兴工业的普遍兴起,推动了人类社会迈向现代文明的步伐,加快了人们生活方式日新月异的变化。本书还将以大量丰富的事例告诉读者,时至今日,衣食住行,何处不依赖于高分子材料?环顾四周,何处不充斥着高分子产品?因此举国上下都应重视高分子科学的研究与普及,发展高分子材料科学应放在国民经济的突出重要位置。

本书重点探讨高分子科学对高分子材料工业亦即对高分子产品发展的先决作用,研究高分子产品对于高分子科学各领域的依附作用以及促进作用,介绍高分子产品的应用与开发。传统高分子工业的三大支柱产业是塑料、橡胶、合成纤维,但从与人民群众生活直接相关的吃、穿、用三个角度切入,合成高分子产品主要与穿和用相联系,其中,合成纤维属于穿类产品,塑料与橡胶属于用类产品。基于合成纤维类产品在纺织品类书籍中有大量介绍,并考虑到涂料类产品在当前城乡基建和居室装修中所起作用日见重要,为节省篇幅和满足市场急需,本书仅以高分子类日用工业品中的塑料类、橡胶类、涂料类产品为重点,求索高分子科学同高分子产品之间的关系,在产品类别中以原材料产品为主,阐述高分子产品的理论、应用与开发,在天然产品与合成产品中,则以介绍合成产品为主。

本书还将以社会主义市场经济目标模式为指导,为读者提供产品开发与评估的一般知识,并结合塑料类、橡胶类、涂料类产品,提供具体的新产品开发与市场占有的战略、战术与方法。

关于高分子科学和高分子材料工业的著作与教材已经出版不少。关于塑料、橡胶、涂料的分类性著述在我国问世也不在少数。而从高分子科学的学术领域出发,系统介绍这三大类产品

的理论知识,并集基础知识与应用开发于一身的专门性著作,本书则是第一次尝试。作者决定这样做,一则是这三大类产品在当前高分子材料科学与高分子材料工业中占有特别重要的地位,二则不少高等院校的相关专业急需这种既有基础理论又有多门类产品应用知识的专业教材。

本书供高分子材料工业相关的科研、企业、行政管理部門的科研人员、技术干部、生产开发人员和行管人员使用,供材料类、商品类、商检类、经贸类、管理类、家政类等专业的高等院校大学生、研究生及教员作教材或专业参考书。

本书对于在有较高专业训练的干部中间普及现代科学技术知识,提高我国经济管理水平也有一定价值。

本书撰著过程中得到了中国人民大学商品学系资料室和有关教研室的教授、大象出版社(原河南教育出版社)及责任编辑李晶先生的热情帮助,得到中宣部出版局局长高明光先生的大力支持,在此表示由衷的感谢。

前已提及,作者在本书中从高分子科学三大分支学科领域出发,对塑料、橡胶、涂料三大类产品进行多门类的理论阐释与应用开发论述,这在国内尚属首次,加之作者由于学识浅陋与写作时间紧迫,当中难免有不妥之处,敬请读者和专家给予批评指正。

作 者

1995年10月于北京塔院迎春園

目 录

前言	(1)
上编	
第一章 高分子科学与高分子材料	(1)
第一节 高分子科学:高分子材料之母	(1)
第二节 高分子材料的历史发展	(4)
第二章 高分子化学的研究促进了高分子材料的开发	(21)
第一节 聚合反应与聚合方法	(21)
第二节 功能高分子	(26)
第三节 天然高分子	(36)
第三章 高分子物理的研究驱动了高分子材料的发展	(42)
第一节 结构与性能	(42)
第二节 液晶高分子	(49)
第四章 高分子工程的研究完善了高分子材料的生产	(56)
第一节 聚合工程	(56)
第二节 聚合物的加工成型工程	(62)
中编	
第五章 高分子产品的理论基础	(68)
第一节 结构理论	(68)
第二节 老化理论	(73)
第三节 加工理论	(78)
第六章 塑料与合成树脂类产品	(91)
第一节 聚乙烯塑料(PE)	(91)
第二节 聚氯乙烯塑料(PVC)	(96)
第三节 聚苯乙烯塑料(PS)	(101)
第四节 酚醛树脂及塑料(PF)	(108)
第五节 氨基树脂	(113)
第六节 聚酰胺塑料(PA)	(115)
第七节 聚碳酸酯塑料(PC)	(124)
第八节 丙烯酸塑料	(129)
第七章 橡胶类产品	(132)
第一节 丁苯橡胶(SBR)	(132)
第二节 聚丁二烯橡胶(BR)	(140)
第三节 乙丙橡胶(EPR)	(147)
第四节 异戊橡胶(IR)	(152)
第五节 天然橡胶(NR)	(154)

第八章 涂料类产品	(163)
第一节 涂料的组成、分类及命名	(163)
第二节 丙烯酸漆类.....	(167)
第三节 烯树脂漆类.....	(177)
第四节 醇酸漆类.....	(185)
第五节 聚酯漆类.....	(195)
第六节 粉末涂料.....	(200)
第七节 水溶性漆.....	(209)
第八节 乳胶漆.....	(217)
第九节 多彩涂料.....	(224)
下编	
第九章 新产品开发	(230)
第一节 新产品开发概述.....	(230)
第二节 新产品开发的战略与策略.....	(233)
第三节 新产品开发的技术经济评价.....	(238)
第十章 高分子产品开发	(244)
第一节 塑料类产品的开发动向.....	(244)
第二节 橡胶类产品的开发动向.....	(251)
第三节 涂料类产品的开发动向.....	(255)
第四节 前景看好的新型高分子产品.....	(260)
参考书目	(263)

上 编

第一章 高分子科学与高分子材料

第一节 高分子科学：高分子材料之母

一、高分子材料——材料科学的伟大革命

当今世界正处在一个以微电子、信息、生物工程、航天、新能源、新材料等高新技术群为主体的新技术革命的浪潮中，这个革命迅速地渗透到社会经济的各个领域，扩散到人民生活的各个方面。现代高技术发展的基础之一，就是新材料的发展，而高分子材料又是新材料中发展最快、应用最广、前景最美的一种材料。

材料是人类用以制作有用物件的物质。也可以说，材料是经过工业加工的原料，而原料又是指经过人类劳动的劳动对象。材料也常被称作原材料，如钢铁、水泥、合成树脂、橡胶胶料等。

新材料是指最近应用或正在发展之中的具有特殊功能和效用的材料。

高分子材料是原材料的一种，它也是经过工业加工的人类劳动的对象，构成高分子材料的化合物的结构特点是分子量达到几千、几万、几十万、甚至几百万，并且是许多结构相同的重复链节以共价键结合而成的长链化合物，一般又是指含碳、氢元素的有机化合物。高分子材料包括天然高分子材料，如棉、麻、丝、毛等，其由天然高分子原料经加工而成；也包括合成高分子材料，如聚氯乙烯树脂、顺丁橡胶、丙烯酸涂料等，这是由一种（或几种）小分子化合物通过化学聚合反应而形成的特征分子构成的，这种特征分子是由一种（或几种）原子（或原子团）的重复单元连接而成。合成高分子材料常称作聚合物材料。

合成高分子材料（本书凡不特指天然高分子材料时，均为合成高分子材料）是新材料家族中的重要成员，它具有传统材料无法比拟的优异性能和特殊功能。它密度低、强度高、有弹性和可塑性，难以结晶、易于加工，有耐磨性、绝缘性、耐腐蚀性、抗射线性能等。其不但能代替金属材料、非金属材料制作各种机械零部件与日常生活用品，它的某些种类还能作为在高温环境使用的材料或作为承受极大负荷、有极高强度的结构材料，而其中的一些特殊品种，甚至具有光、电、磁、生理等特殊功能，在光导纤维、大规模集成电路芯片、塑料磁体、人体器官等方面大有用武之地。

材料科学是研究材料的内部结构、各种性能及其应用的一门学科。常见的材料有金属、无机非金属、高分子材料等，相应地就有金属材料学、非金属材料学、高分子材料学等各部门材料科学。不同的材料具有各种不同的性能。材料的类型和性能取决于它们的内部结构，而材料的内部结构（电子结构、晶体结构、组织结构等）则随其化学成分和外界因素（所受载荷、温度、介质、电磁场、辐照等）的改变而变化。因此研究材料内部结构、化学成分、性能、外界环境因素这四者之间的相互关系是材料科学的主要任务之一。

材料工程又是材料科学的重要组成部分,一方面,通过制备、加工和处理(热处理、化学处理、机械处理等)可以改变材料的组织、结构,另一方面,制备、加工和处理技术又要在材料化学、材料物理学这些材料科学门类的原理指导下实施和发展。任何材料的改性和发展都是在材料科学研究成果的基础上取得的。

材料是人类赖以生存和发展、征服自然和改造自然的物质基础,材料又是人类社会发展的先导,是人类社会进步的里程碑。纵观人类运用材料的历史,可以看到,每一种重要材料的发现和运用,都把人类利用和改造自然的能力提高到一个新的高度。每一次材料科学的重大飞跃,无一例外地引发新的生产技术革命,造成人们生活的巨大变化,为人类社会的发展插上强有力的翅膀,使人类文明步入新的境界。

60 万年前~7、8 千年前,称为石器时代,原始人以石器为主要工具;公元前 5000 年,人类进入了青铜器时代,这时人类在寻找石器的过程中,发现了矿石,并在烧制陶器生产中发展了冶铜术,创造了冶金技术;公元前 1200 年左右,人类进入了历史上闻名的铁器时代,初期使用铸铁,稍后炼钢工业迅速发展,成为 18 世纪产业革命的重要内涵和物质基础。人类社会迈入 20 世纪后,科学技术迅猛发展,新材料研究和开发日新月异,人们将当今时代称之为“高分子时代”、“半导体时代”、“先进陶瓷时代”和“复合材料时代”等等。

风急浪涌的新技术革命席卷全球,人类进入了“材料革命”的崭新时期,新材料层出不穷,令人目不暇接,高分子科学的研究不断开辟新领域,高分子材料的发展尤其令人瞩目,成为新材料园地中的一朵奇葩。本书拟就高分子科学和高分子材料作为研究视野,探讨高分子产品的理论、应用与开发,以展示近百年来新材料的研究成果与材料科学的发展轨迹,为我国高分子产品的创新与繁荣提供一些依据、方法、思路和经验。

从 1907 年酚醛树脂进入工业化生产至今,高分子材料仅有近 90 年的历史,但其发展速度却已远远超过其它传统材料。特别是到了 80 年代,发达国家的钢铁生产已经衰退,而塑料等高分子材料仍以高速度发展。在 1955~1983 的 39 年里,美国钢的年产量增长率为 -0.8%,塑料达 9.2%;联邦德国钢的年产量增长率为 2.2%,塑料达 10.4%;日本钢的年产量增长率为 9%,塑料达 16.8%;苏联钢的年产量增长率为 9.6%,塑料达 12.5%。若将生产量自重量折算成体积,塑料的产量已超过钢铁。目前,高分子材料已在许多领域得到了广泛应用:合成高分子材料可以取代金属、木材、天然橡胶、棉、麻、丝、毛等传统材料,进入人类生活的各个层面;塑料在机电、仪表、电子电器、汽车、建筑、化工、医疗和轻工等行业中正大量地代替金属;合成纤维在民用纤维用量中占据 50% 左右,在工业用纤维中几乎取代了全部天然纤维;合成橡胶的产量也已远远超过天然橡胶,美国天然橡胶的消耗量仅占总用胶量的 1/4,世界天然橡胶消耗量也只占总用胶量的 1/3。在高技术领域,高分子材料也占有重要地位,美国 NASA 在费城召开的一次会议中曾谈到,新材料的主要内容包括聚合物、复合材料、磁性材料、半导体材料、光学纤维和陶瓷。在这些材料中,聚合物赫然首当其冲,即使其它各类,除半导体材料、陶瓷材料外,均涉及高分子材料,可见高分子材料不仅是目前国民经济的支柱之一,并且还是未来国际竞争的重要方面。今天,高分子材料的品种和产量是直接衡量一个国家的科学技术、经济实力 and 人民生活水平的重要标志之一,全力研究和开发高分子材料,是每个国家进行新技术革命、参与国际竞争的物质基础和必要前提。

二、高分子科学孕育了高分子材料

高分子科学是研究高分子化合物的合成、改性,高分子及其聚集态的结构、性能,聚合物的成型加工等内容的一门综合性学科。它由高分子化学、高分子物理学、高分子工程学三个分支

学科领域所组成,其主要研究目标是为人类获取高分子新材料提供理论依据和制备工艺。高分子科学具有广阔的开发新材料的背景,20世纪20年代首先由有机化学派生出高分子化学,当时恰好处在世界经济飞跃发展的氛围中,对新材料的需求日益迫切,因此高分子化学进而又融合了物理化学、物理学、数学、工程学、医学等有关学科的内容,逐渐形成了高分子科学这门独立的综合性学科。当今的高分子科学已经形成高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支领域相互交融、相互促进的整体学科。组成初期高分子学科的“高分子化学”、“高分子物理”、“高分子工程”三个孤立领域的概念已成为历史,现在各分支学科的发展,除了必须遵循自身的学科发展规律外,还需注意彼此间的联系与借鉴。“高分子化学”的研究,必须了解高分子物理的有关理论以指导分子设计、合成路线的选择,需要从高分子工程的研究中发现新课题;“高分子物理”的研究,需要了解聚合物的合成过程,以便从根本上把握聚合物各种结构现象的形成机理,同时也需通过洞悉高分子工程研究中的各种“动态问题”来拓深高分子物理的研究领域;“高分子工程”的研究,更需了解聚合物的合成过程、聚合物可能参与的化学反应、聚合物聚集态形成的规律,以此为据来发展新理论、新方法。

高分子科学的范围极其广泛,它的三大领域各自都包含着丰富的内容。

高分子化学是高分子科学的反应理论基础。高分子化学领域是研究高分子化合物的分子设计、合成及改性的,它担负着为高分子科学研究提供新化合物、为国民经济提供新材料的合成方法的任务。高分子化学的研究内容包括:聚合反应与聚合方法、功能高分子与特殊性能高分子、天然高分子及其它高分子化学反应等方面。

高分子物理是高分子科学的结构理论基础,它指导着高分子化合物的分子设计和高聚物作为材料的合理使用。高分子物理领域的研究内容包括:各种高分子结构及其聚集态结构,高分子及其聚集态的性能、表征方法,结构与性能、结构与外场力影响之间的相互关系。其中,晶态与非晶态的结构、性能及结晶理论,液晶性高分子的结构及形成机理,多组分和多相高分子体系的结构和性能等则是高分子物理研究的核心内容。在材料的性能研究方面,不仅包含力学性能、介电性能,还扩展到导电性、压电性、光电性等电活性,以及透过性能与记忆性能等方面。

高分子工程是高分子科学和高分子工业之间的衔接点。高分子工程领域的研究涉及聚合反应工程,高分子成型工艺,聚合物作为塑料、纤维、橡胶、薄膜、涂料等材料使用时的加工成型过程中的物理、化学变化,高分子成型理论和成型方法等内容。通常可将高分子工程领域的研究内容分为两方面:一是聚合工程方面,另一是聚合物加工成型工程方面。其中的重点是:工程规模的聚合反应动力学研究,聚合过程的传质及控制问题研究,新聚合方法与新聚合工艺研究,高分子成型过程的物理、化学变化研究,高分子成型的新理论、新方法、新工艺研究,高分子化合物的结构、流变行为和成型特点的关系研究等。

任何科研活动都可以划分为基础研究、应用研究、开发研究三大类。

基础研究,是旨在对自然界的现象的基本方面获得比较完整的知识和了解,揭示观察到的现象和事实的基本原理,分析事物的性质、结构和关系。其研究成果是提出和检验假说、理论、规律。

应用研究,是旨在获得为解决某种需要而必须具有的知识,以及为了获得新知识而进行的独立的创造性研究,以便确定某项基础研究成果可能的用途。其研究成果是提出新的改进方法、路线、技术、方案等,是在实验室小试范围内得出样品、流程、原理性样机等。

开发研究,是旨在系统地应用科学研究所获得的知识 and 原理,以期得到有用的材料、器件、系统或方法(包括设计、原型和工艺),是把通过研究所获得的知识转变成可以实施的计划。其

研究成果是获得或改进在生产或生活中实际可用的产品、工艺、流程、设计、方案等,并且这些成果要经过必要的中间试验的验证。它的研究成果一般都可以直接移交生产,具有实用价值。

高分子科学是人们在长期实践中认识、研究和把握高分子材料的规律,然后再反馈到生产这一过程的科学总结。它属于基础研究和应用研究范畴。高分子科学为提高原有材料的质量、改进原有生产工艺、创造更新的高分子材料提供科学依据和途径。它使人们逐渐摆脱单纯依靠经验和反复实践的方法来研制和改进高分子材料的局面,逐步实现“材料的分子设计”。随着高分子科学研究水平的不断提高,人们对高分子材料的认识已经从宏观进入微观,从定性进入半定量或定量,从静态进入动态,从而为更合理、更有效地使用高分子材料和发展高分子新材料提供了根据,为逐步实现按预定性能设计和制备全新的高分子材料创造了条件。

高分子化学和高分子物理学领域的研究归属于基础研究,它们揭示了聚合反应——分子或聚集态结构——材料性能——环境因素影响之间的本质关系,提出了反应机理、结构理论等一系列基本原理和基本规律。

高分子工程学领域的研究归属于应用研究,它着重解决聚合工程以及加工成型工程方面的工艺问题与理论问题。它的研究成果对于促进高分子成型、聚合工程等工业技术水平的提高具有更直接的作用。

研制高分子新材料以及对现有高分子材料进行改性应归属于开发研究,这种研究活动建立在高分子科学研究成果的基础上,其结果是获取有用材料、先进工艺等具体的实用成果。

高分子科学的研究成果孕育和保证了高分子材料的开发,各种新型高分子材料的研制和开发,又反过来推动和促进了高分子科学的深化,使其发展到更高的水平。这就是高分子科学与高分子材料的辩证统一关系。

第二节 高分子材料的历史发展

一、人类进入了高分子时代

(一)合成高分子材料的诞生

人类在和自然界斗争的漫长岁月里,通过生产实践和科学实验,不断地从自然界获得越来越多的生产资料和生活资料。最初,人们从自然界直接索取石头、棉、麻、毛、丝、木材等资料,以后,经过焙烧、冶炼、提取加工等手段,用自然界的资源制造出钢铁、水泥等资料。随着社会文明的进步,人类对物质需求的增加,大自然直接提供的天然材料越来越不能满足人们的要求,于是,人们先是寻求对天然材料的化学改性,接着便是人工合成材料的诞生。合成高分子材料就在这种背景下出现和发展起来。人类也因此从铁器时代迈入了高分子时代。

1909年,生产第一个合成聚合物——酚醛树脂和电木(热固性塑料)的小型工厂建立,开始了合成高分子材料的工业发展时期,20年代,醇酸树脂和脲醛树脂也相继投产。1927年左右,聚氯乙烯(热塑性塑料)的生产实现了商品化。不过,在分子科学体系建立以前,合成高分子材料仅凭经验生产,很少有理论指导。

在分子材料工业的萌发及分子产品的商品化过程中,分子科学逐步形成。本世纪20年代,首先从有机化学中派生出分子化学,进而,分子化学又融合了物理化学、物理学、数学、工程学、医学等学科领域的内容。1930年,在德国物理和胶体化学年会上,化学家斯陶丁格(H. Staudinger)提出的“链式大分子”概念被正式确立,1932年,斯陶丁格又发表了第一部关于分子有机化合物的总结性论著,由此分子科学作为一门独立的综合性学科自立于自

然科学之林。此后,高分子材料加速发展,高分子科学体系日趋完善。

从1931~1957年先后研制成功氯丁、丁苯、丁腈、丁基等合成橡胶,尼龙-66、聚丙烯腈、维尼纶、聚酯、丙纶等合成纤维,聚苯乙烯、低密度聚乙烯、聚四氟乙烯、高密度聚乙烯等塑料。60年代以后,在聚烯烃、合成橡胶、工程塑料、耐热高分子等方面有很大发展。70年代起,不仅继续研究开发以改进力学特性为中心的高分子材料,而且还大力开展了具有特殊功能的高分子材料的研制,并在光敏性高分子,高分子半导体、导体、光导体,高分子试剂和催化剂方面取得了一定进展。1957年以后的二十几年间,开发的主要高分子材料有:聚碳酸酯、氯化聚醚、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶、聚酰亚胺、聚砜、聚苯硫醚、乙烯/四氟乙烯共聚物、乙烯/三氟氯乙烯共聚物、芳香族聚酰胺等。80年代以来,先进材料、电子信息技术和生物技术正在逐渐构成高技术发展的三大领域,一场与之相适应的“新材料革命”蓬勃开展起来。

环视一下周围空间,到处都充斥着高分子材料,它几乎成为所有领域技术进步的标志。无论是工农业生产、国防建设、科学研究、医疗卫生,还是人类的衣、食、住、行等方面,高分子材料都发挥着极大作用。

现代工业离不开高分子材料,塑料轴承、塑料齿轮普遍用于机械工业;各种绝缘零部件广泛用于电子、电气工业;化学工业中普遍采用塑料管道和用塑料作贮槽的衬里;建筑业中的内外墙涂料、排水排污管道、隔音隔热材料及门窗等正越来越多地采用高分子材料,塑料房屋也早已诞生;交通运输部门用高分子材料制造橡胶轮胎、作车厢和机舱的装饰等,除发动机外的全塑轿车、全塑汽艇、全塑小型客机等均已出现。

在农业上,高分子材料已被用来制造农机具、农药及化肥的包装用品等,还广泛应用于农用薄膜,在薄膜育秧、搭建塑料暖棚等方面已展示出显著效果。

在国防现代化和科学技术现代化方面,高分子材料用于制造卫星、火箭、导弹、超音速飞机、原子能设备、大规模集成电路、电子计算机、光通信设备以及轻型军事装备等所需要的各种零部件。

医疗卫生行业,用高分子材料制造医疗器具及长效缓释药物,还可用于制造骨骼、牙齿、血管、心脏瓣膜等人造器官。

日常生活中接触的合成纤维衣料、人造羊毛,人造蛋白质、食品保鲜膜,塑料盆、罐,电视机、空调机、音箱等家用电器的外壳及零部件,室内外装饰涂料、窗纱、壁纸、天棚、地板,家具、灯具、卫生洁具、上下水道,火车及汽车上的厢体壁板、座椅等高分子制品则比比皆是。

(二)从人造材料到合成材料

纵观天然高分子材料的改性和合成高分子材料的诞生、发展过程,通常将其划分为两大阶段:改性阶段与合成阶段。在合成阶段中,自50年代至今为高分子快速发展时期,它又常被人们分为四个时期,即1950~1960年:新型塑料与合成纤维的发明和工业化时期;1960~1970年:高分子结构和性能的深入研究时期;1970~1980年:工程塑料、高分子合金、功能高分子材料的工业化和应用时期;1980年以后:分子设计、高性能高功能的高分子合成时期。

1. 改性阶段

19世纪后半期为改性阶段。该阶段主要是用化学方法将天然树脂及天然高分子物质改性,其得到的材料常被叫做人造材料或再生材料。

(1)天然纤维素的改性

1832年,勃莱孔诺(H. Braconnot)采用浓硝酸处理纤维,1845年,申拜恩(C. F. Schonbein)等人将短纤维或纸浆等天然纤维素用硝酸—硫酸的混合酸进行硝化处理,得到了

三硝酸纤维及二硝酸纤维,三硝酸纤维在第二次世界大战期间一直被用来制作无烟炸药(即火药棉),二硝酸纤维曾被用于替代虫胶作模塑制品。1872年,海得(J. W. Hyatt)又在二硝酸纤维中添加樟脑(后被称作增塑剂)而得到了被称作“赛璐珞”(Celluloid)的硝化纤维素塑料,该塑料柔韧、容易加工成型。1884年伊斯曼(A. Eastman)就用“赛璐珞”制作照相底片及电影胶片等。1920~1923年间,美国已将硝化纤维用于汽车车身的喷漆工艺中。现在制造乒乓球的原料也是这种硝化纤维素塑料。

1855年,安地玛(A. Andemars)试将桑枝为原料制得的硝化纤维用乙醚乙醇混合溶剂进行纺丝,1884年,在英国博览会上展出了斯温(J. W. Swan)制得的脱硝硝化纤维,这种硝化纤维后来曾用于制作煤油汽灯的灯泡网罩。1885年,法国夏东奈(H. de Chardonnet)把从棉花纤维制成的硝化纤维再用 NH_4HS 脱硝得到了安全的人造丝,1889年在巴黎博览会展出这种产品,同年建成最早的人造丝工厂。1892年,英国人克罗斯(C. F. Cross)与贝汶(E. Bevan)把墨尔塞(J. Mercer)在1844年所发明的、用 NaOH 处理棉纤维所得到的丝光纤维,先用 CS_2 溶解,然后进行纺丝,再脱硫,便得到粘胶纤维,其性能比脱硝的硝化纤维人造丝更好。1900年英国建成了年产1000吨的这类人造丝工厂,后来发现所需原料可用木浆代替,因此发展较快,至1920年,年产量达到1500吨,直到现在,轮胎帘子线、玻璃纸或人造棉粘胶纤维还都在应用这种材料。

1857年,德国许维茨(E. Schweitzer)发现可用硫酸铜氨水溶液溶解纤维素,然后纺丝,再用稀酸处理,得到再生纤维,这种纤维叫做铜氨纤维,德国从1902年开始将其工业化,但到1919年也只有小规模生产,到1950年,其产量也未超过15000吨,而此时,粘胶纤维的产量已经达到了200万吨。

1865年,雪村贝格(P. Schutzenberger)将醋酸酐与纤维素在封管中加热到 180°C ,初步得到了一种纤维(即醋酸纤维),1879年法兰奇蒙(A. P. N. Franchimont)发现借助硫酸脱水,可以不必封管,1894年克罗斯与贝汶用 ZnCl_2 代替硫酸,1903年迈尔斯(G. W. Miles)发现不溶解于丙酮的这种醋酸纤维,经用无机酸进行部分水解后,可得到能溶解于丙酮的醋酸纤维。于是在1914年先在瑞士生产这种醋酸纤维,用于涂布飞机机翼,以后英国、美国也纷纷建厂生产。1907年,德国将迈尔斯的醋酸纤维与硝化纤维掺合,开始生产名为赛立特(Cellit)的塑料,但性能不佳,1927年发现了加入邻苯二甲酸酯及三苯基磷酸酯类的增塑剂,可使这类塑料的性能得到改善,于是开始大批量生产,用于制作防燃的照相底片及电影胶片等。1945年时,醋酸纤维塑料的产量曾是乙烯类塑料的2倍,1960年以后,聚苯乙烯塑料后来居上,开始超过并逐步取代了醋酸纤维塑料。

(2)天然橡胶的改性

天然胶乳炼制成固体生胶以后,首要问题是要使其溶解,1763年黑立桑(L. A. P. Herissant)及马凯尔(P. J. Macquer)都发现用松节油及乙醚可溶解橡胶,1823年马辛托希(C. Macintosh)又改用便宜的石脑油作溶剂,但制成品遇热发粘、遇冷变脆的问题没有解决。1832年德国人吕德斯杜夫(F. Ludersdorff)将橡胶与松节油及3%硫黄共煮,得到的产品粘度减小,1838年美国古德意(C. N. Goodyear)进一步用松节油、硫黄、白铅(碳酸铅)在较高温度及较长时间的加热(即硫化)下,得到了不粘而有弹性的制品,这种制品有实用价值,以后,橡胶生产迅速发展,到1850年,总销量达800吨左右。因此说,橡胶硫化对于橡胶工业的兴起与发展十分关键,并且这是最早将线形天然高分子用交联剂使之形成网络结构,从而获得不粘、不脆、具有弹性与韧性的材料的重要工艺。确切地说,硫化工艺的建立应从1832年试用松节油与硫

黄共煮开始,然后在大约 10 年时间里,经过众多学者不断地改进才获得成功。

2. 合成阶段

从 20 世纪初到现在为合成阶段。该阶段的特征是合成高分子物质即合成树脂出现,并在此基础上发展了现代塑料工业、合成纤维工业、合成橡胶工业及涂料工业等等合成高分子工业。由于塑料的诞生最早,酚醛塑料与合成树脂几乎同时产生,因此人们常习惯于将合成树脂与塑料混称。合成阶段的发展简况如下:

1872 年,拜尔(A. Bayer)曾提到,苯酚与甲醛在酸存在下,能形成树脂状物质。1891 年,克来贝格(W. Kleeberg)用浓盐酸处理这种树脂状物质,得到了既难溶又不熔的多孔性物质。1907 年,美国人贝克兰(L. Beakeland)深入研究了苯酚与甲醛的反应,得到了两类不同的树脂,一类是可溶可熔的树脂,叫做虫胶代用品;另一类是不溶不熔的树脂。他在后一类树脂的第三反应阶段(C 阶段)加入木粉填料得到了有实用价值的树脂。1907~1909 年间,这类树脂进行了少量生产,1909 年建立了小型工厂正式投入工业化,这就是酚醛树脂。这种酚醛树脂中已加入了填料、固化剂,并解决了热压工艺。1912 年,在美国纽约展出了第一个合成橡胶轮胎,第一次世界大战期间,德国正式生产了甲基橡胶。1926 年还诞生了醇酸树脂,1927 年聚氯乙烯商品化,1929 年出现了脲醛树脂。

进入 30 年代以后,聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)等的生产速度空前加快,接着是用缩聚反应得到了聚酰胺,于 1935 年试制成功了尼龙-66,并于 1938 年实现了工业化生产,以后人们对工程塑料又发生了很大兴趣。合成橡胶方面的成果是:1931~1932 年实现了氯丁橡胶的工业化,以后又陆续生产了丁苯橡胶和丁腈橡胶。此外,1939 年,得到了三聚氰胺-甲醛树脂与聚偏氯乙烯。

40 年代的主要成果是:高压聚乙烯实现了工业化,并出现了 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂、有机硅树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚四氟乙烯、丁基橡胶等新品种。

50 年代是高分子工业的一个新阶段,从原料说,采用了来自石油的丰富而便宜的烯烃;从新开发的高分子材料说,大多具有耐热、耐化学腐蚀且又易加工成型的良好性能;从合成反应说,采用的是既能控制链节构型又能控制构象的定向聚合反应,而且还是能控制分子量的负离子反应;从所用的催化剂说,齐格勒-纳塔型催化剂唱主角,Ti-Al 定向催化体系建立。这一时期最显著的特征是:塑料产量先超过了铝,随后又超过了铜和锌,以 2 倍于钢铁生产的增产速度(即每年增加 12~15%)逐步代替着金属、木材与水泥等结构材料,此外,合成纤维与合成橡胶等新品种也陆续出现。这一时期,拥有聚碳酸酯、聚甲醛、氯化聚酯、聚乙烯醇缩醛纤维、聚酯纤维、顺丁橡胶、异戊橡胶等新型材料。

随着对于高分子结构与性能的深入研究,到了 60 年代,耐高温高分子材料的研究开发出现了高潮,著名的新品种是:聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺,此外,还有乙丙橡胶等。

高分子工业在 70 年代的特点是:向大型工业化发展,出现了聚烯烃的高效催化剂(即第二代催化剂),使低压聚乙烯与聚丙烯的产量接近高压聚乙烯。这一时期,工程塑料的研究得到加强,又开始了高分子合金、复合材料、功能高分子等的研究工作。比较重要的品种有乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、芳香族聚酰胺等,还发展了用高强度碳纤维增强的高分子复合材料,离子交换树脂发展成为离子交换膜与反渗透膜,光敏树脂、变色光敏塑料等也开始出现。

80 年代以后,比较成熟的塑料品种约有 40 多种,并通过化学、物理方法(如共聚、共混、填充、增强等)进行改性,致使现在世界各国的塑料品种多得难以统计;分子设计用于新材料的开

发之中,新颖的耐高温塑料、功能性塑料、仿生合成树脂等在不断地研究试制成功。

二、合成树脂和塑料的发展

(一)我国发展历程

我国塑料的起源地在上海,最早生产时间是 30 年代,最先生产的合成树脂品种是赛璐珞(即硝酸纤维素塑料)和酚醛树脂(也称电木粉)。至解放前夕,我国合成树脂总产量仅 200 多吨。

新中国诞生后,我国的合成树脂及塑料工业的发展速度较快。1952 年,全国合成树脂生产能力为 5000 吨,产量为 2000 多吨。1957 年,全国合成树脂的生产能力为 3.2 万吨,产量为 1.3 万吨,都比 1952 年提高了 5 倍以上。60 年代以后,我国重点发展聚氯乙烯树脂工业,PVC 的产量,1960 年为 1.3 万吨,1970 年达 12.84 万吨,10 年内增长了近 9 倍,1980 年产量达到 37.78 万吨,较 1970 年又增长了 2 倍,1983 年为 48.19 万吨,占全国合成树脂总产量的 43%,其发展速度和产量居于各种合成树脂的首位。聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃的生产也有很大发展,自己设计的和引进的设备竞相上马,1983 年,全国合成树脂的总产量达到了 112.3 万吨。塑料加工业也获得长足进步。塑料制品的产量由 1978 年的 92.3 万吨增加到 1992 年的 536.8 万吨,塑料制品的花色品种增多,应用范围扩大,如氟塑料已用于军工、化工、日用器皿各个方面。现在正致力于在农用、工业及工程用、包装、建筑、医用、日用塑料等领域中开发新型塑料品种。

(二)世界合成树脂和塑料现状

1. 主要国家、地区的树脂产量

美国、日本、台湾等主要国家或地区的近年树脂产量如表 1—1 所列。

表 1—1 主要国家、地区的树脂产量(万吨)

国家、地区	美国	日本	* 德国	** 俄罗斯	法国	意大利	英国	韩国	中国	台湾	其他	总计
1987 年	2531	1003	839	549	386	282	187	189	(180)	180	2250	8576
1988 年	2712	1102	917	585	407	292	191	233	(200)	251	2500	9390
1989 年	2655	1191	908	(615)	426	301	203	251	(220)	251	2602	9623
1990 年	2811	1263	1047	550	430	306	225	294	(230)	275	2508	9939
1991 年	2849	1280	1000	415	440	302	225	373	(220)	308	2540	9952
1992 年	3011	1258	998	(335)	475	310	(220)	517	470	352	2460	10406
1993 年	3150	1225	995		470	310		550	520	370	2452	10042

注:括号内为推定数据。

* 1991 年前为联邦德国 ** 1991 年前为苏联。

2. 世界塑料产量的地区分布

近年来世界塑料产量在亚洲、西欧等地区的分布情况如表 1—2 所列。

表 1—2 世界塑料产量地区分布

地 区	1990 年			1991 年			1992 年		
	产 量 (千吨)	增长率 (%)	构成比 (%)	产 量 (千吨)	增长率 (%)	构成比 (%)	产 量 (千吨)	增长率 (%)	构成比 (%)
亚洲	22510	7.1	22.6	24588	9.2	24.7	25838	5.1	25.9
西欧	31543	3.9	31.7	31589	0.1	31.7	30549	-3.3	30.6
东欧	9692	-3.3	9.8	7330	-24.4	7.4	6140	-16.2	6.1
北美	30500	6.1	30.7	30814	1.0	31.0	32350	5.0	32.4
南美	3880	3.1	3.9	3827	-1.4	3.8	3670	-4.1	3.7
非洲	558	4.1	0.6	669	19.9	0.7	670	0.1	0.7
澳洲	711	-9.0	0.7	(700)	-1.5	0.7	680	-2.9	0.6
合计	99394	4.4	100.0	99517	0.1	100.0	99897	0.4	100.0

注：括号内为推定数据。

3. 国外工程塑料近况

工程塑料是指能长期作为结构材料，并能在较广的温度范围内和较为苛刻的环境中使用的塑料。其主要品种有聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、热塑性聚酯、氟塑料、聚砒、聚酰亚胺等十多种。前 5 种量大面广，称为通用工程塑料，其余的品种则称为特种工程塑料或特种树脂。丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物一般也作为通用工程塑料。

近年来，工程塑料的生产、研究和应用呈增长趋势，特别是美国的增长幅度较大。现介绍 1992~1993 年的国外工程塑料的研究与生产状况。

(1) 科技进展

近年，发达国家在工程塑料领域的科技成果主要是：在高性能树脂的合成方面应用芳环烯金属衍生物催化剂，如用该催化剂合成了一种苯乙烯系结晶聚合物/间规立构聚苯乙烯；在耐热性理论研究成果的指导下，采用共聚、合金化、聚合反应、交联、结晶控制等途径，开发出更能满足市场需求的产品，如通过共聚在苯乙烯中引入高 T_g 的马来酸酐，得到了耐热性超过 ABS 的新材料；分子系复合材料研究开发已取得成果，如研制了聚甲醛自增强复合材料；通过合金化改性发展高性能和高功能化材料，现已商品化的功能合金品种已很多，覆盖面也很广；将高分子科学的基础研究成果用于新材料开发，如以分子设计理论为指导，通过化学变化形成了微细电路，对电子工业产品的小型化、轻量化起到了积极作用；在塑料产品的加工中运用新的成型工艺，如树脂传递成型(RTM)已成为制备先进复合材料的主要方法等。

(2) 应用开发

在各种类工程塑料的应用开发方面都有新的成果，现在仅举几个主要种类。

聚酰胺(PA)开拓了新的品级，扩大了应用范围，其应用比例为汽车、运输占 44%，电气电子和 OA 机占 21%，挤出薄膜和纤维占 17%，其它为 14%。日本为汽车应用开发出 40~50% 玻纤增强板材和无机填料增强的尼龙—6 刚性品级。美国的 Mosanto 公司研制出 Vydine—尼龙—66 新品级，它是一种耐磨、耐汽油、耐润滑剂、耐溶剂并具有高刚性及大拉伸强度、易于加工的材料，可应用于电子电气、办公设备、汽车和机械零部件方面。耐热性尼龙也有新品级问世，如 LNP 塑料公司研制了一种不锈钢纤维增强尼龙—12 复合材料——Statkon PDX—5，可注射、挤出成型，制品耐腐蚀和电性能良好，适用于汽车燃料系统。一些高性能尼龙的应用