

GAOFENZICAILIAO

高分子材料

刘瑞雪 高丽君 马丽 主编



ISBN 978-7-5649-3284-8



9 787564 932848 >

定价：49.00元

GAOFENZI CAILIAO

高分子材料

主 编 刘瑞雪 高丽君 马 丽



图书在版编目(CIP)数据

高分子材料 / 刘瑞雪, 高丽君, 马丽主编. — 郑州: 河南大学出版社, 2018. 4
ISBN 978-7-5649-3284-8

I. ①高… II. ①刘… ②高… ③马… III. ①高分子材料 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 088793 号

刘瑞雪 高丽君 马丽 主编

责任编辑 阮林要

责任校对 张雪彩

封面设计 郭 灿

出 版 河南大学出版社

地址: 郑州市郑东新区商务外环中华大厦 2401 号

邮编: 450046

电话: 0371-86059701 (营销部)

网址: www.hupress.com

排 版 河南宏运蓝图文化传媒有限公司

印 刷 北京虎彩文化传播有限公司

版 次 2018 年 9 月第 1 版

印 次 2018 年 9 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 21

字 数 498 千字

定 价 49.00 元

(本书如有印装质量问题, 请与河南大学出版社营销部联系调换)

前言 Preface

材料是人类一切生产和生活活动的物质基础,是人类社会进步的里程碑。根据不同的历史时期以及社会发展力水平,材料发展大致经历了天然材料、陶瓷、青铜器、铁器、钢、有色金属,直至 20 世纪中叶人工合成高分子材料的出现开始,高分子材料在短短几十年的时间里遍及社会生活的各行各业,可以说现代生活已经离不开高分子材料,21 世纪比为高分子世纪。

目前,国内外有关高分子及其改性材料的科技文献和编著浩如烟海,设计范围极其广泛。本书限于篇幅并考虑到作为基础性教材的宗旨,重点介绍了常用的高分子材料和工业化生产的大品种合成高分子材料的结构、性能及改性材料的应用。衷心希望读者通过阅读本书能够掌握常用高分子材料的合成原理及制备方法、聚合物结构与性能的关系、加工工艺特性和主要用途,了解高分子材料相关方向的发展趋势等,以便能够对正确地选择材料、设计制品、选定加工方法及确定成型工艺条件有所帮助。本书是高分子材料及相关专业的教材,同时也可作为高分子材料及加工专业的研究人员和技术与管理人士的参考书。

本书由郑州轻工业学院高分子材料科学与工程专业的教师共同编写,具体编写分工如下:第一篇第 1、2 章由郑州轻工业学院陈荣源编写,第一篇第 3~5 章、12~16 章由郑州轻工业学院刘瑞雪编写,第一篇第 6~11 章由郑州轻工业学院高丽君编写,第二篇由郑州轻工业学院韩琳编写,第三篇由郑州轻工业学院马丽编写,第四篇由郑州轻工业学院王诗文编写,全书由刘瑞雪和高丽君负责统稿。

在本书的编写规划和相关知识的矫正工作中得到了李亚东老师和诸多同事的支持与帮助,编写中参阅了许多作者的专著、教材、毕业论文和学术论文等,在此一并表示衷心的感谢!

尽管多年从事高分子材料科学与工程方面的教学与科研,但限于水平,错误和缺点在所难免,恳请读者不吝指正。

编者

2018 年 3 月于郑州

目 录 Contents

第一篇 塑料

绪论	2
第 1 章 聚乙烯	6
1.1 概述	6
1.2 聚乙烯的制备与分类	7
1.3 聚乙烯的结构与性能	13
1.4 聚乙烯加工及应用	23
1.5 聚乙烯的改性	28
思考题	33
第 2 章 聚丙烯	34
2.1 聚丙烯的制备与分类	34
2.2 聚丙烯的结构与性能	35
2.3 聚丙烯主要添加剂	43
2.4 聚丙烯加工及应用	46
2.5 聚丙烯的改性	48
2.6 聚丙烯的研究进展	52
思考题	53
第 3 章 聚氯乙烯	54
3.1 概述	54
3.2 聚氯乙烯的制备与分类	54
3.3 聚氯乙烯的结构与性能	55
3.4 聚氯乙烯主要添加剂	59
3.5 聚氯乙烯加工及应用	61
3.6 聚氯乙烯的改性	66
思考题	69
第 4 章 聚苯乙烯类塑料	70
4.1 概述	70

4.2	聚苯乙烯的制备与分类	70
4.3	聚苯乙烯的结构与性能	71
4.4	聚苯乙烯加工及应用	73
4.5	聚苯乙烯的改性	75
4.6	聚苯乙烯的发展方向	81
	思考题	82
第 5 章	聚甲基丙烯酸甲酯	83
5.1	概述	83
5.2	聚甲基丙烯酸甲酯的制备与分类	83
5.3	聚甲基丙烯酸甲酯的结构与性能	84
5.4	聚甲基丙烯酸甲酯的加工及应用	86
5.5	其他丙烯酸塑料	89
5.6	聚甲基丙烯酸甲酯的改性	90
	思考题	90
第 6 章	ABS 塑料	91
6.1	ABS 树脂的制备	91
6.2	ABS 树脂的结构与性能	92
6.3	ABS 加工及应用	95
6.4	ABS 的改性	96
6.5	ABS 的研究进展	98
	思考题	98
第 7 章	聚酰胺类塑料	99
7.1	脂肪族聚酰胺	99
7.2	芳香族聚酰胺	105
7.3	半芳香族聚酰胺	107
7.4	聚酰胺的改性	110
7.5	聚酰胺的研究进展	112
	思考题	112
第 8 章	聚酯类塑料	113
8.1	聚碳酸酯	113
8.2	脂肪族聚酯	119
8.3	聚芳酯	123
8.4	聚酯的改性	125
8.5	聚酯的研究进展	125
	思考题	125

第 9 章 聚醚类塑料	127
9.1 聚甲醛	127
9.2 聚苯醚和改性聚苯醚	132
9.3 氯化聚醚	136
9.4 聚苯硫醚	138
9.5 聚醚醚酮	142
9.6 聚醚腈	144
9.7 聚醚的研究进展	145
思考题	145
第 10 章 聚砜类塑料	146
10.1 双酚 A 型聚砜 (PSF)	147
10.2 聚芳砜 (PAS)	149
10.3 聚醚砜 (PES)	151
10.4 聚砜类塑料的改性	153
10.5 聚砜类塑料的研究进展	153
思考题	153
第 11 章 氟塑料	154
11.1 聚四氟乙烯	154
11.2 聚三氟氯乙烯	159
11.3 聚全氟乙丙烯	162
11.4 可熔性聚四氟乙烯	164
11.5 氟塑料的改性	167
11.6 氟塑料的研究进展	168
思考题	168
第 12 章 酚醛树脂及其塑料	169
12.1 酚醛树脂的合成	169
12.2 酚醛树脂的固化	172
12.3 酚醛树脂的性能	174
12.4 酚醛树脂及塑料	174
思考题	178
第 13 章 氨基树脂及其塑料	179
13.1 脲醛树脂	179
13.2 脲醛塑料	181
13.3 三聚氰胺甲醛树脂及其塑料	183
思考题	184

第 14 章 环氧树脂与塑料	185
14.1 环氧树脂的制备	186
14.2 环氧树脂的主要性能指标	189
14.3 环氧树脂的固化与添加剂	191
14.4 环氧树脂的主要用途	196
思考题	198
第 15 章 不饱和聚酯树脂与塑料	199
15.1 不饱和聚酯树脂的制备	199
15.2 不饱和聚酯的固化	200
15.3 不饱和聚酯固化物的结构与性能	201
15.4 不饱和聚酯树脂加工及应用	202
15.5 不饱和聚酯模塑料	203
思考题	204
第 16 章 有机硅树脂	205
16.1 有机硅聚合物的种类	205
16.2 硅树脂	205
思考题	207
参考文献	208
第二篇 纤维	
绪论	212
第 1 章 聚丙烯腈纤维	213
1.1 聚丙烯腈的结构与性能	213
1.2 聚丙烯腈纺丝成形	215
1.3 差别化聚丙烯腈纤维	222
1.4 碳纤维	224
第 2 章 聚酯纤维	226
2.1 概述	226
2.2 PET 纤维	226
2.3 PTT 纤维	228
2.4 聚乳酸纤维	230
第 3 章 聚酰胺纤维	234
3.1 概述	234
3.2 脂肪族聚酰胺纤维	234
3.3 芳香族聚酰胺纤维	235

第4章 纤维素纤维	237
4.1 概述	237
4.2 粘胶纤维的性能与应用	237
4.3 非粘胶法制造纤维素纤维	238
第5章 其他纤维	241
5.1 大豆蛋白纤维	241
5.2 聚乙烯醇纤维	242
5.3 聚氨酯弹性纤维	243
5.4 超高分子质量聚乙烯(UHMWPE)纤维	245
5.5 仿生纤维	246
思考题	246
参考文献	247

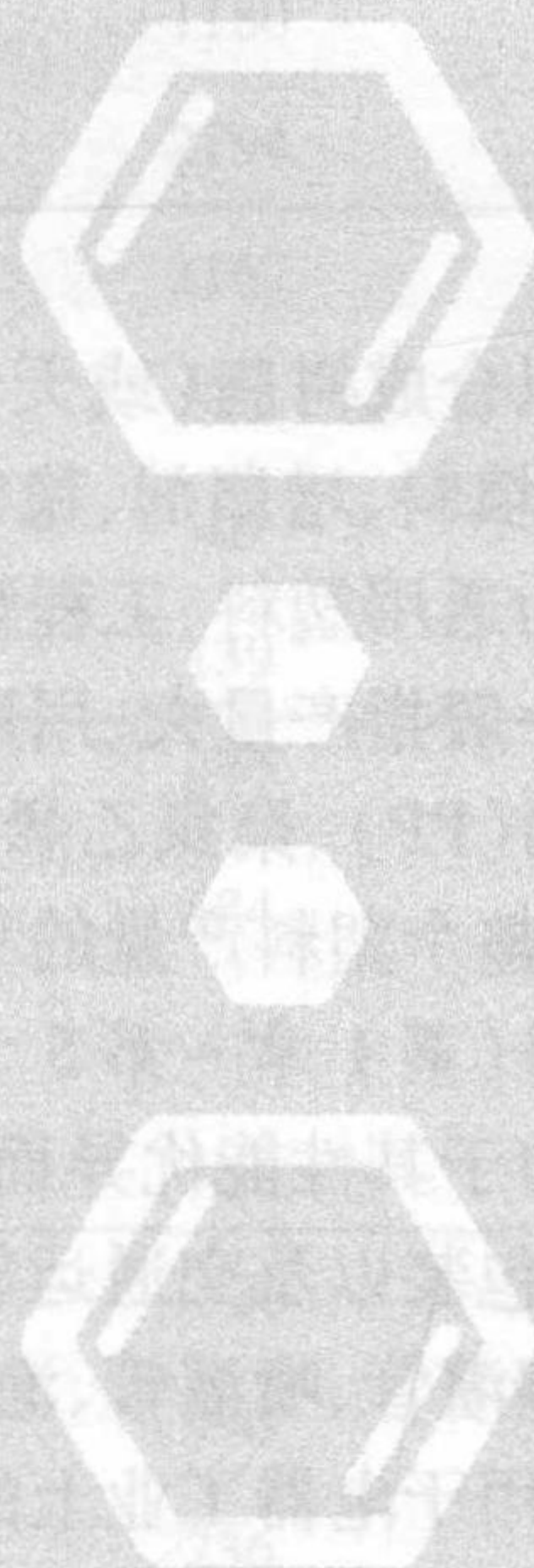
第三篇 橡胶

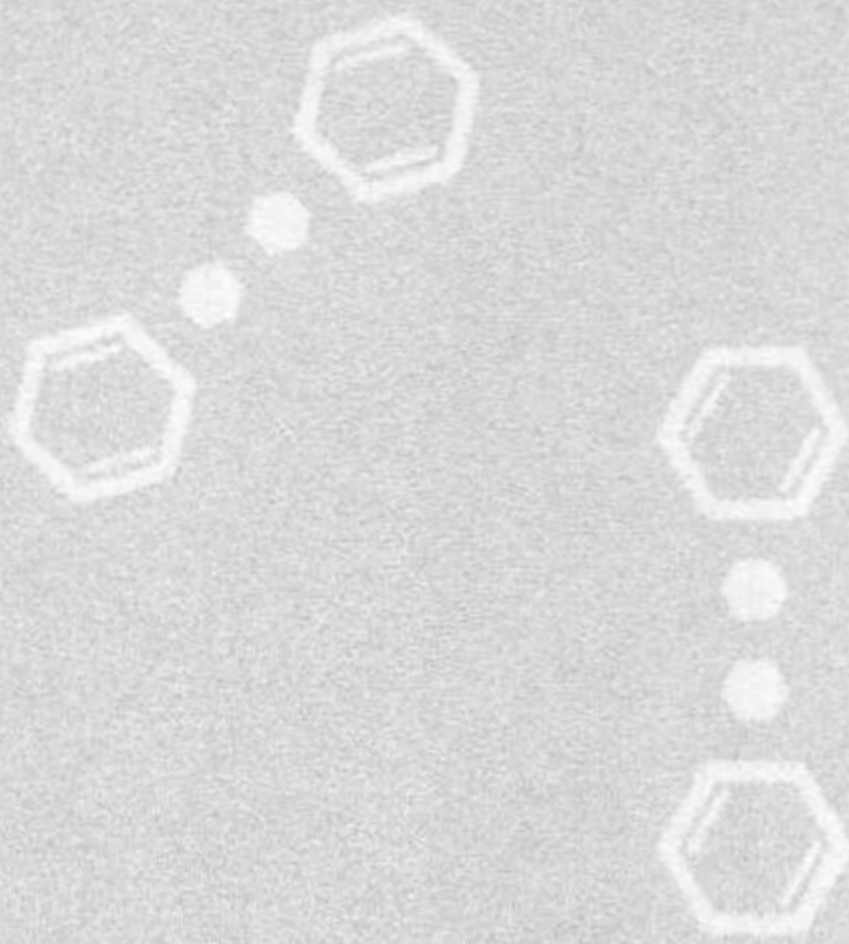
绪论	249
第1章 天然橡胶	254
1.1 天然橡胶的来源、制备及分类	254
1.2 天然橡胶的结构及性能	257
1.3 天然橡胶的改性	260
1.4 杜仲胶和古塔波胶	261
1.5 天然橡胶的应用	262
思考题	262
第2章 合成橡胶	263
2.1 通用合成橡胶	263
2.2 特种合成橡胶	280
思考题	286
第3章 热塑性弹性体	287
3.1 聚氨酯类热塑性弹性体	287
3.2 苯乙烯类热塑性弹性体	288
3.3 聚烯烃类热塑性弹性体	288
3.4 聚酯型热塑性弹性体	289
思考题	290
第4章 生物基弹性体	291
4.1 生物基医用弹性体	291
4.2 生物基工程弹性体	292
参考文献	293

第四篇 生物与天然高分子材料

绪论	295
第 1 章 可生物降解聚酯	298
1.1 概述	298
1.2 可生物降解聚酯的制备与分类	298
1.3 可生物降解聚酯的降解	299
1.4 几种重要的聚酯	300
1.5 可生物降解聚酯的改性	302
1.6 可生物降解聚酯的应用	304
思考题	304
第 2 章 二氧化碳基塑料	305
2.1 概述	305
2.2 二氧化碳基塑料的制备与分类	305
2.3 二氧化碳基塑料的结构与性能	306
2.4 二氧化碳基塑料的应用	307
2.5 二氧化碳基塑料的改性	307
2.6 二氧化碳基塑料的发展动态	308
思考题	308
第 3 章 胶原	309
3.1 概述	309
3.2 胶原的来源与制备	309
3.3 胶原、明胶和水解胶原蛋白的区别	310
3.4 胶原的分类、结构与性能	310
3.5 胶原的功能和应用	311
3.6 胶原的改性	312
思考题	313
第 4 章 几种重要的多糖	314
4.1 概述	314
4.2 透明质酸	314
4.3 海藻酸盐	317
4.4 魔芋葡甘聚糖	319
4.5 壳聚糖	322
思考题	325
参考文献	326

第一篇 塑 料





绪 论

塑料是指以合成树脂(或天然树脂改性)为主要成分,加入(或不加)某些具有特定用途的添加剂(填料、增塑剂、稳定剂、颜料等),经加工成型而构成的固体材料。根据应用可将塑料分为通用塑料、工程塑料、功能塑料。

通用塑料一般指产量大、用途广、易加工、成本低廉的塑料。常见的通用塑料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等品种,其产量占整个塑料产量的90%以上,故又称之为大宗塑料品种。

1. 通用塑料(第1章~第5章)

通用塑料由于其性能优异而且品种众多,因此广泛用于农业、轻工业、纺织、电子电器、机械、建材、包装以及交通运输等各个领域。在农业方面,通用塑料可以加工用作各种农膜、片材、捧灌管、喷灌管、渔网、养殖箱、飘浮材料等。在工业方面,由于塑料的电绝缘性好,因此常用于电器工业上的绝缘材料和封装材料,用于电子仪表工业中的制件、壳体材料,用于机械工业中的传动齿轮、轴承等,用于化学工业中的防腐容器、管道等。在建筑业方面,通用塑料可用于制作门、窗、底板以及工地上的建筑模板等。在包装业方面,通用塑料可以加工制作各种编织袋、包装薄膜、打包带、周转箱等包装用品。在医疗方面,通用塑料可以加工制作一些人造器官、医用输液袋和医用注射用品等。此外,通用塑料还广泛应用于日常用品中,以及通过改性后大量用于国防、交通、军工等重要领域中。正是由于通用塑料的广泛使用,近年来,我国的塑料工业发展迅速,通用塑料的生产能力已经超过了一些发达国家。表1是世界主要国家和地域的通用塑料生产能力数据。从趋势看,日本将是负增长,而中国、印度增长最快,美国和中东地区也有较大幅度的增长。

表1 世界主要国家和地域的通用塑料生产能力比较

国家和地域	主要原料来源	通用树脂	生产能力/万 t		
			2012 年	2018 年	增长率/%
日本	石脑油	PE	363	351	-3
		PP	307	289	-6
		PS	86	82	-5
		PVC	201	201	0

续表

国家和地域	主要原料来源	通用树脂	生产能力/万 t		
			2012 年	2018 年	增长率/%
中国	石脑油	PE	1400	1873	34
	煤	PP	1331	1958	47
	甲醇	PS	923	1180	28
		PVC	1756	2194	25
中东	石脑油	PE	1712	2167	27
	天然气	PP	779	915	17
		PS	48	48	0
		PVC	125	139	11
印度	石脑油	PE	319	677	112
	天然气	PP	430	584	36
		PS	45	45	0
		PVC	134	187	40
美国	天然气	PE	1505	1938	29
	石脑油	PP	786	996	27
		PS	236	236	0
		PVC	759	759	0

通用塑料易于成型、着色,比重较轻,电绝缘性好,耐水性好,耐化学性好。但是通用塑料易产生静电,耐候性较差,尤其在紫外光下易老化,而且通用塑料的热膨胀系数相对较大,尺寸稳定性较差。通用塑料的这些不足很大程度上限制了其在更广泛领域中的应用,因此,一直以来,人们不断对其进行改性研究。通过化学改性和物理改性等方法可以实现通用塑料的性能改善,提高其力学性能、耐热性能和耐候性等,或是实现通用塑料的功能化,从而拓宽通用塑料的应用领域,进一步提升其在国民经济中的重要地位。因此,通用塑料的高速发展尤其是高性能通用塑料的发展将是未来通用塑料发展的重要方向,也必将推动我国整个塑料产业快速发展,为国民经济建设和居民生活水平提高发挥更大的作用。

2. 工程塑料(第 6 章~第 11 章)

工程塑料一般是指可以作为结构材料承受机械应力、能在较宽的温度范围和较为苛刻的化学及物理环境中使用的塑料材料。工程塑料具有优良的综合性能,刚性大,蠕变小,机械强度高,耐热性好,电绝缘性好,可在较苛刻的化学、物理环境中长期使用,可替代金属作为工程结构材料使用,但价格较贵,产量较小。工程塑料可分为通用工程塑料和特种工程塑料两大类。通用工程塑料通常是指已大规模工业化生产的、应用范围较广的工程塑料,主要品种有聚酰胺(尼龙,PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚酯(主要

指 PBT 和 PET) 和聚苯醚(PPO) 五大塑料。特种工程塑料是指性能更加独特、尚未大规模工业化生产或生产规模较小、用途相对较窄的一些塑料,如聚苯硫醚(PPS)、聚酰亚胺(PI)、聚砜(PSF)、聚醚酮(PEK)、液晶聚合物(LCP)等。

尼龙 66 树脂虽然早在 1939 年就已研制成功并投入生产,但当时它主要用于制造合成纤维,直到 20 世纪 50 年代才突破纯纤维传统用途,开始作为塑料使用。工程塑料真正得到迅速发展,是在 20 世纪 50 年代后期聚甲醛和聚碳酸酯开发成功之后,它们的出现具有特别重大的意义。由于聚甲醛的高结晶性,赋予其优异的机械性能,从而首次使塑料作为能替代金属的材料而跻身于结构材料的行列。随着共聚甲醛的开发成功以及螺杆式注射成型机的普及,进一步确立了工程塑料在材料领域中的重要地位。聚碳酸酯则是具有优良综合性能的透明工程塑料,应用广泛,是发展最快的工程塑料之一,在工程塑料领域,其产量和消费量仅次于聚酰胺而居第二位。

1961 年,美国杜邦公司成功开发了聚酰亚胺,打开了通往特种工程塑料的发展道路。聚酰亚胺的出现还推动了聚砜、聚苯硫醚和聚苯并咪唑等许多耐热性工程塑料的开发,对塑料工业的发展产生了深远的影响。

美国通用公司于 1964 年将其开发的聚苯醚树脂投入了工业化生产。

1980 年,英国 ICI 公司开发了熔点高达 336 °C 的特种工程塑料聚醚醚酮(PEEK)。PEEK 具有卓越的耐热性、耐辐射性和耐化学药品性,并能注射成型。以 PEEK 为基体,通过玻璃纤维或碳纤维增强制得的复合材料,已在航空和宇航领域获得了应用。

20 世纪 80 年代中期开发的热致液晶聚合物是特种工程塑料发展史上又一重大事件。液晶聚合物耐热性优异,使用温度可达 200 °C 以上,具有自增强、高强度、高模量、耐化学药品等特性,熔体黏度低,成型方便,在电子工业领域具有非常广阔的应用前景。

工程塑料的性能特点主要有:

(1) 与通用塑料相比,具有优良的耐热和耐寒性能,在广泛的温度范围内机械性能优良,适宜作为结构材料使用。

(2) 耐腐蚀性良好,受环境影响较小,有良好的耐久性。

(3) 与金属材料相比,容易加工,生产效率高,并可简化程序,节省费用。

(4) 有良好的尺寸稳定性和电绝缘性。

(5) 重量轻,比强度高,并具有突出的减摩、耐磨性。

和通用塑料相比,工程塑料在机械性能、耐久性、耐腐蚀性、耐热性等方面能达到更高的要求,而且加工更方便并可替代金属材料。工程塑料被广泛应用于电子电气、汽车、建筑、办公设备、机械、航空航天等行业,以塑代钢、以塑代木已成为国际流行趋势。工程塑料已成为当今世界塑料工业中增长速度最快的领域,其发展不仅对国家支柱产业和现代高新技术产业起着支撑作用,同时也推动传统产业改造和产品结构的调整。

工程塑料尽管性能优异但由于成本和性能的限制,仍可能被特殊钢、新型合金甚至碳纤维复合材料等取代。就目前来看,在一些要求比强度大、工作温度特殊、自润滑性高的领域,工程塑料很难被取代。因此,工程塑料目前仍然是取代特殊钢和传统合金等结构材料的最佳选择。

虽然工程塑料具有诸多优点,但也有其不足之处,如机械强度、硬度和导热性等不及

金属,耐高温方面不及陶瓷,而且吸水性大,易光化和蠕变等。因此,在实际应用中,工程塑料可与金属、陶瓷、玻璃等材料相辅相成,各自发挥其特点。

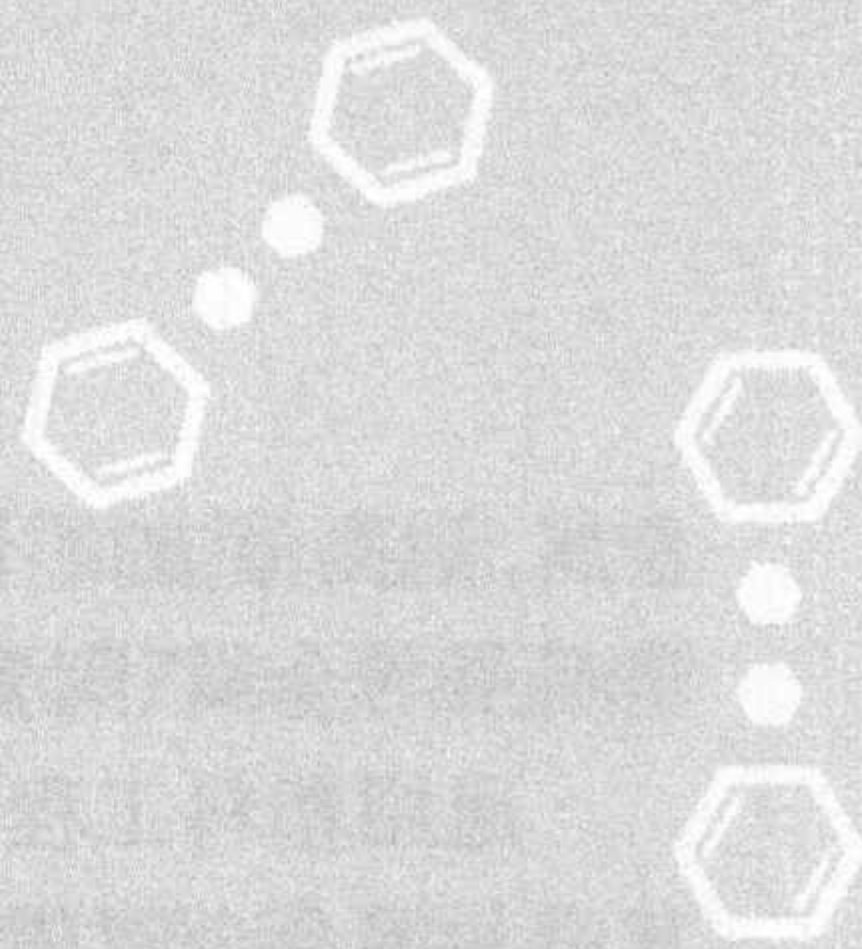
通用塑料工程化、工程塑料高性能化和低成本化,将成为工程塑料发展的主要趋势,其中共混合金有望成为改性工程塑料发展的主流,同时一些高性能工程塑料,如耐高温、耐磨、导电、电磁屏蔽功能的产品,也将得到很大的发展。

国内工程塑料市场前景广阔,有着巨大的发展潜力。树脂合成力量正在增强,具有塑料改性、助剂、塑机模具、加工应用等完整的产业链及相应的基础。我国是塑料机械与模具加工的大国,提高塑料机械与模具的制造水平以及采取先进的加工方法,是塑料制品加快发展的关键所在。要开发有自主知识产权的新产品,加强引进先进设备的消化吸收和创新工作,提高塑料机械及成套设备的整体水平。

3. 热固性塑料(第12章~第16章)

以含有多个可反应官能团(2个以上)的低分子质量单体或预聚物为主体,加入(或不加)固化剂、填料等添加剂,在加热、加压下或在紫外光作用下,进行化学反应,交联固化成为不溶不熔物质的一类合成树脂称为热固性树脂。热固性树脂通常为液态或受热时可熔融塑化的固态物料,成型加工时具有流动性,可像热塑性塑料一样对其赋形。不同的是,热固性树脂具有活性官能团,在一定条件下发生分子间反应,形成网状或三维体型结构的高聚物,从而固化定型。热固性树脂固化后称为热固性塑料。热固性树脂的固化过程是不可逆的化学变化,由于分子链间化学键的束缚,原有的单个分子间不能再互相滑移。所以,热固性塑料不再具有可塑性,定型后再加热,即使达到分解温度材料也不会再软化流动。

常用的热固性树脂主要有酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂及不饱和聚酯树脂等。其加工成型方式主要有模压成型、传递成型及注射成型。



第1章 聚乙烯

1.1 概述

聚乙烯(Polyethylene, PE)是以乙烯为单体聚合而成的热塑性聚合物,分子结构简单,分子式为 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 。作为塑料使用的聚乙烯,其平均相对分子质量要在1万以上。根据聚合条件不同,平均相对分子质量从数万至数百万变化。聚乙烯原料来源丰富,价格低,具有优异的电绝缘性和化学稳定性,易于成型加工,并且品种较多,可满足不同的性能要求。因而,从它问世以来发展迅速,是目前产量最大的树脂品种,用途极为广泛。

最早出现的聚乙烯是英国帝国化学公司(ICI)于1933年在100~300 MPa高压下合成的低密度聚乙烯(LDPE),1939年建成世界首套釜式法LDPE生产装置并开始工业化生产。1953年,德国化学家齐格勒(Ziegler)采用 $TiCl_4-AlEt_3$ 为催化剂,在低压下合成了高密度聚乙烯(HDPE)。

1954年,意大利蒙特卡蒂尼(Montecatini)公司实现了HDPE的工业化生产。1957年,美国菲利普(Phillips)石油化学公司采用载于 $SiO_2-Al_2O_3$ 上的氧化铬为催化剂,实现HDPE的工业化生产。1960年,美国标准石油公司(Standard Oil Co)采用载于 $SiO_2-Al_2O_3$ 上的氧化钼为催化剂实现HDPE的产业化。上述三种为第一代HDPE生产工艺,主要缺点有催化效率低、处理工艺复杂、聚合控制困难。20世纪70年代以后,高效催化剂和不脱挥工艺的研发使得HDPE的生产效率大大提高,成为第二代生产工艺,从此HDPE成为通用树脂中最重要的品种之一。

1958年,杜邦公司(DuPont)采用低压法建成世界第一套线型低密度聚乙烯(LLDPE)装置,并于1960年投产。LLDPE是乙烯与 α -烯烃的共聚物,其聚合机理也为配位聚合,分子链呈线性结构,含少量短支链。随着LLDPE的不断发展,1977年美国联碳化学公司(Union Carbide, UCC)采用气相低压法生产了LLDPE。1979年,美国陶氏(Dow)化学公司采用溶液低压法生产LLDPE。这些新方法和新工艺的出现,使得LLDPE的开发和生产获得突破性进展,与LDPE、HDPE一同成为PE家族中的三大重要成员。

超高分子量聚乙烯(Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)最早由德国赫斯特公司于1958年工业化生产,随后美国赫尔克勒斯(Hercules)公司、日本三井石化公司、荷兰DSM公司相继开发出UHMWPE生产工艺,目前这几家公司仍是UHMWPE主要生产商。

我国从20世纪60年代开始,通过引进国外技术和多年的发展,PE从生产技术和装