

[英] E. W. 达克 著

塑料与 橡胶

科学出版社

塑料与橡胶

(英) E. W. 达克 著

江 伟 译

36318/08

科学出版社

1956

内 容 简 介

这是一本科技普及读物。书中概括介绍了塑料与橡胶的合成、性能、加工和应用方面的科学技术知识。书中首先通俗地讲解一些有关的基本概念，然后分别以专章阐述塑料与橡胶的合成和加工技术，并介绍了复合材料的一些知识，最后展望了塑料与橡胶类聚合物的发展前景。书末附录中汇编有聚合物的各种分析鉴定方法，可供广大工农兵和青年学生阅读，也可供有关科技人员参考。

Edward W. Duck

PLASTICS AND RUBBERS

London Butterworths, 1971

塑 料 与 橡 胶

〔英〕 E. W. 达克 著

江 伟 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976 年 1 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32

1976 年 1 月 第 一 次 印 刷 印张：4 1/8

印数：0001—28,450 字数：78,000

统一书号：13031·371

本社书号：569·13—4

定 价： 0.30 元

前 言

本书主要着重对塑料和橡胶作综合性述评，但对于它们作为聚合物的关系也作一般性地概括。对于树脂、纤维和织物则只作简单的叙述。

本书对于学生，可作为聚合物科学和工艺学这门重要学科的简明入门读物；对于不直接从事与聚合物相关的学科，但希望对聚合物、塑料和橡胶方面有所了解的科学工作者和工艺技术人员，以及对于那些希望使用一些不太常见的材料的工程师们，也可能有参考价值。

这本小册子并不想作为聚合物科学和工艺学方面的论文或大全式的著作，对于那些希望进一步钻研或者在本书中找不到他们所需求的东西的读者，则需参阅其他有关书籍。

另外，本书使用的单位，是当前聚合物工业界正在通用的单位，而不是国际单位制（SI），因为后者目前对许多读者来说，实际意义不大。在附录中列有一个单位换算表。

尽管在某种程度上可能超出了本书的范围，仍还是把聚合物的鉴定及分析方法摘要汇入附录一。

目 录

前言	iii
第一章 聚合物及其特性引言	1
什么是聚合物	3
单体	5
聚合物的类型	11
第二章 塑料和橡胶类聚合物的结构及其物理性能	15
分子量和分子量分布	21
可塑性和弹性	25
塑料与橡胶的定义	27
第三章 聚合反应及塑料与橡胶的制造	29
加成聚合	29
缩合聚合	40
聚加成	42
开环聚合	43
制造方法	44
聚合物聚合后的改性	58
第四章 塑料工艺	66
模制	67
挤出	69
吹塑模制和薄膜造型	70
真空造型	71
冷造型和板材冲压	72

32047

• i •

压延	72
涂覆	73
离心浇铸	75
发泡	76
其他	77
第五章 橡胶工艺	78
配炼	78
模压	82
注压	82
压出	84
压延	84
硫化	85
补强,填充剂和炭黑	87
生胶充油	89
再生橡胶	90
海绵橡胶和泡沫橡胶	90
橡胶在非橡胶业中的应用	95
合成橡胶的选择——提要	96
第六章 复合材料	101
硬质橡胶或硬橡胶	102
抗冲击聚苯乙烯	102
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)	104
透明复合材料——聚氯乙烯和 MBS	105
玻璃增强塑料 (GRP)	107
第七章 展望未来	109
附录一 聚合物的分析鉴定方法和仪器	113
附录二 单位换算表(换算为国际制单位)	123
译后记	124

第一章 聚合物及其特性引言

近五十年来，合成材料日益迅速地取代着那些由天然资源中得来的材料。我们已经看到，天然染料（例如茜草靛蓝）几乎完全消失了；天然蚕丝这种珍贵物品，也已被人造丝、后来又被耐纶和涤纶所取代。不过，受合成聚合物材料影响最大的领域还是塑料与橡胶。在现代世界中，如果没有了塑料和橡胶，那将是不可想象的，正象世界上没有了钢和木材一样。

现在我们来考虑一些普通的天然及合成非金属材料，并看一看它们可以作怎样的分类和比较：

天然材料

石
珍珠母

丝
羊毛
棉
黄麻
木材
角
象牙

合 成 材 料

混凝土(水泥)
陶瓷
玻璃

人造丝(嫫紫)
耐纶
涤纶
聚丙烯
聚苯乙烯
聚乙烯
聚丙烯
PVC (聚氯乙烯)

电木(酚醛塑料)

环氧树脂

甲基丙烯酸酯

ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)

皮革		[SBR (丁二烯-苯乙烯树脂)
		PVC (改性)
		ABS (改性)
天然橡胶		合成橡胶(多种)
胶(骨胶)	]	[PVA (聚醋酸乙烯酯)
胶(酪酐胶)		环氧树脂
胶(淀粉胶)		液体橡胶
虫胶	} 清漆及	[香豆酮-茚树脂(即古马隆树脂)
松香		聚氨基甲酸酯
亚麻油		酚醛树脂等
蜡(石蜡)	]	[聚乙烯
(蜂蜡)		聚环氧乙烷
(巴西棕榈蜡)		酰胺蜡

这个表清楚地表明，所有的普通材料都有适当的合成材料与之对应。这些合成材料作为天然材料的代用品，现在已不再象过去那样认为比天然材料差了，不再象过去人造丝与真丝相比，或者早期的合成橡胶与天然橡胶相比那样了。而是完全相反，今天大多数合成材料在物理性能、质量稳定性、价格稳定性以及加工的容易程度方面都超过了天然材料。

本书内容所涉及的是塑料与橡胶，在上表所列的合成材料中，除第一组外，其余各组大都属于塑料与橡胶这一范畴。

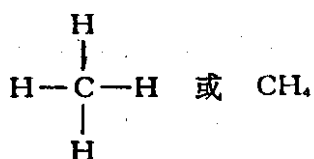
除聚丙烯外，包括有纤维的第二组多是一些高熔点、高强度聚合物，尤其适于作合成纤维。由于纤维领域（包括纺织和造纸）所要求的技术与塑料及橡胶领域很不相同，因此，如果读者需要了解这方面的问题，应参考其他有关纤维方面的书籍。此处我们对于这些有趣的聚合物就不作详细介绍

了。

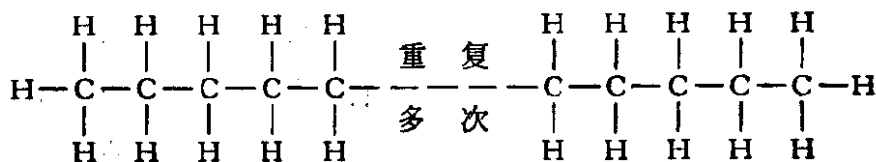
为了清楚地理解为什么会存在有塑料和橡胶这样一些材料,就必须懂得一些有关它们结构的知识。基于这样一种原因,第一章将就这些材料的化学知识加以简单介绍。

什么是聚合物

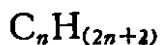
聚合物主要是(但不完全是)一类高分子量的特殊的有机化合物。由于碳原子所具有的特性,使它在周期表诸元素中成为独特的一员,它能够以无限多的共价结构连接起来,特别是在与氢组合的情况下。例如,就通式为 $C_nH_{(2n+2)}$ 的链烷烃来说,人们可以从最简单的碳氢结构——甲烷开始



直至得到含有大量碳原子的结构,如聚乙烯

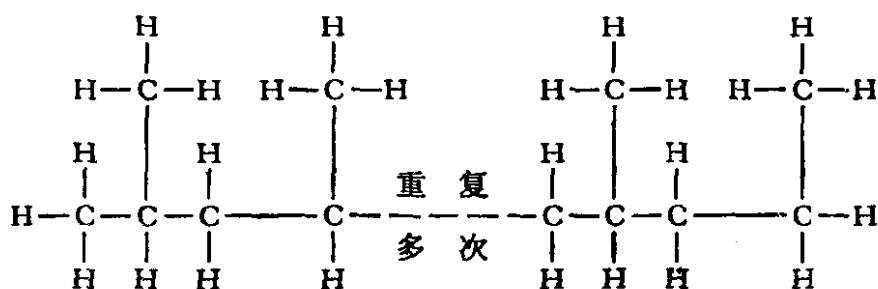


或



其中 $n =$ 很大的数目

以及聚丙烯



就碳氢化合物来说,碳原子的这种逐步连接有两种结果.

1. 各个碳原子(带有两个氢原子)相加成而形成链状分子,碳原子数较少的各化合物之间物理性质有很大的不同:

	熔点, °C	沸点, °C
甲烷(CH_4)	-182.6	-161.7
乙烷(C_2H_6)	-172.0	-88.6
丁烷(C_4H_{10})	-135.0	-0.5
己烷(C_6H_{14})	-94.0	68.7
十八烷($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$)	28.0	308

2. 实验式 $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$ 所代表的烃类可以有不止一种排列方式,例如丁烷与带有侧 CH_3 基的 2-甲基丙烷. 侧基的存在通常也会影响化合物的性质,例如沸点.

	沸点, °C	
正丁烷	- 0.5	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $
2-甲基丙烷 (异丁烷)	-12	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \end{array} $

这种分子通式相同但结构式不同的化合物称为“同分异构体”。

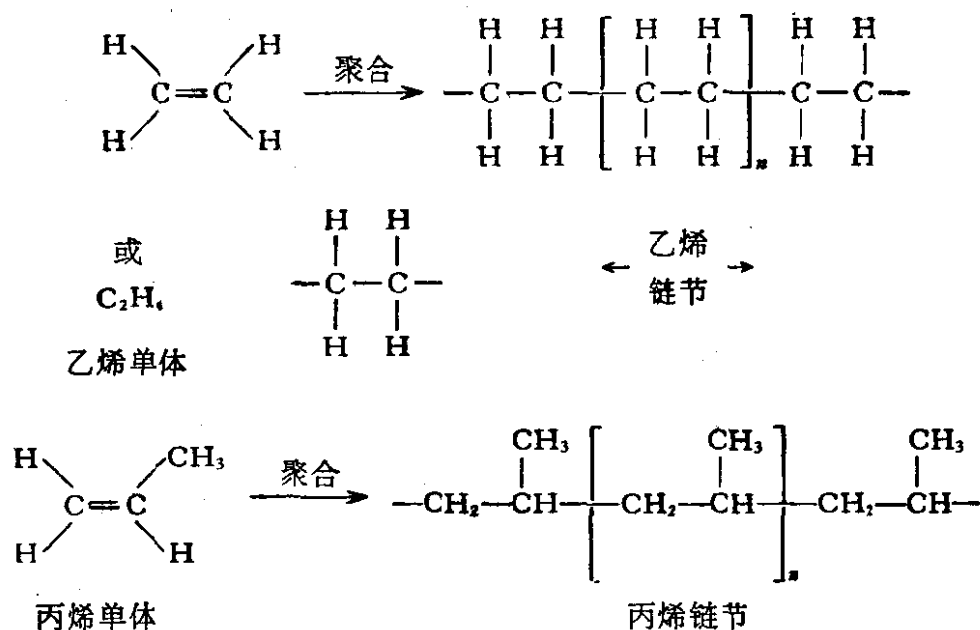
随着分子中碳原子数目的增加,即分子量的增大,单个碳原子进一步加成或支化所产生的影响逐渐减小,这可以通过下列对比看出:正六十二烷($C_{62}H_{126}$)的熔点为 101°C ,六十四烷($C_{64}H_{130}$)的熔点为 102°C 。此时加上两个碳原子后仅使熔点升高了 1°C 。有些分子很大的聚合材料,它们的分子量达到这样一种程度:一个或数个原子团的进一步加成,并不会引起其主要物理性质发生明显变化。这样的物质称为聚合物,它的分子称为大分子。

伯齐利厄斯(1833)所说的“聚合物”是指化学实验式相同但性质却不同的两种物质,例如乙烯和丁烯。威廉斯(1860)和蒂尔登(1891)指出了天然橡胶与低沸点液体异戊二烯之间的联系。而今天,只有当我们所说的分子是由大量小分子构成的时候,才称之为“聚合物”和“聚合产物”。为了防止混淆,经常运用“高聚物”一词。高聚物或大分子所指的是在其溶液状态中要拥有至少数百个原子的那样一些分子。可以说,它们的最低分子量约为 10^4 (即 10000)。

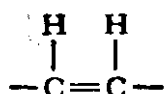
单 体

以上我们已经接触到同分异构体和聚合物这两个名词。下面还会碰到另外一些重要名词,现在要讲的“单体”就是其中之一。单体是低分子量的物质,当通过某种适当的方法使

之发生反应时,它能够连接起来形成高分子量的聚合物。构成聚合物链的重复单元称为“链节”,这种使单体变为聚合物的总反应称为“聚合”。聚乙烯和聚丙烯即可以作为说明这些定义的例子。



可以看出,乙烯和丙烯这样一些简单的烃类单体,与前面提到的烷烃有一个显著的不同,那就是它们都含有一个双键(带有两个以下的氢原子)。



此类烃称为烯烃,这是一类重要的单体,因为它的双键易于发生导致聚合的反应。

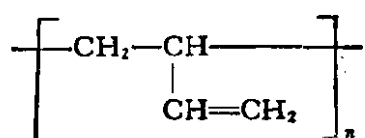
表 1.1 中列出了一些普通的烯烃单体,这些单体在具有塑料或橡胶性能的聚合物中是常可以碰到的。它们往往被称作单官能基单体。

表 1.1 烯 类 单 体

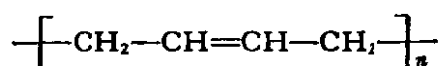
单 体	结 构	典 型 聚 合 物*
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	聚乙烯
丙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	聚丙烯
丁 烯-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	(聚丁烯)
异 丁 烯	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚异丁烯 (例如维斯坦尼克丝, Vistanex)
苯 乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	聚苯乙烯 [SBR]
氯 乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	聚氯乙烯
偏 氯 乙 烯	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	聚偏氯乙烯
醋 酸 乙 烯 酯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	聚醋酸乙烯酯
丙 烯 腈	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	奥纶 (SAN), [ABS], [丁腈橡胶]
丙 烯 酸 酯 (丙烯酸乙酯)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	普莱克西格拉斯 (Plexiglas)
甲基丙烯酸酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	珀斯佩克斯 (Perspex)
四 氟 乙 烯	$\text{F} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{F}$	聚四氟乙烯, 特氟纶 (Teflon)

* 带方括号者是指该聚合物由该种单体与其他单体共同形成——见共聚合。

一个烃可以含有两个以上的双键，也可以含有一个叁键（炔键） $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 。但后者除非是作为原料的母体，一般并不用来作为制造塑料或橡胶的单体，经常采用的是含有多个双键的单体。其中又以 $\text{—C}=\text{C—C}=\text{C—}$ 型单体特别重要。这种双键与单键交替排列的键型具有跟单烯极不相同的特性，在某种程度上，普通双键的特点相对减少了。这种共轭的双烯既可以作为普通的 α -烯进行反应，形成如下的聚合物链节



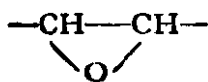
又可以在第一和第四位碳原子上发生反应，这时链节为



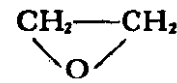
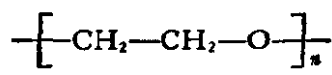
下面还要详细叙述这些复杂的情况及其他有关的问题。可以看出，由这样的双烯单体制得的聚合物，其分子链上会残留有双键。这些残留的双键对聚合物的性质，对其物理性能及化学抗耐性有着重要的影响。双烯类单体是合成橡胶的重要组分；此类单体例如表 1.2 所示。

当然，除此以外还有许多其他基团能使低分子有机物自身发生反应而聚合，或者与其他物质缩合形成大分子。

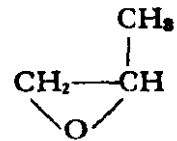
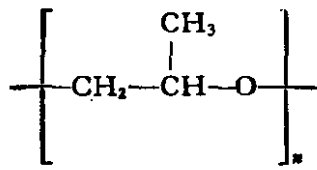
我们有时会碰见含有环的单体，这些环能够打开并逐个连接起来。此类单体在塑料和橡胶方面最常见的，是有着环状结构的氧化烯类。



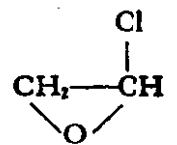
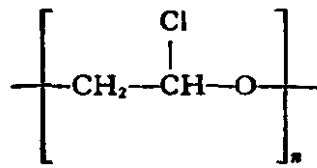
它可以开环,形成如下的聚合物链节:



环氧乙烷单体



环氧丙烷单体



环氧氯丙烷单体

表 1.2 (共轭)双烯类单体

单 体	结 构	典 型 聚 合 物
丁 二 烯	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	聚丁二烯(丁二烯橡胶)
异戊二烯	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	聚异戊二烯(合成天然橡胶)
间戊二烯	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	(非工业性橡胶)
2,3-二甲 基丁二烯	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	甲基橡胶
氯丁二烯	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	聚氯丁二烯(氯丁橡胶)
环戊二烯		树脂

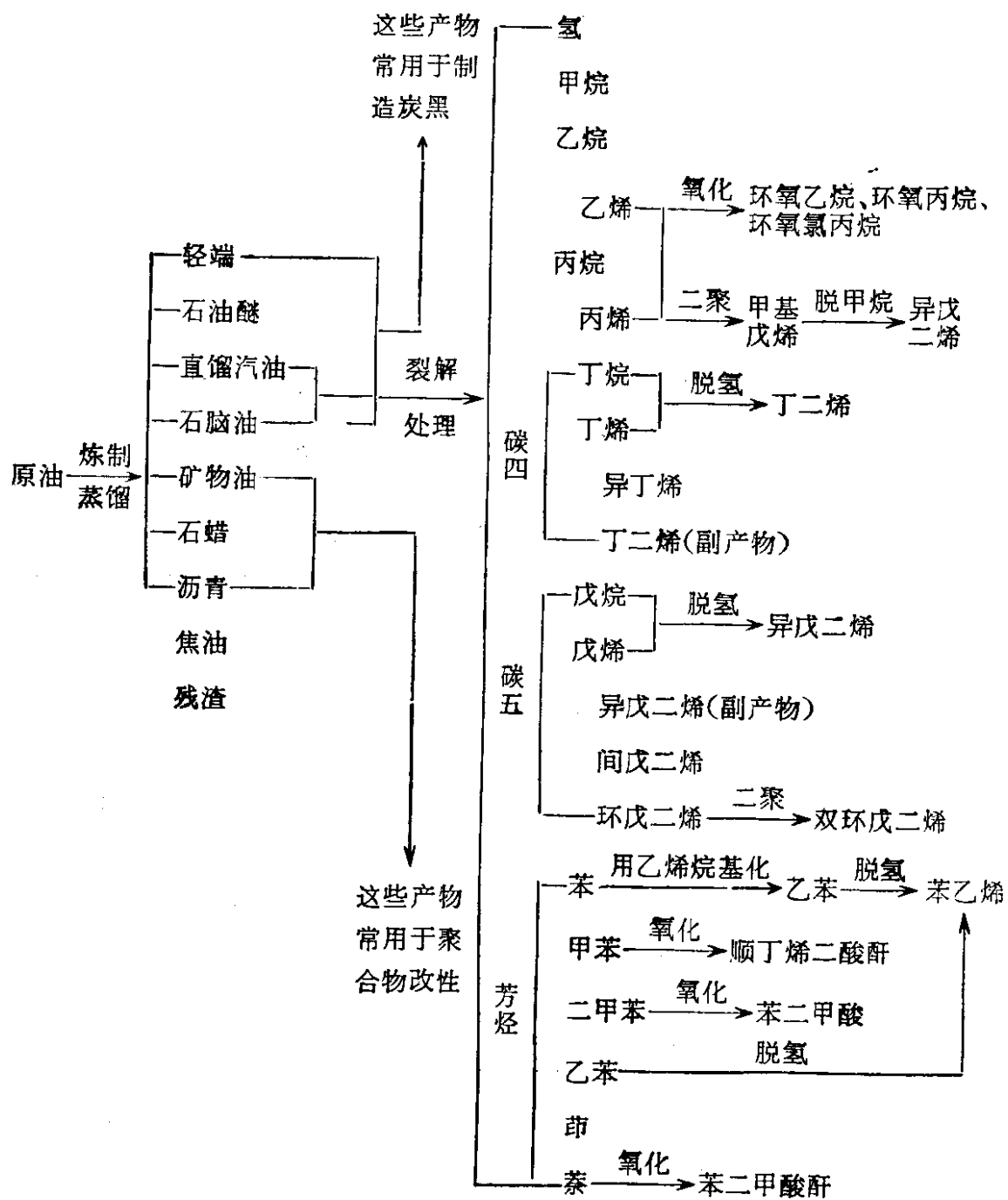
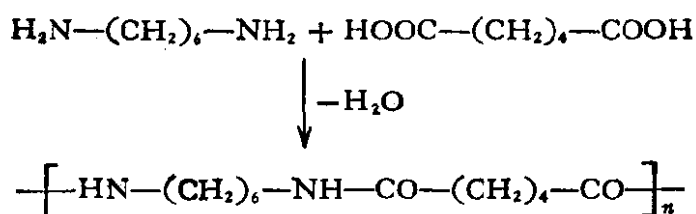


图 1.1 石油的蒸馏和裂解以及塑料与橡胶用单体的制取

这种基团也会以不同的形式在环氧树脂中遇到。

还应该提及的一类重要“单体”，是这样的一些物质：它们自身虽不能发生聚合反应，但却可以与其他物质进行“缩合”，形成高分子物质。在这种缩合反应的过程中，它们会脱掉水或其他某种分子而连接起来。在第三章即“聚合反应”一章中，还要对这些聚加成(polyaddition)和缩合聚合反应作更为详细地叙述。象这样的具有两种反应单体的例子，如耐纶的制备反应即是。



现今的各种单体，几乎没有例外地都是在石油化学工业范围内通过各种不同的过程而得到的。换句话说，它们是以石油作为基本原料而制得的。然而，在第二次世界大战之前，尚多取材于天然资源或煤。图 1.1 说明了是如何由石油馏分来制取各种单体的。由此不难看出，聚合物工业是石油化学工业的一个很主要的部分。

聚合物的类型

由上面的叙述可见，聚合物是一类由许多较小的分子连接而成的大分子物质。它令人联想到由很多小环或圆珠组成的“索链”或“珠串”。这是一个很好的比方，因为它可以使我们想象到那些小单元的排列方式可以有各种各样的可能性。