

“十五”国家重点图书
材料科学与工程系列教材

高分子材料

主 编	冯孝中	李亚东
副主编	闫春绵	张旺玺
编 委	张治红	高丽君

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了三大高分子材料中已大规模工业化生产且比较常用的主要品种。阐明了它们的组成、结构、使用性能、加工工艺特性和主要用途,同时也阐明了它们的材料组成、结构与性能、应用的相互关系等。全书分为3篇(共23章)。第1篇(共12章)主要介绍塑料材料;第2篇(共4章)主要介绍橡胶材料及弹性体;第3篇(共7章)主要介绍合成纤维材料。

本书是高分子材料及相关专业的教材,也是从事高分子材料研究与加工专业的技术及管理人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料/冯孝中等主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.2

(材料科学与工程系列教材)

ISBN 978-7-5603-2467-8

I . 高… II . 冯… III . 高分子材料-高等学校-教材
IV . TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 008957 号

责任编辑 张秀华 许雅莹

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451 - 86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 19.75 字数 457 千字

版 次 2007年2月第1版 2007年2月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2467-8

印 数 1~4 000

定 价 26.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

人类的历史按材料来划分,经历了旧石器、新石器、青铜器、铁器时代。自20世纪中叶,随着人工合成高分子材料的出现,可以认为人类社会已经跨入高分子时代。随着科学技术的发展,合成高分子材料在工农业生产、国防建设和日常生活的各个领域发挥着极其重要的作用。可以说,21世纪已经成为高分子世纪。

有关高分子及其改性材料的国内外科技文献浩如烟海,涉及范围极广,内容极为丰富。本书限于篇幅并考虑到作为基础性教材的宗旨,我们向读者重点介绍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、性能及应用。我们衷心地希望,通过本书使读者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等,以便能够正确地选择材料、设计制品、选定加工方法及确定成形工艺条件。本书是高分子材料及相关专业的教材,同时也是从事高分子材料研究及加工专业的技术及管理人员的参考书。

本书由郑州轻工业学院和中原工学院共同编写,具体编写分工如下:第1篇第1、7章由郑州轻工业学院李亚东编写,第1篇第2、4章由郑州轻工业学院张治红编写,第1篇第3章及第2篇全篇由郑州轻工业学院闫春绵编写,第1篇第5、6、9~12章由郑州轻工业学院冯孝中编写,第1篇第8章由郑州轻工业学院高丽君编写,第3篇第1~5、7章由中原工学院张旺奎编写,第3篇第6章由中原工学院张瑞文编写,全书由冯孝中、李亚东负责统稿。

在本书编写的过程中得到了诸多同事的支持和帮助,参阅了许多作者的专著、教材、论文等,在此一并表示衷心的感谢!

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

编 者

2006年9月于郑州

目 录

第 1 篇 塑 料

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 塑料的定义及分类	(1)
1.2 塑料的实用性能及应用	(2)
1.3 塑料工业的发展简史及展望	(4)
1.4 选材在塑料加工业中的重要性	(6)
第 2 章 聚乙烯	(7)
2.1 聚乙烯的制备及产物特点	(8)
2.2 聚乙烯的结构与性能	(13)
2.3 聚乙烯加工及应用	(22)
2.4 聚乙烯的改性	(26)
思考题	(32)
第 3 章 聚丙烯	(33)
3.1 聚丙烯的制备与分类	(33)
3.2 聚丙烯的结构与性能	(33)
3.3 聚丙烯加工及应用	(40)
3.4 聚丙烯的改性	(43)
思考题	(47)
第 4 章 聚氯乙烯	(48)
4.1 聚氯乙烯的制备	(48)
4.2 聚氯乙烯的结构与性能	(48)
4.3 聚氯乙烯加工及应用	(52)
4.4 聚氯乙烯的改性	(58)
思考题	(61)
第 5 章 聚苯乙烯类塑料	(63)
5.1 聚苯乙烯	(63)
5.2 间规聚苯乙烯	(68)
5.3 高抗冲聚苯乙烯	(70)
5.4 ABS 塑料	(72)
5.5 其他聚苯乙烯类塑料	(77)
思考题	(79)

第 6 章 聚丙烯酸类塑料	(80)
6.1 聚甲基丙烯酸甲酯的制备	(80)
6.2 聚甲基丙烯酸甲酯的结构与性能	(81)
6.3 聚甲基丙烯酸甲酯的加工及应用	(84)
6.4 其他丙烯酸塑料	(86)
思考题	(87)
第 7 章 热固性树脂及塑料	(88)
7.1 酚醛树脂及其塑料	(88)
7.2 氨基树脂及其塑料	(96)
7.3 环氧树脂及其塑料	(101)
思考题	(114)
第 8 章 聚酰胺类塑料	(115)
8.1 脂肪族聚酰胺	(116)
8.2 芳香族聚酰胺	(122)
8.3 半芳香聚酰胺	(124)
思考题	(128)
第 9 章 聚酯类塑料	(129)
9.1 聚碳酸酯	(129)
9.2 脂肪族聚酯	(135)
9.3 聚芳酯	(140)
9.4 不饱和聚酯树脂及塑料	(141)
思考题	(146)
第 10 章 聚醚类塑料	(148)
10.1 聚甲醛	(148)
10.2 聚苯醚和改性聚苯醚	(154)
10.3 氯化聚醚	(157)
10.4 聚苯硫醚	(159)
10.5 聚醚醚酮	(162)
10.6 聚醚腈	(164)
思考题	(164)
第 11 章 聚砜类塑料	(166)
11.1 双酚 A 型聚砜 (PSF)	(167)
11.2 聚芳砜 (PAS)	(169)
11.3 聚醚砜 (PES)	(171)
11.4 聚砜类塑料的改性	(173)
思考题	(173)
第 12 章 氟塑料	(174)
12.1 聚四氟乙烯	(174)

12.2	聚三氟氯乙烯	(179)
12.3	聚全氟乙丙烯	(182)
12.4	可熔性聚四氟乙烯	(185)
	思考题	(187)
	参考文献	(188)

第 2 篇 橡 胶

第 1 章	绪 论	(191)
1.1	橡胶材料的基本特征	(191)
1.2	橡胶的分类	(192)
1.3	橡胶原材料	(193)
1.4	橡胶的加工工艺	(195)
1.5	橡胶的性能指标	(195)
第 2 章	天然橡胶	(197)
2.1	天然橡胶的来源、制备及分类	(197)
2.2	天然橡胶的组成、结构及性能	(200)
2.3	天然橡胶的改性	(204)
2.4	杜仲橡胶和古塔波橡胶	(205)
2.5	天然橡胶的应用	(206)
	思考题	(206)
第 3 章	合成橡胶	(207)
3.1	通用合成橡胶	(207)
3.2	特种合成橡胶	(227)
	思考题	(234)
第 4 章	热塑性弹性体	(235)
4.1	聚氨酯类热塑性弹性体	(235)
4.2	苯乙烯类热塑性弹性体	(236)
4.3	聚烯烃类热塑性弹性体	(237)
4.4	聚酯型热塑性弹性体	(238)
4.5	聚酰胺类热塑性弹性体	(239)
	思考题	(239)
	参考文献	(239)

第 3 篇 纤 维

第 1 章	绪 论	(241)
1.1	纤维的概念及分类	(241)
1.2	成纤高聚物的基本特性	(242)
1.3	纤维的主要生产方法	(244)

1.4	纤维的发展概况	(247)
1.5	纤维常用的基本概念	(249)
第2章	聚酯纤维	(251)
2.1	概 述	(251)
2.2	PET 纤维	(251)
2.3	PTT 纤维	(255)
2.4	聚乳酸纤维	(257)
第3章	聚丙烯腈纤维	(262)
3.1	聚丙烯腈的结构与性能	(262)
3.2	聚丙烯腈纺丝成形	(264)
3.3	差别化聚丙烯腈纤维	(277)
3.4	碳纤维	(280)
第4章	聚酰胺纤维	(283)
4.1	概 述	(283)
4.2	脂肪族聚酰胺纤维	(284)
4.3	芳香族聚酰胺纤维	(284)
第5章	聚烯烃纤维	(287)
5.1	聚丙烯纤维	(287)
5.2	超高分子量聚乙烯纤维	(288)
第6章	纤维素纤维	(291)
6.1	概 述	(291)
6.2	粘胶纤维的性能与应用	(291)
6.3	粘胶纤维的生产	(293)
6.4	非粘胶法制造纤维素纤维	(298)
第7章	其他纤维	(301)
7.1	大豆蛋白纤维	(301)
7.2	聚乙烯醇纤维	(303)
7.3	聚氨酯弹性纤维	(304)
参考文献		(306)

第 1 篇 塑 料

第 1 章 绪 论

塑料作为一种原料易得、性能优越、加工方便和加工费用相对低廉的合成高分子材料,在繁多的材料之中别具一格。随着塑料材料在工农业生产、人民生活及各种高新技术领域的广泛应用,塑料材料及其制品需求迅速增长,获得了超越金属等传统材料的高速发展(见表 1.1),在材料工业中已占有相当重要的地位。毫不夸张地说,从摇篮到坟墓几乎天天都要接触到,我们的衣食住行已经离不开各种各样的塑料制品了。

建国以来,我国的塑料制品工业从无到有得到了长足的发展,目前已基本可生产现有的所有塑料品种,塑料产销量也跃入了大国行列,并仍在迅速发展之中。但与发达国家相比,在产量、质量、规格、品种等诸方面仍存在较大差距。

表 1.1 近几年世界各区域塑料材料发展情况

地 区	2002 年			2003 年			2004 年		
	产量 /Mt	增长率 /%	份额 /%	产量 /Mt	增长率 /%	份额 /%	产量 /Mt	增长率 /%	份额 /%
亚洲	60	1.7	30.9	69	15.0	34.2	73	5.8	34.4
欧洲	60	3.4	30.9	63	5.0	31.2	65	3.2	30.7
北美	50	2.0	25.8	53	6.0	26.2	55	3.8	25.9
其他	20	33.3	10.3	18	- 10.0	8.9	19	5.6	9.0
合计	190	40.4	97.9	203	16	100	212	18.4	100

1.1 塑料的定义及分类

塑料离我们这么近,那么塑料到底是什么? 塑料一词是怎么定义的呢?

塑料是指以合成树脂(或天然树脂改性)为主要成分,加入(个别情况下也可以不加入)某些具有特定用途的添加剂,经加工成形而构成的固体材料(室温下弹性模量为 $10^3 \sim 10^4$ MPa)。

塑料种类繁多,彼此性质互有差异。例如,塑料可以是软的(如软聚氨酯泡沫塑料)或硬的(如聚甲醛塑料);透明的(有机玻璃)或不透明的(酚醛塑料);耐热的(如聚芳砜塑料)或热水即可使之变软的(低密度聚乙烯塑料);轻于水的(如聚丙烯塑料)或重于铁的(如铅填充的环氧树脂塑料)等。

塑料的性能主要取决于树脂(当然与其他组分,如稳定剂、润滑剂、填充剂、增塑剂、交联剂、色料等的加入也有重要关系),所以,人们通常用塑料中树脂组分的结构组成来命名和区分塑料,如树脂组分为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛,则可称为聚乙烯塑料、聚丙烯塑料、聚氯乙烯塑料、聚苯乙烯塑料、聚甲醛塑料,或称乙烯塑料、丙烯塑料、氯乙烯塑料、苯乙烯塑料、甲醛塑料。这就是依据塑料的基本化学组成分类,按照这种分类方法,塑料可分为聚烯烃塑料、乙烯基塑料、聚酰胺塑料、氟塑料等,每一类别中,均有许多不同的品种。

除此之外,根据分类目的不同,目前比较通用的塑料分类方法还有以下几种。

从树脂制造的化学反应类别可分为加聚型塑料和缩聚型塑料。

从塑料应用角度可分为通用塑料、工程塑料、功能塑料。通用塑料指产量大、用途广、易加工、成本低廉的塑料,如酚醛塑料、氨基塑料、聚乙烯塑料、聚丙烯塑料、聚氯乙烯塑料等;工程塑料除具有通用塑料所具有的一般性能外,还具有优异的力学性能以及耐热性、耐化学腐蚀性等优异的理化特性,在苛刻的环境中可以长时间工作,并保持固有的优异性能,适宜在工程上作为结构材料使用,如聚碳酸酯、聚酰胺、聚甲醛、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、ABS等;功能塑料指的是有某种或某些特殊性能的塑料,如导电塑料、导磁塑料、磁性塑料、耐高温塑料、可控降解塑料、光敏塑料、离子交换树脂、生物相容医用塑料、可食塑料等。

从加工性能可分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料加热时变软以至熔融流动,冷却时凝固变硬,这种过程是可逆的,可以反复进行;热固性塑料在第一次加热时可以软化流动,加热到一定温度时产生分子链间化学反应,形成化学键,成为网状或三维体型结构而固化变硬,这一过程是不可逆的化学变化,固化后再加热时不再能使其变软和流动。

从成形方法和形态可分为模压塑料、层压塑料、粒料、粉料、糊塑料、塑料溶液等。

1.2 塑料的实用性能及应用

塑料是一种具有多种特性的实用材料。由于塑料性能的多样化随之带来了实用性能的多样化,基本每一个品种在应用性能上都有特长。塑料在实用性能上的多样化特点,一方面来源于塑料大分子的结构和组成特点;另一方面来源于塑料性能的可调性,即指通过许多不同的途径可以改变其性能,以满足使用上的各种要求。塑料常用的改性方法有共混、共聚、复合、增强、发泡、添加不同助剂和进行不同的加工处理等。

从应用的角度出发,将塑料在工程方面的主要实用性能归纳如下。

(1)密度:塑料一般都比较轻,各种泡沫塑料的相对密度为 $0.01 \sim 0.5$,普通塑料的相

对密度为 0.9~2.3,因此,对要求减轻自重的车辆、船舶、飞行器等机械装备和建筑来说,塑料材料有着特殊的意义。

(2)电性能:塑料材料在电学性能方面有着极其宽广的性能指标,它们的介电常数小到 2 左右,体积电阻率高达 $10^{16} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$,介电损耗 ($\tan \delta$) 低到 10^{-4} ,因而总的来说,大多数塑料在低频、低压的情况下具有良好的电器绝缘性,不少塑料即使在高压、高频条件下也能做电气绝缘和电容器介质材料。可以说,今天的电子、电工技术离开塑料材料是不可想象的。

(3)热性能:塑料的许多性能对温度有强烈的依赖性,在性能-温度坐标图上呈现多种转变过程。从实用角度看,多数材料的熔点或软化点都不高,因而限制了它们的应用。一般塑料的热膨胀系数比金属材料大几倍或几十倍,这也使塑料在工程上的应用受到限制。塑料本身热导率极低,是热的不良导体或绝热体,通常塑料的热导率比金属要小上百倍到上千倍之多,而比静止空气高得多,塑料的这种重要性能是被用作绝热保温材料的依据。泡沫塑料的导热率与静止空气的导热率相当,这对塑料在保温设施中的应用是极为有利的,因此,聚苯乙烯、聚氨酯等许多泡沫塑料被广泛地应用于冷藏、建筑隔热、节能装置和其他绝热工程中。然而塑料的极低的热导性在塑料的成形加工和作为摩擦材料的应用中造成了不少弊病。

(4)力学性能:塑料材料的机械性能随品种变化较大,柔软、坚韧、刚脆均有,大多数的模塑品的刚度与木材相近,属于坚韧固体材料。至于强度,不同塑料差别很大,拉伸强度从 10 MPa 到 500 MPa,甚至更大。塑料因为质量轻故比强度高,接近或超过传统的金属材料。如尼龙 66 定向细丝,密度约为 1.14 g/cm^3 ,抗张强度约为 500 MPa; 钢丝密度为 7.8 g/cm^3 ,抗张强度约为 3 200 MPa。如按单位质量计算强度,尼龙为 $500/1.14 = 438$,钢丝为 $3\ 200/7.8 = 410$ 。若尼龙加 30% 玻璃纤维增强,抗张强度可增加一倍,密度为 1.35 g/cm^3 ,故比强度远超过钢丝。普通塑料特别适用于受力不大的一般性结构件,如仪器仪表、常压低压容器、管道管件等化工设备以及机车车辆壳体等。

(5)减震消音性能:巨大的冲击和频繁的振动是十分有害的,它们除了造成机器零部件的损坏和缩短使用寿命以外,还会发出损伤人们身心健康的噪声,恶化环境。由于某些塑料柔顺而富于粘弹性,当它受到外在的机械冲击振动或频繁的机振、声振等机械波作用时,材料内部产生粘弹内耗将机械能转变成热能,因此,工程上利用它们作为减震消音材料。如机械设备、仪器、仪表在运输过程中用泡沫防震,利用塑料齿轮使齿轮传动中产生的冲击和由冲击产生的噪声明显改善。

(6)耐磨性能:大多数塑料摩擦系数很小,且具有优良的减磨、耐磨和自润滑特性,许多工程塑料制造的摩擦零件可以在各种液体摩擦(包括油、水和腐蚀介质等)、边界摩擦和干摩擦等条件下有效地工作,如各种氟塑料以及用氟塑料增强的聚甲醛、尼龙等。塑料的耐磨性质为许多金属耐磨材料所不及,因此,塑料常常用于制造轴承、活塞环、叶片叶轮和凸轮齿轮等,在机械工程上获得了广泛的应用。

(7)耐腐蚀性能:一般塑料都有较好的化学稳定性,对酸、碱、盐溶液、蒸汽、水、有机溶剂等具有不同程度的稳定性,超过了金属与合金,因此,广泛用作防腐材料,如聚乙烯塑料、玻璃钢等。号称“塑料王”的聚四氟乙烯甚至能耐“王水”等极强腐蚀性电介质的腐蚀。

(8) 光学性能: 多数塑料如 PE、PP、PVC、PC、PS 和丙烯酸类是部分结晶或无定形的, 有些塑料虽然结晶度高, 但其晶粒可以控制得很小, 如尼龙、聚酯等, 所以它们都可以做成透明或半透明的制品。其中 PS 和丙烯酸类塑料像玻璃一样纯洁透明, 常用作特殊环境下的玻璃替代品。利用 PVC、PE、PP 等塑料薄膜既透光又保暖的特性, 通过适当的稳定, 大量地用于农用薄膜材料。

(9) 介质阻透性能: 塑料是一类具有多种防护性能的材料。由于多数塑料具有很小的吸水、透水、透气性能, 比木材、纸张要小得多, 因而常常将塑料薄膜、箱、桶等用作包装用品用以保护物品。其中无毒材料用于包装食品和医药; 某些透气性较好而透湿性较差的材料特别宜于包装水果; 一般的塑料薄膜材料可用于包装工业用品和农产品。近年来, 为了满足薄膜包装上的各种要求, 出现了许多复合薄膜材料。例如, 用防水透气无毒的 PE 膜与气密无毒吸湿透湿的尼龙膜复合起来, 适合于储藏食品, 以防香味或水分的散失。

综上所述, 由于塑料优良多样的实用性能, 在工程上获得了广泛的应用, 然而作为一种新兴的工程材料, 与金属等传统材料相比, 还有很多的不足之处。例如, 聚合物材料的性能对温度的依赖性十分显著, 在不太高的温度下, 温度足以改变大分子的热运动方式和聚集状态, 甚至化学结构, 从而影响到材料的几乎所有性能, 因此, 塑料的使用温度范围不宽和耐热性较差。目前, 在国内已有相当生产能力的塑料中, 长期工作温度还没有超过 360℃ 的; 一般塑料强度较低, 刚度则更低; 易产生蠕变, 不易成形加工出尺寸精密的零件; 冷流、疲劳和后结晶等现象, 影响使用性能; 塑料的耐老化性较差, 在日晒 (包括紫外辐射)、受热或机械力长期作用等环境条件下使用时, 会逐渐失去原有的优良性能; 导热性不良和膨胀系数较大, 常常限制了不少塑料的应用等等。

随着塑料工业的不断发展和研究的不断深入, 这些缺点可以不断地得到适当的克服。近年来, 能克服这些缺点的新颖塑料或复合材料正在不断出现。

1.3 塑料工业的发展简史及展望

塑料工业是较新的重要工业之一。在很久以前, 人们只知道依靠来自天然的木材、金属、水泥、玻璃等作为工程材料。

1868 年, 人们将纤维素材料硝化, 然后加入樟脑, 制成了第一个塑料制品, 叫做硝酸纤维素塑料, 又名赛璐璐。由于它的优良机械性能、美观及良好的加工性能, 第二次世界大战前一直居于塑料的首座。1920 年又制成了另一个由纤维素加工而成的塑料, 即醋酸纤维素塑料。这些皆是利用天然高分子材料进行化学加工得到的塑料品种。

直到 20 世纪初的 1909 年才出现了第一个利用合成树脂制作的塑料, 即酚醛塑料, 从此揭开了合成塑料材料的历史。1920 年又一个合成塑料——氨基塑料诞生了, 人们称这两个品种为塑料工业的元老, 至今仍广泛地用于电器、日用品、泡沫制品、黏结剂及处理剂等方面。

1920 年, 德国化学家 H. Staudinger 提出链型高分子的概念, 指出链型高分子是由很多小的化学单元通过化学键相互连接而成的长链大分子, 建立了高分子学说。这一理论的

提出大大开阔了人们的眼界,有力地推动了高分子学科的研究和发展,同时也大大促进了塑料等高分子材料工业的发展。20 世纪 30 年代到 40 年代末,PE、PVC、PMMA、PS、环氧塑料和氟塑料等相继投入生产。

随着高分子结构理论和实用性能的不断深入研究,合成塑料的应用不断扩大。20 世纪 50 年代到 70 年代,又出现了一大批塑料新品种。从 1957 年意大利 Montecatini 公司生产的 PP 起,先后投入工业生产的有 PC、氯化聚醚、聚甲醛、PPO、聚砜和 PPS 等,这些新品种主要适用于工程需要或耐磨或为坚韧的工程塑料。

火箭、导弹和宇航技术以及原子能技术等尖端技术的迅速发展,促进了耐高温和纤维增强塑料的迅速发展。1961 年,美国杜邦公司首先研制成了 H 级聚酰亚胺薄膜。接着,聚苯咪唑、聚苯并噻唑和聚苯醚等典型的耐高温合成材料也先后投入生产,并应用到某些尖端工业中。此外,开始于 20 世纪 40 年代的玻璃纤维增强塑料,在 60 年代得到了巨大发展,一些国家已经成功地将它应用到航空工业和汽车、造船、建筑等工业中。

近年来由于石油化工的迅速发展,与其密切相关的塑料品种,如聚烯烃塑料的产量迅速增加,大量地应用于日用品、包装材料和农业薄膜等方面。随着塑料使用环境的扩大,对它提出了更高的要求,如高模量、耐高温、质轻等。为了适应这种情况,除了合成少数新材料外,主要是将老品种不断改性,其中包括共聚改性、交联改性、物理改性、化学改性、掺合改性、增强改性。如聚酰亚胺和聚砜等塑料都已发展了不少改性品种,美国 3M 公司的聚芳砜,英国的聚醚砜,美国 Amoco 公司的聚酰胺——亚胺,法国 Rhone - Poulec 公司的聚双马来酰亚胺等。由于硼纤维作为增强材料比玻璃纤维具有更好的强度、弹性模量和耐热性,因此引起了航空航天部门的巨大兴趣,此外,功能塑料近年来也发展甚快。

今后塑料的发展主要在两个方面进行:一是工程塑料;二是功能塑料。

对于工程塑料,品种已经不少。虽然一些人还在致力于研制一些新材料,如能耐 300℃ 高温的塑料制品。但在今后一个时期内,不太可能出现全新的大吨位工程塑料品种的单体和聚合物,因为开发这种产品费用巨大。因此,当前工程塑料的主要发展方向就是利用现有单体和聚合物,通过各种手段(物理或化学方法)来获得人们所需性能的新材料。在合成方面,略微改变一下聚合物的化学结构或在原有结构基础上再引入一部分其他结构,往往就可以得到性能有很大改善的新产品,如在碳酸酯分子主链中引入一定量的苯二甲酰结构就得到耐热达 160℃、加工性能良好的聚酯碳酸酯。物理改性(增强、掺混、合金、无机填充等复合材料)也是工程塑料提高物性,改善加工性能,开发新品级,扩大应用领域的重要途径之一。如目前所有的工程塑料都有被玻璃纤维和碳纤维增强品级,提高其机械强度和耐热性。一般说无定性聚合物经玻璃纤维增强后,其热变形温度只提高 10 ~ 20℃,而结晶形聚合物可提高 70 ~ 170℃。塑料改性的最大课题是搞复合材料,特别是纤维增强型复合材料。

至于功能塑料及功能复合材料,已引起许多人兴趣。离子交换树脂是第一个功能高分子材料。今后功能高分子材料的发展趋势主要致力于研制高分子催化剂、导电电磁塑料、光敏塑料、医用塑料和水声材料等。

1.4 选材在塑料加工业中的重要性

在所有高分子材料中,塑料的应用最广、品种最多、产量最大,与人们生活和技术发展关系最密切,发展潜力极大。从事高分子材料科学与工程,特别是从事塑料材料研究、开发与应用的科技人员,应深入了解塑料材料的制备方法、组成、结构与性能及其加工方法,最有效地利用已有塑料材料,为社会创造出各种优质塑料制品,并不断地研究开发出性能更优异的塑料新品种,以满足人们生活 and 科学技术发展的需要。

根据塑料成形加工业的特点,要成功地制备出好的塑料制品,应依次解决好以下问题:了解树脂性能→合理选用树脂→正确设计制件→合理设计模具→正确设定成形工艺条件→好制品。可见只有把选材和使用密切结合起来,才能真正做到物尽其用。

完全适用于任何制品的树脂是没有的,各种类型的树脂因其结构、组成不同,性能也不尽相同,所以要合理选用树脂,首先必须详细了解各种树脂的性能,这就是要求我们认真学好本篇内容的目的所在。

第 2 章 聚 乙 烯

聚乙烯 (Polyethylene, PE)是由乙烯聚合而成的聚合物,是树脂中分子结构最简单的一种。其分子式为 $[-CH_2-CH_2-]_n$,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,实际平均相对分子质量可从 1 万至数百万不等。它原料来源丰富,价格较低,具有优异的电绝缘性和化学稳定性,易于成形加工,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 (Imperial Chemical Industries Ltd)在 1933 年高压法合成的低密度聚乙烯 (LDPE),1939 年投入工业化生产,随后在世界范围内得到迅速发展。1953 年德国化学家齐格勒 (Ziegler)用低压法合成了高密度聚乙烯 (HDPE),1957 年投入工业化生产。同时投产的还有美国菲利浦 (Phillips)石油化学公司用中压法合成的高密度聚乙烯。此后,聚乙烯树脂不断有新品种问世,如超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、交联聚乙烯 (X-PE)和线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、双峰聚乙烯 (mPE)等,均得到不同程度的开发和应用。这些品种具有各自不同的结构,在性能和应用方面具有明显的差别。线型低密度聚乙烯生产工艺适应性强(可用低压和高压法生产)、节能、投资少、生产成本较低,且产品性能优良;而双峰聚乙烯产品是由高相对分子质量和低相对分子质量两部分组成,高相对分子质量部分用以保证物理机械强度,低相对分子质量部分用以改善加工性。近年开发的超低密度聚乙烯(密度为 $0.86 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$),也引人注目。

乙烯的聚合可以在高压、中压和低压下进行。据此,按合成工艺可把聚乙烯分为高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯。高压聚乙烯的分子结构与中压、低压聚乙烯相比,支链数目较多,结晶度和密度都比较低,而中压和低压聚乙烯的分子接近线型结构,结晶度和密度都比较高,所以,又把高压聚乙烯称为低密度聚乙烯 (LDPE)、低结晶度聚乙烯和支链聚乙烯。中压和低压聚乙烯则被称为高密度聚乙烯 (HDPE)、高结晶度聚乙烯、线型聚乙烯。聚乙烯除了按合成工艺分类外,工业上常见的分类方法还有,按照聚乙烯常温下的密度高低(见表 2.1)和聚乙烯的平均相对分子质量大小(见表 2.2)分类。

表 2.1 聚乙烯按密度分类

密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	分 类 名 称
< 0.900	超低低密度聚乙烯
< 0.910	极低密度聚乙烯
0.910 ~ 0.925	低密度聚乙烯
0.925 ~ 0.941	中密度聚乙烯
0.941 ~ 0.965	高密度聚乙烯

表 2.2 聚乙烯按相对分子质量分类

平均相对分子质量	分 类 名 称	
1 000 ~ 12 000	低相对分子质量聚乙烯	密度为 0.90 g/cm ³ , 低相对分子质量低密度聚乙烯
		密度为 0.95 g/cm ³ , 低相对分子质量高密度聚乙烯
< 110 000	中相对分子质量聚乙烯	
110 000 ~ 250 000	高相对分子质量聚乙烯	
250 000 ~ 1 500 000	超高相对分子质量聚乙烯	

聚乙烯的各种性能与密度、相对分子质量分布和熔体流动速率有关,如低相对分子质量低密度聚乙烯的软化温度为 80 ~ 95℃,而低相对分子质量高密度聚乙烯的软化温度为 100 ~ 110℃。因此不同品种的聚乙烯,其制品类型和用途也有所不同,低密度聚乙烯多用于薄膜,高密度聚乙烯多用于注塑和中空制品。低相对分子质量聚乙烯常温下为石蜡状物,强度和韧性都很差,但比石蜡坚韧,具有良好的耐水和耐化学腐蚀性,电性能优良,熔体黏度低 (0.1 ~ 0.2 Pa·s),通常用作润滑剂、分散剂、蜡纸涂层等,不能单独用作塑料。中、高相对分子质量聚乙烯具有优良的耐低温性、化学稳定性、电性能,适中的机械强度和良好的成形加工性,可用各种成形设备和加工方法生产管、棒、片、膜及各种用途的制品。

2.1 聚乙烯的制备及产物特点

2.1.1 低密度聚乙烯 (LDPE)

低密度聚乙烯,又称高压聚乙烯,是在高温和特别高的压力下通过典型的自由基聚合过程得到的乙烯均聚物,其密度通常为 0.910 ~ 0.925 g/cm³。早在 20 世纪 40 年代初,低密度聚乙烯已应用于电线包覆,是聚乙烯家族中最早出现的产品。工业上大规模生产低密度聚乙烯的方法系高压本体聚合法,即将高纯度乙烯在微量氧或空气、有机或无机过氧化物等引发剂作用下,于 98 ~ 343 MPa 和 150 ~ 330℃ 条件下进行自由基聚合反应而成。在工业生产上,根据聚合反应器的类型可分为釜式法和管式法。

由于高压自由基聚合历程易发生链转移,得到的聚合物存在大量支链结构,这种结构特征使其具有透明、柔顺、易于挤出等特定性能。通过控制平均相对分子质量 (MW)、结晶度和相对分子质量分布 (MWD),可以获得多种用途的低密度聚乙烯树脂。聚合物的平均相对分子质量 (简称分子量)是用组成聚合物的所有分子链的平均尺寸来表达的。塑料工业中采用熔体流动速率 (MFR)作为平均相对分子质量的量度,熔体流动速率的值与平均相对分子质量的大小成反比,它影响着树脂加工流动性和最终产品的变形难易等性能。不同牌号低密度聚乙烯的熔体流动速率差异可以很大 (MFR = 0.2 ~ 80 g/10 min),降低熔体流动速率 (即提高 MW)使大多数的强度性能提高,但同时降低了流动性。相对分子质量分布 (MWD)即多分散性被定义为重均相对分子质量与数均相对分子质量之比值。在塑料工

业中,相对分子质量分布在 3~5 之间称为窄分布,在 6~12 之间为中等分布,大于 13 即为宽分布。相对分子质量分布主要影响与流动有关的性质。当两种树脂平均相对分子质量相同时,具有较宽分布的树脂表现出更好的加工流动性。相对分子质量分布也影响低密度聚乙烯的使用性能,但是这种影响通常由于平均相对分子质量的变化而变得不显著。

低密度聚乙烯分子结构为主链上带有长、短不同支链的非线型,在主链上每 1 000 个碳原子中约带有 20~30 个乙基、丁基或更长的支链。低密度聚乙烯的结晶度与树脂中支链的含量有关,结晶度通常为 30%~40%,结晶度提高使低密度聚乙烯的刚性、耐化学药品性、阻隔性、拉伸强度和耐热性增加,而冲击强度、撕裂强度和耐应力开裂性能降低。

由于低密度聚乙烯的化学结构与石蜡烃类似,不含极性基团,所以具有良好的化学稳定性,对酸、碱和盐类水溶液具有耐腐蚀作用。它的电性能极好,具有导电率低、介电常数低、介电损耗角正切值低以及介电强度高特性,但低密度聚乙烯耐热性能较差,且不耐氧和光老化,因此,为了提高其耐老化性能,通常要在树脂中加入抗氧剂和紫外线吸收剂等。低密度聚乙烯具有良好的柔软性、延伸性和透明性,但机械强度低于高密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯。

低密度聚乙烯具有许多优良的性能,如透明性、封合性、易于加工,是当今聚合物工业中应用最广泛的材料之一。低密度聚乙烯成形加工方便,操作简单,容易大规模生产。一般的成形加工机械均可采用,最常用的方法有挤出、注射、吹塑及真空等,也可通过挤出压延的方法使低密度聚乙烯与牛皮纸、玻璃纸、铝箔、织物、型材等其他材质的基材复合制成复合材料。

2.1.2 高密度聚乙烯(HDPE)

高密度聚乙烯也称为低压聚乙烯,通常是由聚合级乙烯及少量共聚单体,在金属有机络合物或金属氧化物为主要组分的载体型或非载体型催化剂作用下,于常压至几兆帕(几十个大气压)下,按离子型聚合反应历程制得。高密度聚乙烯可采用淤浆法、溶液法、气相等工艺生产。工业上通常采用溶液聚合法,以氢为相对分子质量调节剂,汽油为溶剂,反应温度为 50~70℃。最近,高密度聚乙烯也可以由乙烯在高压 101.3~202.6 MPa,齐格勒催化剂的作用下,进行气相本体聚合而制得。由于采用了高活性催化剂,聚合所得的产品中催化剂残渣含量极低,所以,目前各种生产工艺都革掉了老工艺中脱催化剂残渣工序。

高密度聚乙烯的平均相对分子质量较高,分子结构主要为线型结构,支链少,平均每 1 000 个碳原子仅含有几个支链,因此,密度较高,结晶度也较高。高密度聚乙烯密度为 0.941~0.965 g/cm³,结晶度达 80%~90%。密度是决定高密度聚乙烯性能的关键因素。密度大,使用温度较高,硬度和机械强度较大,耐化学性能好。

高密度聚乙烯多为乙烯均聚物,有时也在其中加入少量的共聚单体(一般不超过 1%~2%),如丁烯-1、己烯-1 或辛烯-1,用以改进高密度聚乙烯的性能。共聚单体的加入使树脂的结晶度略有降低,密度有所下降。

高密度聚乙烯,可采用注射、吹塑、挤出和旋转成形等方法生产各种容器、日用杂品、工业零部件、高强度超薄薄膜,拉伸条、带、单丝、管材以及低发泡合成木材、合成纸等。

2.1.3 线型聚乙烯

线型聚乙烯包括很低密度聚乙烯 (VLDPE)、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高相对分子质量高密度聚乙烯 (HMWHDPE) 和超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)。

这类聚乙烯多为乙烯与 α -烯烃的共聚物,是在过渡金属催化剂(例如 Ziegler - Natta 的 Ti - Al 型或 Phillips 的氧化铬型)作用下,通过低压法聚合而成的。当前茂金属催化剂已成为聚烯烃生产技术的研发热点。茂金属催化剂通常由带有两个环戊二烯的锆、钛或钪化合物和甲基铝氧烷(MAO)所构成。与多活性点的铬系和钛系 Ziegler - Natta 催化剂的根本区别是:茂金属催化剂具有单活性点,从而能精确控制相对分子质量、相对分子质量分布、共聚单体含量和它们在主链上的分布。由于这类催化剂具有更大的催化活性,可将成本降低到和 Ziegler - Natta 催化剂一样,因此有人认为,茂金属催化剂对聚烯烃的影响就像是 20 世纪 70 年代后期线型低密度聚乙烯工艺对聚乙烯的影响一样深远。相对分子质量分布变窄也使树脂的可加工性变差,减少或消除这一缺陷的方法主要有:一种方法是生产双峰树脂,即相对分子质量分布的峰值多于 1,从而产生韧性和可加工性的均衡;另一种途径是生产具有较长支链的窄相对分子质量分布树脂,这些树脂基本上是线型的,但又与低密度聚乙烯类似。

1. 高相对分子质量高密度聚乙烯 (HMWHDPE)

高相对分子质量高密度聚乙烯是一种较新的聚乙烯品种,通常指线型的乙烯共聚物或均聚物。其重均相对分子质量为 20 万 ~ 50 万,密度为 $0.944 \sim 0.954 \text{ g/cm}^3$ 。高相对分子质量高密度聚乙烯具有极佳的抗环境应力开裂性能、冲击强度和拉伸强度,高的熔体强度使它可以有高拉伸比而制备薄壁制品,高相对分子质量和高密度的综合使其具有良好的刚性、高的湿气阻隔性、耐磨性和耐化学药品性,在环境条件恶劣的情况下延长制品的使用寿命。然而,长的聚合物链使其具有高黏度,难以采用常规的设备进行加工,因此希望树脂的相对分子质量分布较宽,以便同时满足成形加工与制品性能的要求。最近在催化剂和反应器技术方面的进展已经能生产出双峰、宽相对分子质量分布树脂,从而提供了加工的灵活性和最佳使用性能。高相对分子质量高密度聚乙烯的应用领域包括吹塑薄膜、压力管、大型中空容器和片材等,如物品袋、容器内衬、各种工业和矿用管、输气管、运输用大型容器、汽车油箱以及大型托盘、水库内衬等。

2. 线型低密度聚乙烯 (LLDPE)

线型低密度聚乙烯,简称 LLDPE,是乙烯与 α -烯烃(如 1-丁烯,1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等)共聚而成的低密度聚乙烯。20 世纪 70 年代初,由美国联合碳化物公司(U. C. C)首创气相流化床低压法生产,并于 1977 年发表了 LLDPE 制造专利,Dow 化学、Dupont 等公司也相继研制出新的线型低密度聚乙烯制造工艺。它是在二氧化硅为载体的铬化合物高效催化剂,或有钛、钒为载体的铬化合物催化体系的存在下,使乙烯与少量的烯烃共聚(共聚单体质量分数约为 8%),形成在乙烯主链上带有由共聚单体提供的短小支链结构。用于共聚的烯烃一般为丁烯,目前 Mobil、Dow 化学等公司已生产出以己烯或辛烯为共聚单体的线型低密度聚乙烯,并显示出优异的韧性。线型低密度聚乙烯工业生产采用的工艺有气相法、溶液法、淤浆法和高压法。