



Chapter 4 Common Materials of polymer

- 4.1 Plastics
- 4.2 Rubber
- 4.3 Fibers
- 4.4 Adhesives and Coatings

一粥一饭当思来之不易；
一丝一线恒念物力唯艰。

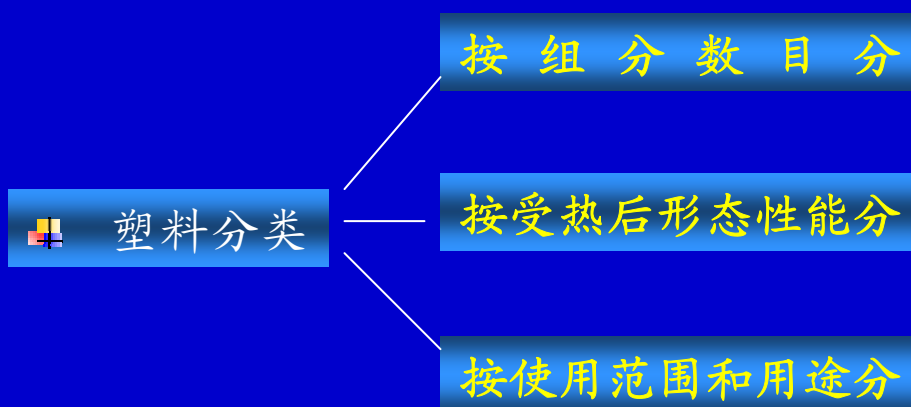


4.1 Plastics

4.1.1 Outline

1. The type and characteristics of plastics

塑料是以聚合物为主要成分，在一定条件（温度、压力等）下可塑成一定形状并且在常温下保持其形状不变的材料。





1) 按塑料热性质分类:

热塑性塑料: 受热时软化或熔融、冷却后硬化, 韧性好, 可反复成形。它包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚苯醚、聚四氟乙烯等。

热固性塑料: 在加热、加压并经过一定时间后即固化为不溶、不熔的坚硬制品, 不可再生。具有更好耐热性和抗蠕变能力。常用热固性塑料有酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、有机硅树脂等。



2) 按塑料的功能和用途分类:

通用塑料: 产量大用途广价格低的塑料。主要包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、酚醛塑料、氨基塑料等, 产量占塑料总产量的75%以上。

工程塑料: 具有较高性能, 能替代金属制造机械零件和工程构件的塑料。聚酰胺、**ABS**、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、环氧树脂等。

功能塑料: 导电塑料、导磁塑料、感光塑料等。

塑料特性:

✦ 质轻

✦ 电气绝缘性好

✦ 力学强度范围宽

✦ 防腐性优良

✦ 隔热性能好

✦ 成型加工性能好

✦



2. The composition and role of plastics

1) 合成树脂 (Synthetic resin)

塑料的主要组分。它胶粘着塑料中的其它一切组成部分，并使其具有成型性能。绝大多数塑料就是以所用树脂命名的。

2) 添加剂 (Additives)

- 稳定剂
- 增塑剂
- 润滑剂
- 填充剂和增强剂
- 着色剂
- 固化剂
-





(1) 稳定剂(Stabilizers) :

为了防止塑料在光、热、氧等条件下过早老化，延长制品的使用寿命，常加入稳定剂。稳定剂又称为防老剂，它包括：抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、变价金属离子抑制剂、光屏蔽剂等。

能抑制或延缓聚合物氧化过程的助剂称为**抗氧化剂(Antioxidants)**。抗氧化剂的作用在于它能消除老化反应中生成的过氧化自由基，还原烷氧基或羟基自由基等，从而使氧化的连锁反应终止。抗氧化剂有取代酚类、芳胺类、亚磷酸酯类、含硫酯类等。一般而言，酚类抗氧化剂对制品无污染和变色性，适用于烯烃类塑料或其它无色及浅色塑料制品。芳胺类抗氧化剂的抗氧化效能高于酯类且兼有光稳定作用。缺点是有污染性和变色性。亚磷酸酯类是一种不着色抗氧化剂，常用作辅助抗氧化剂。含硫酯类作为辅助抗氧化剂用于聚烯烃中，它与酚类抗氧化剂并用有显著的协同效应。



热稳定剂(Heat Stabilizer):主要用于聚氯乙烯及其共聚物。聚氯乙烯在热加工过程中，在达到熔融流动之前常有少量大分子链断裂放出HCl，而HCl会进一步加速分子链断裂的连锁反应。加入适当的碱性物质中和分解出来的HCl可防止大分子进一步发生断链，这就是热稳定剂的作用原理。常用的热稳定剂有：金属盐类和皂类，主要的有盐基硫酸铅和硬脂酸铅。其次有钙、镉、锌、钡、铝的盐类及皂类；有机锡类是聚氯乙烯透明制品必须用的稳定剂，它还有良好的光稳定作用。

环氧化油和酯类，是辅助稳定剂也是增塑剂；螯合剂，是能与金属盐类形成络合物的亚磷酸烷酯或芳酯，最主要的螯合剂是亚磷酸三苯酯。其单独使用并不见效，与主稳定剂并用才显示其稳定作用。



波长为290~350nm的紫外线能量达365~407kJ/mol，它足以使大分子主链断裂，发生光降解（例如，C-C键键能约为350kJ/mol，C-Cl键键能约为330kJ/mol）。**紫外线吸收剂 (UV-absorbers)**是一类能吸收紫外线或减少紫外线透射作用的化学物质，它可将紫外线的光能转换成热能或无破坏性的较长光波的形式，从而把能量释放出来，使聚合物免遭紫外线破坏。各种聚合物对紫外线的敏感波长不同，各种紫外线吸收剂吸收的光波范围也不同，应适当选择才有满意的光稳定效果。常用的紫外线吸收剂有多羟基苯酮类、水杨酸苯酯类、苯并三唑类、三嗪类、磷酰胺类等。



变价金属离子如铜、锰、铁离子能加速聚合物（特别是聚丙烯）的氧化老化过程。**变价金属离子抑制剂 (Divalent metal ions change inhibitors)**就是一类能与变价金属离子的盐联结为络合物，从而消除这些金属离子的催化氧化活性的化学物质。常用的变价金属离子抑制剂有醛和二胺缩合物、草酰胺类、酰肼类、三唑和四唑类化合物等。

光屏蔽剂 (light-Shielding agent)是一类能将有害于聚合物的光波吸收，然后将光能转换成热能散射出去或将光反射掉，从而对聚合物起到保护作用的物质。光屏蔽剂主要有炭黑、氧化锌、钛白粉、锌钡白等黑色或白色的能吸收或反射光波的化学物质。

(2) 增塑剂(Plasticizer) :

对一些玻璃化温度较高的聚合物，为制得室温下软质的制品和改善加工时熔体的流动性能，就需要加入一定量的增塑剂。增塑剂一般为沸点较高、不易挥发、与聚合物有良好混溶性的低分子油状物。增塑剂分布在大分子链之间，降低分子间作用力，因而具有降低聚合物玻璃化温度及成型温度的作用。通常玻璃化温度的降低值与增塑剂的体积分数成正比。同时，增塑剂也使制品的模量降低、刚性和脆性减小。

增塑剂可分为主增塑剂和副增塑剂两类。主增塑剂的特点是与聚合物的混溶性好、塑化效率高。副增塑剂与聚合物的混溶性稍差，主要是与主增塑剂一起使用，以降低成本，所以也称为增量剂。





在工业上使用增塑剂的聚合物，最主要的是聚氯乙烯，80%左右的增塑剂是用于聚氯乙烯塑料。此外还有聚醋酸乙烯以及以纤维素为基的塑料。常用的增塑剂多是碳原子数6~11的脂肪酸与邻苯二甲酸类合成的酯类。主要的增塑剂品种是邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）及邻苯二甲酸二甲酯、二乙酯。此外还有环氧类、磷酸酯类、癸二酸酯类增塑剂以及氯化石蜡类增量剂。樟脑是纤维素基塑料的增塑剂。

(3) 润滑剂(Lubricants) :

为了防止塑料在成型加工过程中发生粘模现象而加入的一类助剂称为**润滑剂**。润滑剂可分为内外两种。外润滑剂主要作用是使聚合物熔体能顺利离开加工设备的热金属表面，这有利于它的流动和脱模。外润滑剂一般不溶于聚合物，只是在聚合物与金属的界面处形成薄薄的润滑剂层。内润滑剂与聚合物有良好的相溶性，能降低聚合物分子间的内聚力，从而有助于聚合物流动并降低内摩擦所导致的升温。最常用的外润滑剂是硬酯酸及其金属盐类。内润滑剂是低分子量的聚乙烯等。润滑剂的用量一般为0.5~1.5%。



(4) 填充剂和增强剂(Fillers and Enhancers):

为提高塑料制品的强度和刚性，可加入各种纤维状材料作**增强剂**，最常用的是玻璃纤维、石棉纤维。新型的增强剂有碳纤维、石墨纤维和硼纤维。填充剂又称填料，其主要功能是降低成本和收缩率，在一定程度上也有改善塑料某些性能的作用，如增加模量和硬度，降低蠕变等。主要的填料种类有：硅石（石英砂）、硅酸盐（云母、滑石、陶土、石棉）、碳酸钙、金属氧化物、炭黑、玻璃珠、木粉等。增强剂和填料的用量一般为20~50%。

增强剂和填料的增强效果取决于它们与聚合物界面分子间相互作用的状况。采用偶联剂处理填料及增强剂，可增加其与聚合物之间的作用力，通过化学键偶联起来，更好地发挥其增强效果。





(5) 着色剂(Coloring agent) :

着色剂亦称色料，它赋予塑料制品各种色泽。着色剂分为染料和颜料两种。染料为有机化合物，常能溶于增塑剂或有机溶剂中。颜料可分为有机和无机化合物两类，它们颗粒较大，通常不溶于有机溶剂。

(6) 固化剂(Curing Agent) :

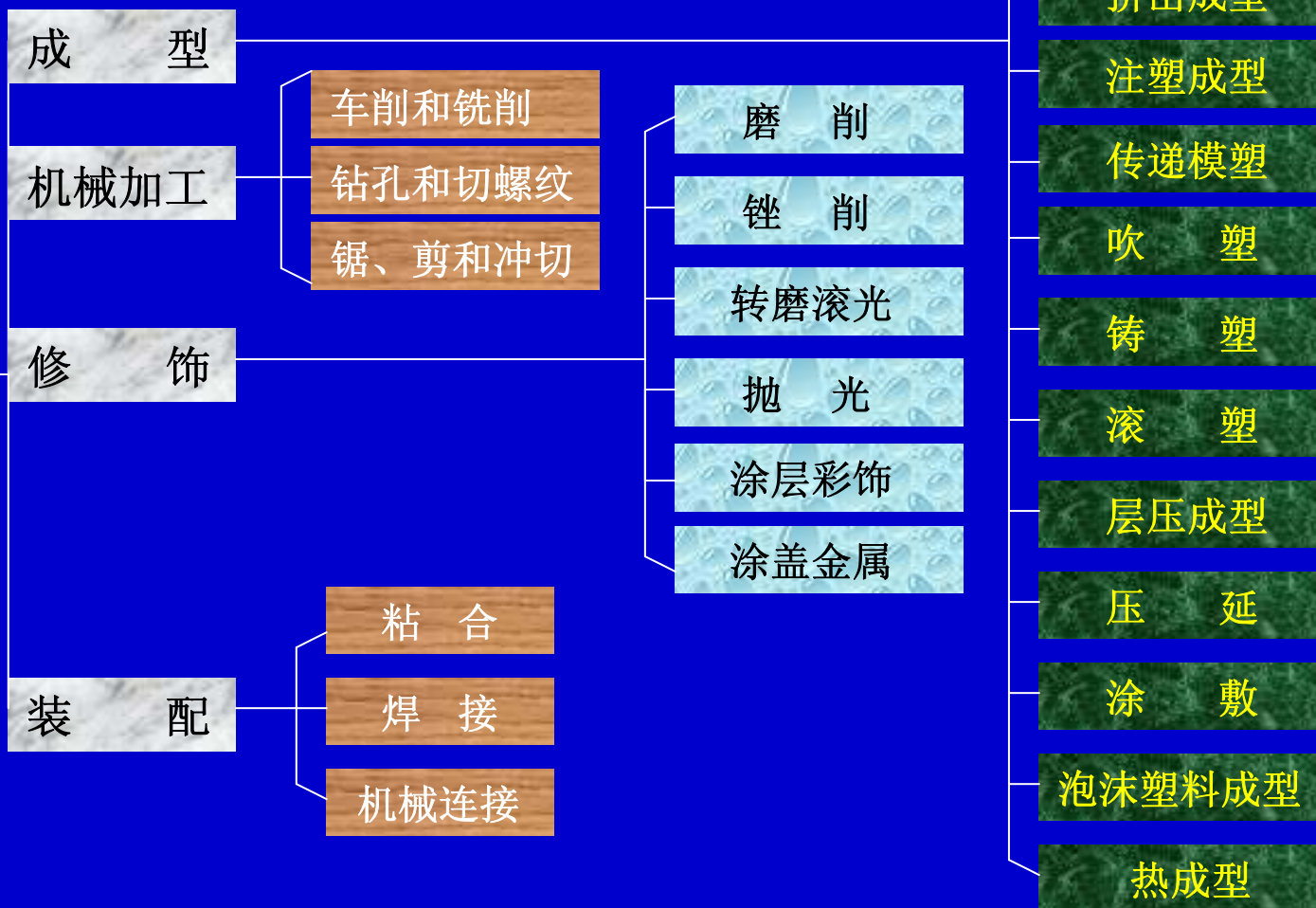
固化剂也称为变定剂，在热固性塑料成型时，线型的聚合物转变为体型交联结构的过程称为变定（固化）。在变定过程中加入的对变定起催化作用或本身参加变定反应的物质称为**变定剂**（固化剂）。例如酚醛压塑粉中所用的六次甲基四胺和不饱和树脂变定过程中加入的过氧化二苯甲酰。广义而言，各种交联剂也都可视为变定剂。

3. Brief-introduction plastics processing methods

河北工业大学高分子研究所

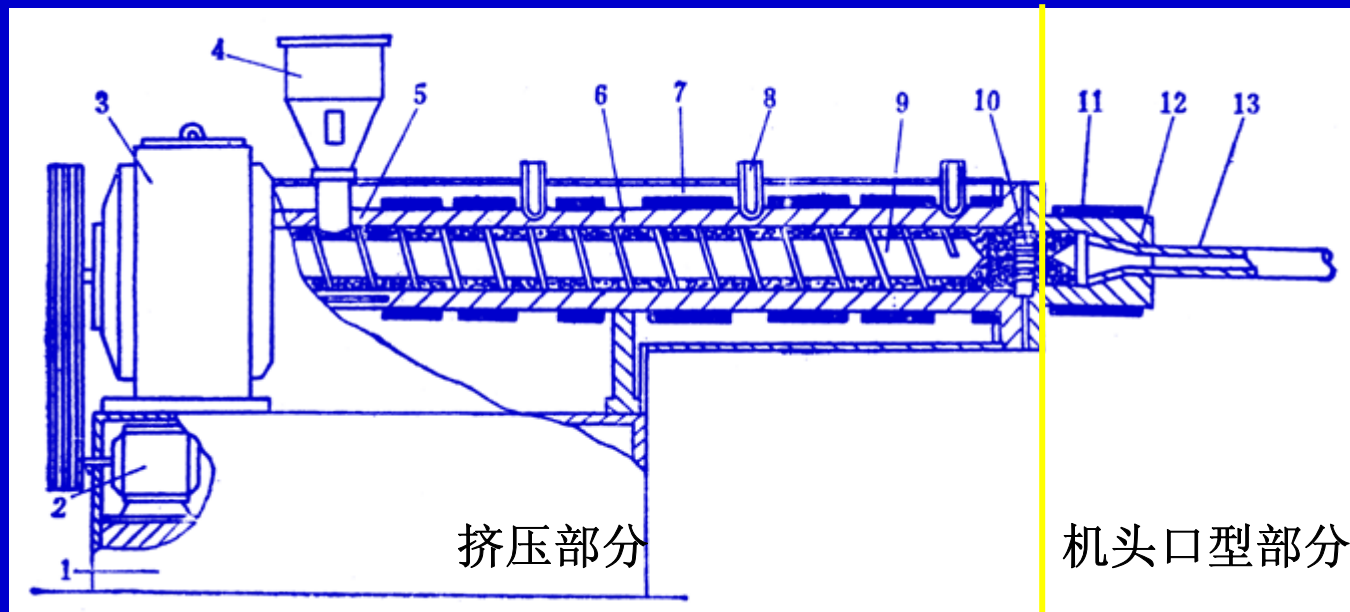


塑料制品成型加工方法





挤出成型 (Extrusion Molding) 又称挤压模塑或挤塑，是热塑性塑料最主要的成型方法，有一半左右的塑料制品是挤出成型的。挤出法几乎能成型所有的热塑性塑料，制品主要有连续生产的等截面的管材、板材、薄膜、电线电缆包覆以及各种异型制品。挤出成型还可用于热塑性塑料的塑化造粒、着色和共混改性等。



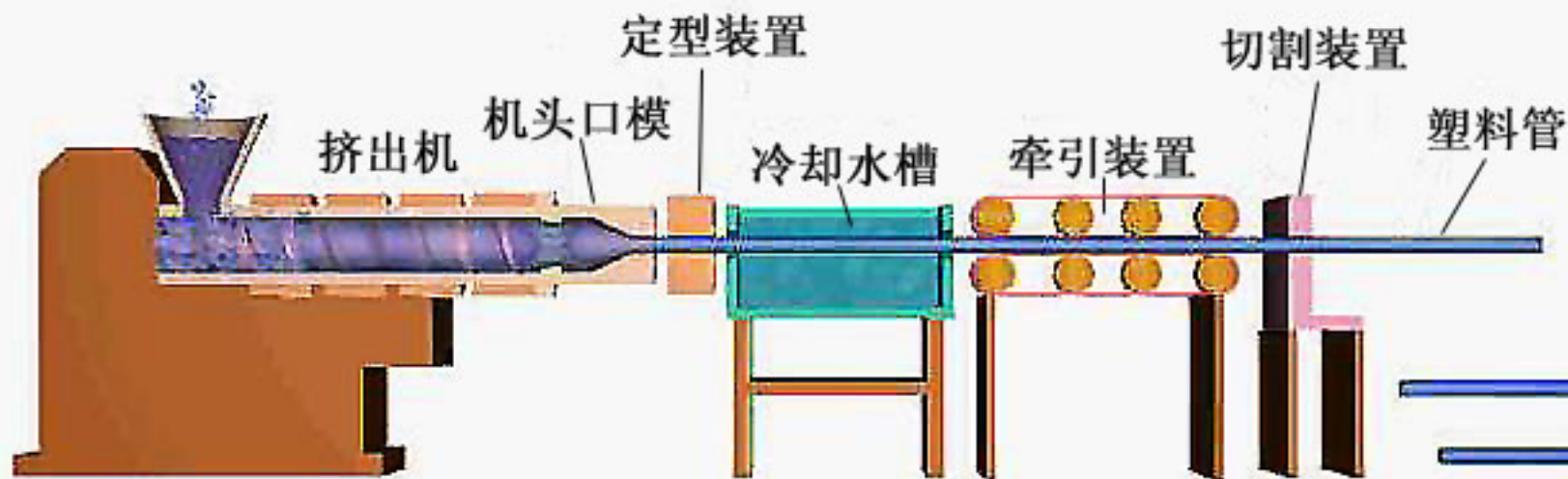
1—机座；2—电动机；3—传动装置；4—料斗；5—料斗冷却套；6—料筒；7—料筒加热器；8—热电偶控温点；9—螺杆；10—过滤板；11—机头加热器；12—机头及芯棒；13—挤出物



挤出机的特性主要取决于螺杆数量及结构。料筒内只有一根螺杆的称为**单螺杆挤出机(Single-screw extruder)**，它是当前最普遍使用的挤出机。料筒内有同向或反向啮合旋转的两根螺杆则称为**双螺杆挤出机(Twin-screw extruder)**，其塑化能力及质量均优于单螺杆挤出机。

螺杆长度与直径之比称为**长径比 L/D** ，是关系物料塑化好坏的重要参数，**长径比越大，物料在料筒内受到混炼时间就越长，塑化效果越好**。通常 L/D 在20-30之间。

按螺杆的全长可分为**加料段、压缩段、计量段**，物料依此顺序向前推进，在计量段完全熔融后受压进入模具成型为制品。重要的是挤出物熔体粘度要足够高以免挤出物在离开口模时塌陷或发生不可控的形变，因此挤出物在挤出口模时应立即采取水冷或空气冷却使其定型。对结晶聚合物，挤塑的冷却速率影响结晶程度及晶体结构，从而影响制品性能。



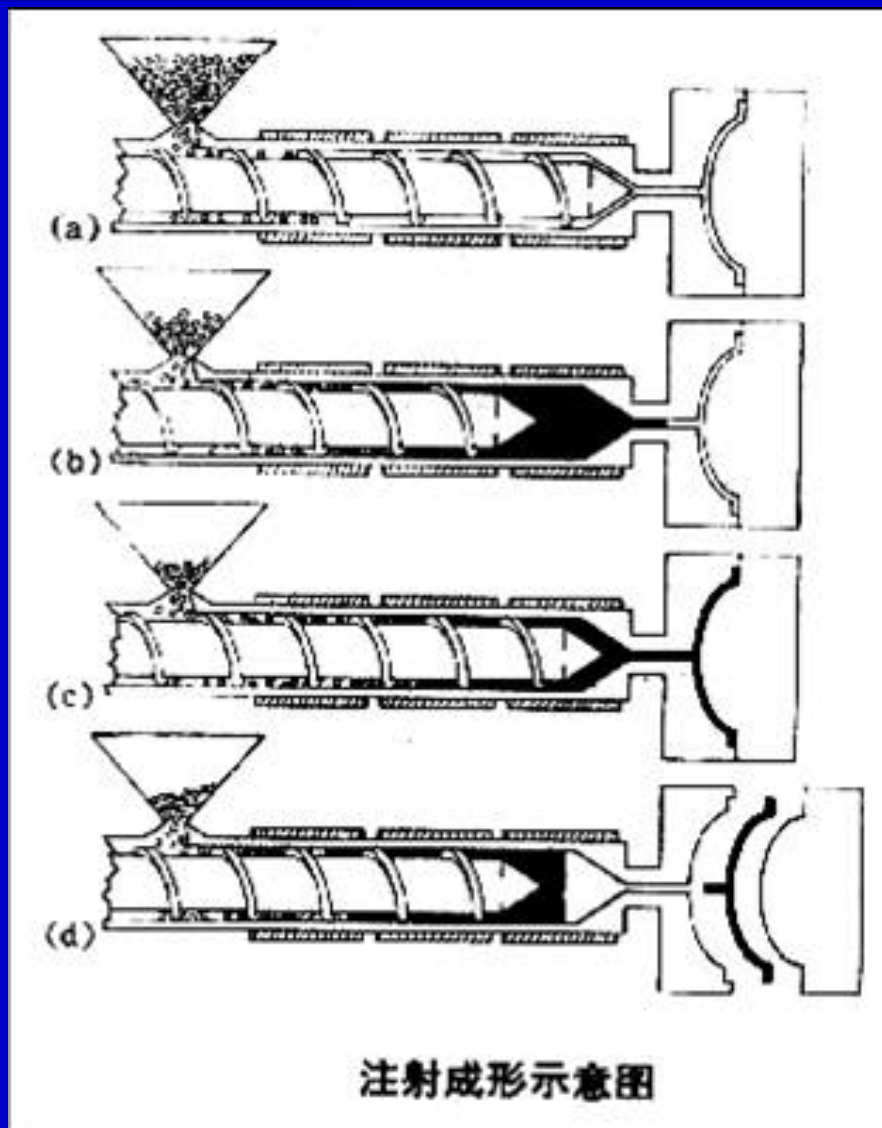
挤出硬管生产线



注射成型 (Injection Molding) 又称注射模塑或注塑，此种成型方法是将塑料（一般为粒料）在注射成型机料筒内加热熔化，当呈流动状态时，在柱塞或螺杆加压下熔融塑料被压缩并向前移动，进而通过料筒前端的喷嘴以很快速度注入温度较低的闭合模具内，经过一定时间冷却定型后，开启模具即得制品。

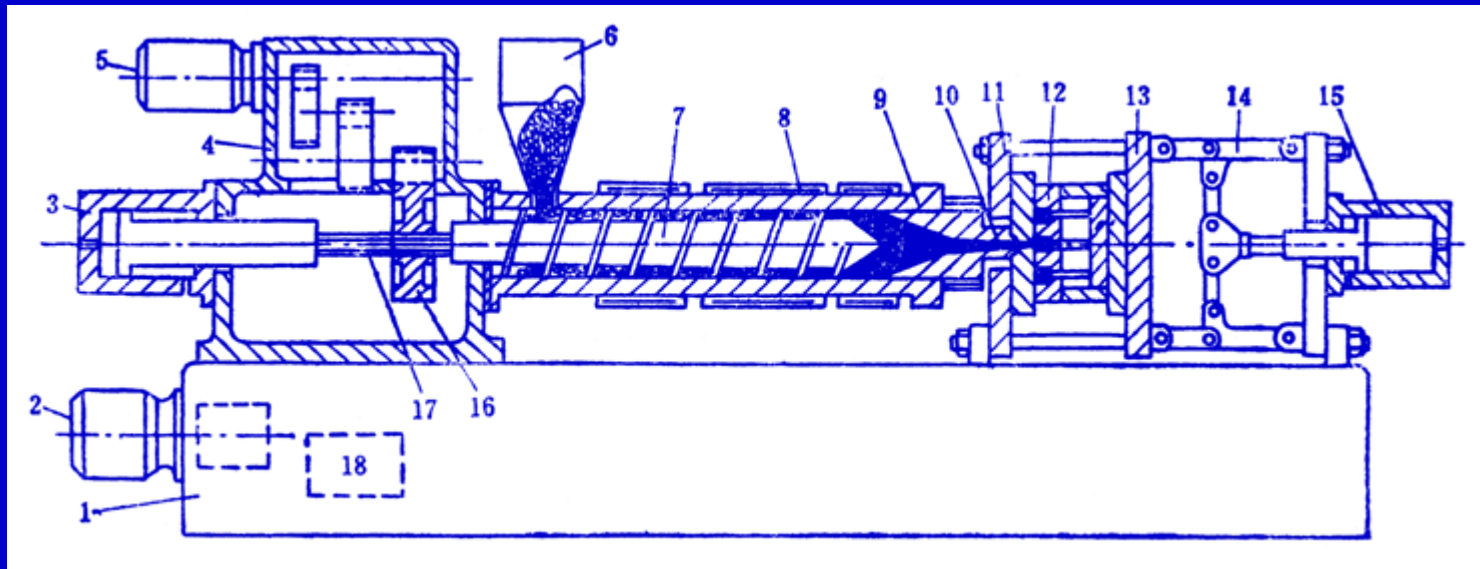
注射成型是根据金属压铸原理发展起来的。由于注射成型能一次成型制得外形复杂、尺寸精确，或带有金属嵌件的制品，因此得到广泛的应用，目前占成型加工总量的20%以上。

注射成型过程通常由塑化、充模（即注射）、保压、冷却和脱模等五个阶段组成。

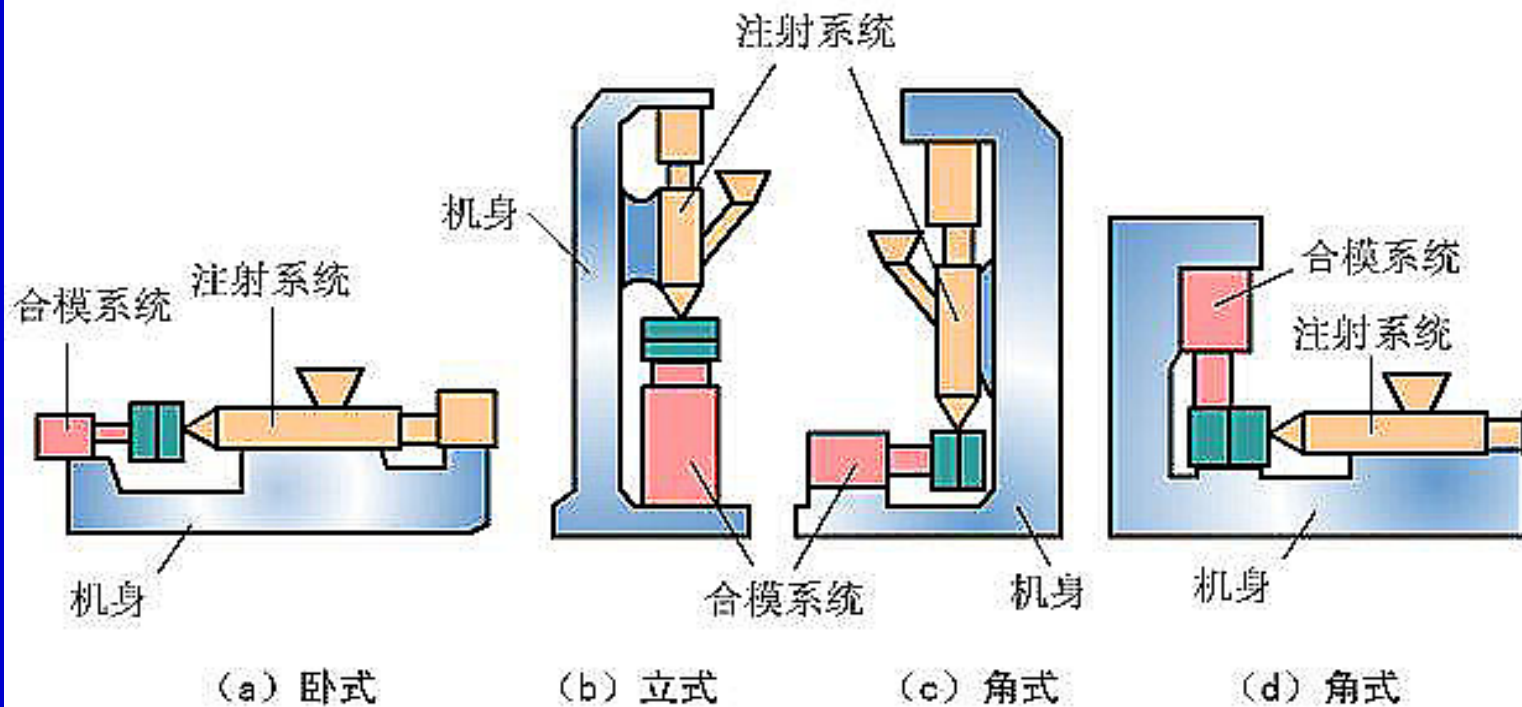




注射料筒内熔融塑料进入模具的机械部件可以是柱塞或螺杆，前者称为柱塞式注射机，后者称为螺杆式注射机。每次注射量超过60g的注射机均为螺杆式注射机。与挤出机不同的是注射机的螺杆除了能旋转外还能前后往复移动。



1—机座；2—电动机及油泵；3—注射油缸；4—齿轮箱；5—齿轮传动电动机；6—料斗；7—螺杆；8—加热器；9—料筒；10—喷嘴；11—定模板；12—模具；13—动模板；14—锁模机构；15—锁模用（副）油缸；16—螺杆传动齿轮；17—螺杆花键槽；18—油箱

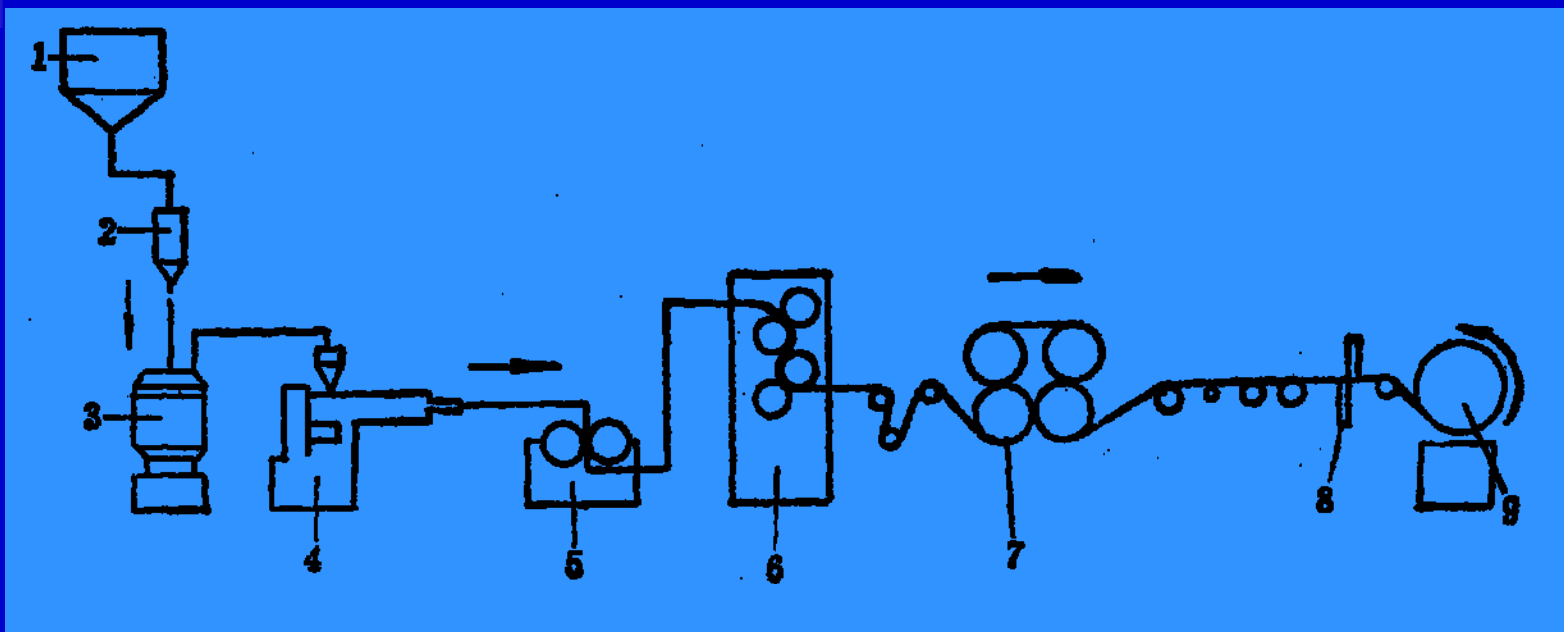


几种类型的注射机



压延成型 (Calendering Molding)是将已塑化的物料通过一组热辊筒之间使其厚度减薄，从而制得均匀片状制品的方法。压延成型主要用于制备聚氯乙烯片材或薄膜。

把聚氯乙烯树脂与增塑剂、稳定剂等助剂捏和后，再经挤出机或两辊机塑化，得塑化料，然后直接喂入压延机的滚筒之间进行热压延。调节辊距就得到不同厚度的薄膜或片材。再经一系列的导向辊把从压延机出来的膜或片材导向有拉伸作用的卷取装置。压延成型的薄膜若通过刻花辊就得到刻花薄膜。若把布和薄膜分别导入压延辊经过热压后，就可制得压延人造革制品。图4-5为压延成型法生产软质聚氯乙烯薄膜的生产工艺流程示意图。



软质聚氯乙烯薄膜生产工艺流程示意

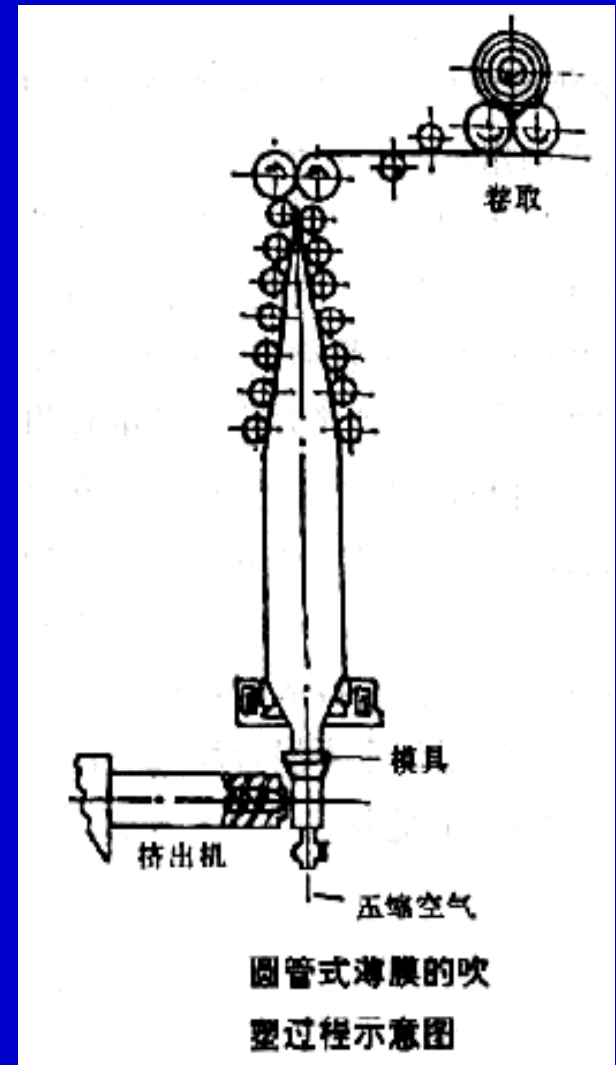
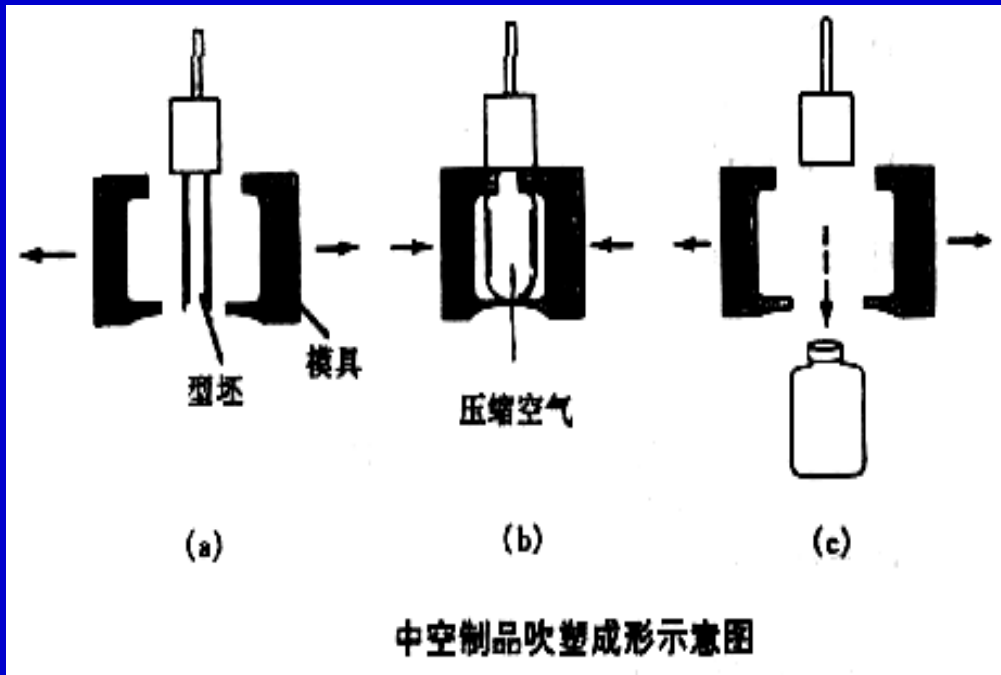
1—树脂料仓；2—计量斗；3—高速捏合机；4—塑化挤压机；5—辊筒机；
6—四辊压延机；7—冷却辊群；8—切边；9—卷绕装置



吹塑成型 (Blow Molding)只限于热塑性塑料中空制品的成型。该法是先将塑料预制成片，冲成简单形状或制成管形坯后，置入模型中吹入热空气，或先将塑料预热吹入冷空气，使塑料处于高度弹性变形的温度范围内而又低于其流动温度，即可吹制成模型形状的空心制品。

在挤出机前端装置吹塑口模，把挤出的管坯用压缩空气吹胀成膜管，经空气冷却后折迭卷绕成双层平膜，此即为吹塑薄膜的成膜工艺。

用挤出机或注射机先挤成型胚，再置于模具内用压缩空气使其紧贴于模具表面冷却定型，这就是吹塑中空制品的成型工艺。





上次课小结:

- 塑料的类型
- 塑料的组成
- 塑料的特性
- 加工的方法

合成树脂
添加剂

体现产品的本质特征
黏结作用

- 1、改进加工性能;
- 2、改进行力学性能;
- 3、改进耐燃性能;
- 4、提高使用寿命。



子曰：“不愤不启，不悱不发。”（《论语·述而》）。按宋代朱熹的解释：“愤者，心求通而未得之意；悱者，口欲言而未能之貌；启，谓开其意；发，谓达其辞。”

“愤”就是学生对某一问题正在积极思考，急于解决而又尚未搞通时的矛盾心理状态。这时教师应对学生思考问题的方法适时给以指导，以帮助学生开启思路，这就是“启”。

“悱”是学生对某一问题已经有一段时间的思考，但尚未考虑成熟，处于想说又难以表达的另一种矛盾心理状态。这时教师应帮助学生明确思路，弄清事物的本质属性，然后用比较准确的语言表达出来，这就是“发”。

举一隅不以三隅反，则不复也。

正如许冠杰在《知耻近乎勇》歌中所唱的那样：
“何必讲往日英雄/眼底草木正青葱/知耻近乎勇/成功
凭沉默耕种/有希望。”



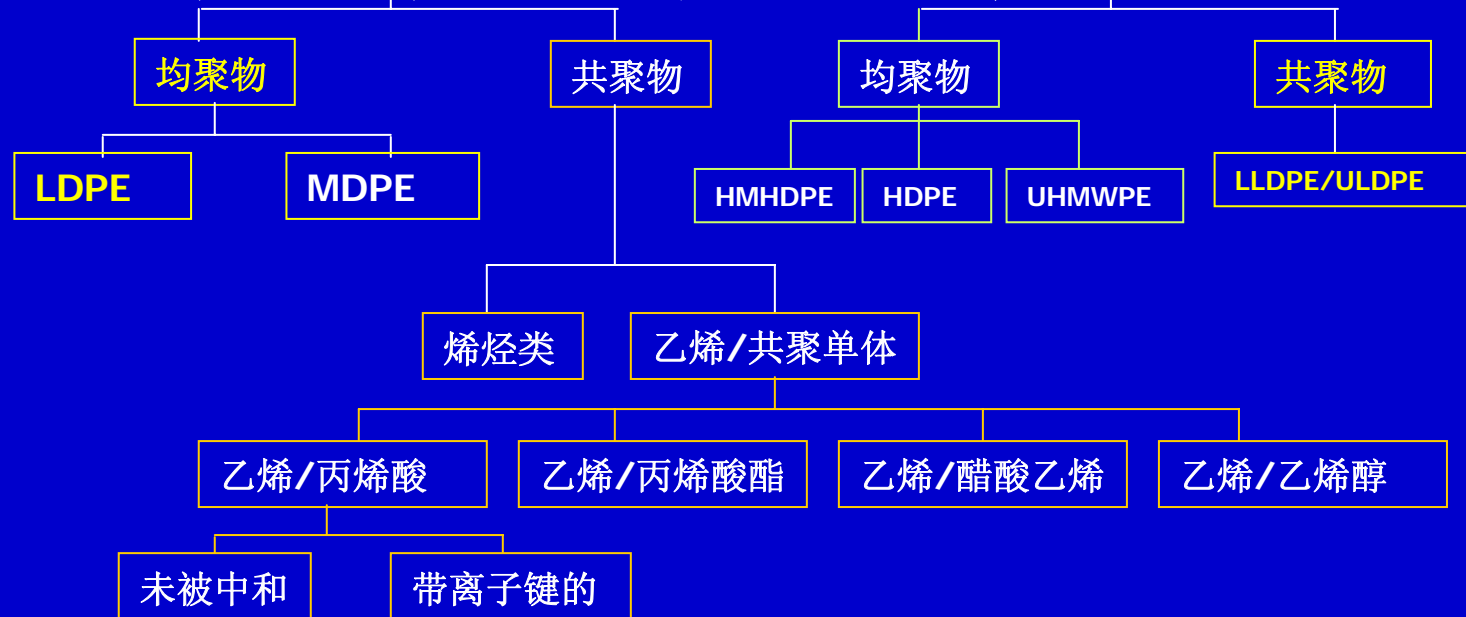
4.1.2 Thermoplastics

4.1.2.1 聚烯烃塑料(Polyolefin Plastics)

一、聚乙烯 (polyethylene, 简称PE)

1、概述

聚乙烯产品可能是均聚物也可以是共聚物，从结构上可能是支链型的或者是线性的，均聚聚乙烯的单体是乙烯，而乙烯共聚物是由乙烯与 α -烯烃或与具有极性基团的单体共聚得到。





2. 支链型聚乙烯

❖ 低密度聚乙烯 (Low Density Polyethylene, 简称LDPE)

❖ 乙烯共聚物

➤ 乙烯—乙酸乙烯共聚物

➤ 乙烯—丙烯酸乙酯共聚物

➤ 乙烯—丙烯酸甲酯共聚物

➤ 乙烯—丙烯酸类共聚物

➤ 乙烯—乙烯醇共聚物

➤ 离子聚合物



◆ LDPE

LDPE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。LDPE通常可采用管式和釜式反应器两种生产工艺，聚合时压力为150~350MPa，聚合温度在150~260℃之间，并加入适量的引发剂。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(C₂-C₆)，这种支链特征使其具有透明（结晶度通常为30~40%）、柔顺、易于挤出（分子量分布宽(5~40)、流动性好）等特性。

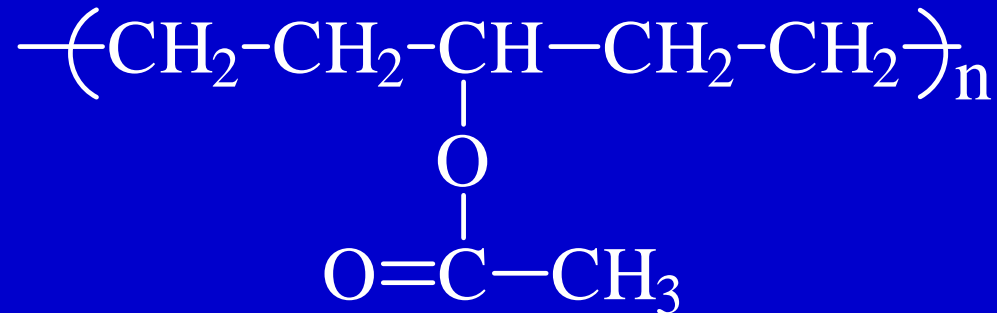
LDPE可满足大多数热塑性塑料的加工技术的要求，如吹塑薄膜（占总耗量的55%）、挤膜、挤出涂敷、电线与电缆的包覆、注塑和中空成型。

LDPE生产量降低的原因：

- HDPE可减小薄膜和中空制品的厚度；
- 同等密度LLDPE比LDPE的强度更高；
- 新的聚乙烯产品增加了使用者对原料的选择。

❖ 乙烯共聚物 (Ethylene Copolymers)

(1) EVA树脂的分子结构为:

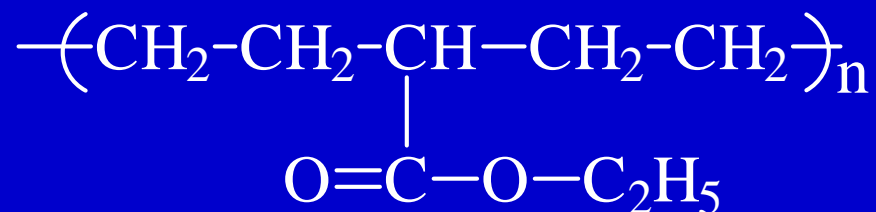


EVA的性能与VA的含量有关，VA的含量越少，EVA的性能越接近LDPE，VA的含量越多，则越接近橡胶。EVA中的VA含量可由5%~50%之间。





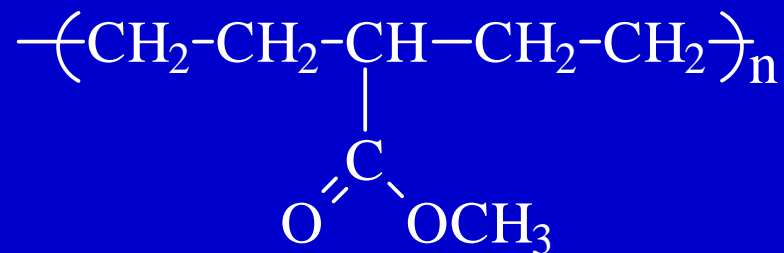
(2) EEA的分子结构式为:



共聚物中EA的含量一般为15%~30%（重量），的存在是该共聚物具有高温稳定而低温柔软的特点。



(3) EMA的分子结构为:

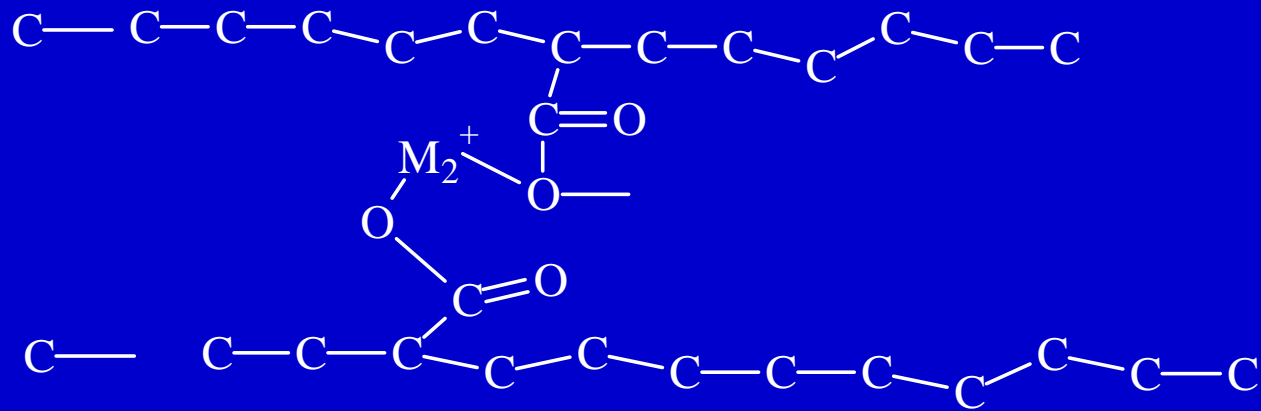


共聚物中MA的含量一般为18%~24%，与LDPE相比，MA的加入是共聚物的维卡软化点降低到大约60℃，弯曲模量降低，耐环境开裂性能明显改善，介电性能提高。



(4) 离聚体 (Ionomer)

❖ 分子结构示意图如下:





❖ Ionomer的性能特征:

Ionomer具有长链和半结晶的结构,使其具备与聚烯烃类似性能,而羧酸盐结构又赋予其以下不同于聚乙烯的特性:

(1) **力学性能** 优良的耐穿刺、耐冲击和耐磨性,其薄膜的耐磨性可与PA、PC等媲美。

(2) **低温性能** 在低温下保持卓越的耐弯曲开裂和冲击性能,某些品牌的 T_b 低至 $-74\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) **光学透明性** Ionomer中的离子键可以抑制可见光波长范围的球晶生长,使之透明性优良。

(4) **耐溶剂性** 在室温下不受任何有机溶剂和食用油的影响,也耐弱酸碱的侵蚀。

(5) **电性能** 在宽的频率范围内具有良好的介电性能。

(6) **粘合性** 与铝箔、纸、玻璃、金属和其他材料黏结性好,且易于热封合,热封合强度高。

❖ Incomer的应用:

主要有三个方面:

(1) **包装领域**: 主要是用于冷冻食品、休闲食品和药物的包装, 厚膜可作为电子产品的包装。

(2) **体育运动领域**: 用于高尔夫球和木制保龄球杆的涂层, 制造运动鞋(滑雪靴、冰鞋等)。

(3) **汽车领域**: 用于制备防震垫和防震板, 也可用于汽车外装饰。



3. 线型聚乙烯 (Linear polyethylene)

(1) 概述

A 线性聚乙烯种类

- ❖ 很低密度聚乙烯 (VLDPE)
- ❖ 线性低密度聚乙烯 (LLDPE)
- ❖ 高密度聚乙烯 (HDPE)
- ❖ 高相对分子量高密度聚乙烯 (HMWHDPE)
- ❖ 超高相对分子量聚乙烯 (UHMWPE)

等等。各种类型线性聚乙烯的性能取决于它们的平均相对分子量、相对分子量分布和树脂的密度。





B 合成特征

线性PE是在过渡金属催化剂（例如Ziegler—Natta的Ti - Al型或Phillips的氧化铬型、茂金属型）的作用下，通过低压法聚合而合成的。

C 茂金属催化剂

当前出现的茂金属催化剂已成为聚烯烃生产技术的开发热点。通常的茂金属催化剂是由带两个环戊二烯的锆、钛和铬化合物与甲基铝氧烷（MAO）所构成。

茂金属催化剂与Ziegler - Natta催化剂的根本区别：

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。



聚烯烃热塑性弹性体 (Polyolefin Plastomers (POPs)) 就是 DOW 化学公司 (The Dow Chemical Company) 用单活性点茂催化剂生产的, 商品名为 **Affinity™** 。

但是, 相对分子质量分布变窄也使树脂的可加工性变差, 目前的工作是要减少或消除这一缺陷。一种方法是生产双峰树脂 (**Bimodal Resin**), 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。另一种途径是生产窄MWD的树脂, 这些树脂基本上是线性的, 但是又与LDPE类似, 具有长的支链。

(2) 高密度聚乙烯 (High density polyethylene)

A 合 成

高密度聚乙烯,简称HDPE,也称为低压聚乙烯。它是在较低压力 [(0.1 ~ 0.5) MPa] 下由乙烯按离子型聚合反应历程得到的,所用催化剂为**Phillips型的氧化铬为基础的催化剂和钛化合物 - 烷基铝催化剂**。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℃。



B 性能特征

HDPE的平均相对分子质量较高，支链短而且少，因此密度较高，结晶度也较高。

此外，HDPE的性能随着牌号的变化而变化，这些变化与四个参数：密度、相对分子质量、相对分子质量分布及添加剂有重要关系。

密度是决定HDPE性能的关键因素。均聚物的基本结构单元为乙烯，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HDPE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。一般HDPE的密度为 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ ，均聚物的密度最高、最硬、阻隔性和熔点也最高，但是耐环境应力开裂性能（ESCR）变差。HDPE透过水蒸气和氧气的的能力随密度的增加而减少。





相对分子质量高的聚合物熔体粘度较高。HDPE的平均相对分子质量通常在4万~30万，相应的熔体流动速率在0.02~100g/10min之间。提高平均相对分子质量有利于改进熔体强度、提高制品的韧性和ESCR。

相对分子质量分布和采用的聚合工艺有关，其范围在4~30。MWD窄的HDPE在注射成型中具有低翘曲和高冲击强度，而中等及宽MWD的树脂有良好的可加工性。宽分布也可提高熔体强度和耐蠕变性。

添加剂，为了保护聚合物在加工过程中不被降解和避免制品在使用过程中被氧化，常需要加入**抗氧化剂**，包装级的HDPE中常加入**抗静电剂**。加入**紫外线吸收剂**或**炭黑**则有利于制品的耐候性和抗紫外线能力。

LDPE与HDPE性质对照

项目 \ 品种	LDPE	HDPE
制造工艺	高压法	低压法
密度 (g / c m ³)	0.91~0.93	0.92~0.97
结晶度 (%)	65~75	80~95
相对硬度	1~2	3~4
结晶熔点 (°C)	108~125	126~136
软化温度 (°C)	105~120	124~127
拉伸强度 (M P a)	10~25	20~40
断裂伸长率 (%)	100~600	20~100
缺口冲击强度 (k j / m ³)	20~50	10~30
平均相对分子质量	25 000	10 000~350 000
线膨胀系数/(×10 ⁻⁵ °C)	20~24	12~13
介电常数	2.28~2.32	2.32~2.36
击穿电压/(Kv/mm)	大于20	大于20



C 成型方法与应用

HDPE可用多种成型方法进行加工，如：片材、薄膜、管材或异型材的挤出成型、中空成型、注塑和旋转成型等。

HDPE的出现，大大开拓了PE的用途，不仅用于薄膜和包装，还用于中空吹塑和注塑容器，以及鱼网丝、管材、机械零件和代木产品，如塑料周转箱、瓦楞箱等。最近又开发了许多新产品，如HDPE微薄薄膜、单向拉伸薄膜、交叉复合薄膜、大型中空容器、输气管、输油管、护套管等。从产品情况看，各种瓶、容器和汽油桶等中空容器占HDPE总需求量的50%，25%用作薄膜、电线电缆和型材，另外多数作注塑制品，少量用作旋转成型。

在正常的加工条件下，HDPE可以经受多次热和机械作用，一般来说，可以反复加工10次而基本上不损坏其性能。这对废料回收具有明显的经济价值。



(3) 高相对分子质量高密度聚乙烯

A 概述

高相对分子质量高密度聚乙烯简称HMWHDPE (High molecular weight high density polyethylene)，是一种较新的聚乙烯品种，其重均相对分子质量为20万~50万，密度范围为0.944~0.954g/cm³。

B 性能

HMWHDPE具有极佳的ESCR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HMWHDPE具有良好的刚性、高的湿气阻隔性、耐磨性和耐化学药品性，可延长环境条件恶劣的情况下制品的使用寿命。





然而，长的聚合物链使HMWHDPE具有高粘度，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，以便同时满足成型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MWD树脂，从而提供加工灵活性和最佳使用性能。

C 应用

HMWHDPE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。

(4) 线性低密度聚乙烯

A 概述

线性低密度聚乙烯简称LLDPE (Linear low density polyethylene)。20世纪70年代初,由美国联合碳化物公司(U.C.C)首创,其采用气相流化床低压法生产,于1977年发表了LLDPE制造专利。随之,Dow化学、Du pont等公司也相继研制出新的LLDPE制造工艺。它是在二氧化硅为载体的铬化物高效催化剂,或在有钛、钒为载体的铬化合物催化体系下,使乙烯与少量的 α -烯烃共聚(共聚单体含量约8%),形成在线性乙烯主链上带有短小的共聚单体支链结构。用于共聚的 α -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LLDPE,并显示出优异的韧性。



B 性能

除具有一般聚烯烃树脂的性能外，LLDPE的拉伸强度、抗撕裂强度、耐低温性、耐热性和耐穿刺性十分优越，在工农业生产及日常生活中有着广泛的用途，被誉为**第三代聚乙烯**产品。

LLDPE的相对密度为0.920 ~ 0.935，与LDPE属于同一密度范围，二者分子结构的区别在于LDPE带有长支链，LLDPE的主链上带有很短支链，因此LLDPE的分子链堆积较为密集，结晶度较高，它的熔点比LDPE高出10 ~ 15℃，拉伸强度、抗撕裂强度、耐穿性和伸长率均高于LDPE。

这些优点在薄膜的应用中尤为突出，用LLDPE制造薄膜可在到同样强度的情况下减少薄膜厚度。如果用己烯或辛烯代替丁烯乙炔共聚，LLDPE的耐冲击和耐撕裂性能将获得更大的改善。例如，在同样的熔体流动速率和密度的条件下，用己烯或辛烯为共聚单体的LLDPE上述性能提高了300%。较长的侧链在链间起连接分子作用，使材料的韧性得到改进。





LLDPE薄膜的雾度和光泽度都较差，原因是较高的结晶度使薄膜表面变得较为粗糙。将LLDPE与少量LDPE共混可改进LLDPE树脂的透明性。

聚乙烯的密度与PE链上的共聚单体浓度有关，它控制短支链的数量。而支链的长度则取决于共聚单体的碳链长度。LLDPE和HDPE的主链上都有短支链，但HDPE上的短支链很少（每1000个碳原子中含侧基数HDPE为5~7个，LLDPE为10~20个），因此HDPE的密度较高。

LLDPE的ESCR性能较好，在同样MFR下要比LDPE高几十倍，比HDPE还好，所以LLDPE适用于要求耐高ESCR的盛洗涤剂或油性食品的容器。

由于LLDPE的相对分子质量分布窄，支链很短，它的剪切粘度对剪切速率的敏感性小。在剪切作用下，例如在挤出过程中，LLDPE的粘度较高，比MFR相同的LDPE更难加工。LLDPE的这一特性又使聚合物分子链在挤出过程中发生较快的应力松弛，因此在吹膜过程中吹胀比的变化对薄膜的物理性能影响较小。



当熔体被拉伸时，在所有的应变速率下LLDPE都具有较低的粘度，说明它不像LDPE那样在拉伸时发生应变硬化现象。原因是当形变速率增加时，LDPE由于链缠结而使粘度有很大上升，而LLDPE由于不存在长支链，链之间将相互滑动，不会产生链缠结。这一特性使LLDPE薄膜易于减薄，而同时保持高强度和高韧性。

LLDPE的上述流变学特征可概括为“**剪切变硬**”（Stiff in shear）和“**拉伸变软**”（Soft in extension）。

LLDPE与LDPE性质对照

品种	LLDPE	LDPE
项目		
制造工艺	低压法	高压法
熔点（℃）	110~125	105~115
相对拉伸力大小	1.50~1.75	1
相对弹性力大小	1.40~1.80	1
耐环境应力开裂性	好	差
耐油性	好	稍差
耐热性	好	稍差
相对分子质量分布	窄	宽



C 应用

LLDPE的主要应用是薄膜，如拉伸膜、工业内衬、购物袋、垃圾袋等。它占总量的65%~70%。最近开发的土工膜是LLDPE的重要应用领域，它是利用LLDPE的耐酸碱性作掩埋场和废料池的内衬，避免对周围环境的泄漏和污染。

注塑和旋转成型也是LLDPE的重要应用领域，主要是利用LLDPE的高ESCR特性。在注塑和旋转成型时可使用现有的设备，而不会发生加工的困难。

此外，用LLDPE代替LDPE挤出薄膜时，应根据LLDPE流变特性对挤出设备和工艺参数进行调整，例如：提高传动电机的功率，采用双风口风环以及添加可降低LLDPE粘度的加工助剂等。在LLDPE中掺混15%~30%的LDPE，即可利用现有设备生产共混薄膜。



(5) 超高相对分子质量聚乙烯

A 概述

超高相对分子质量聚乙烯简称为UHMWPE (Ultra high molecular weight Polyethylene)，它具有突出的高模量、高韧性、高耐磨，而且自润滑性优良、密度低，制造成本低廉等特点。是目前发展中的高性能、低造价的工程塑料。

UHMWPE于1958年开始作为商品出售，它的链长是HDPE的10~20倍，重均相对分子质量一般在100万~300万，最高可达600万。链结构和HDPE基本相同，UHMWPE也是线性高分子，熔体粘度极高，实际上是处于凝胶状态，对热剪切极不敏感。



B 性能特点

- ①耐磨性在已知塑料中名列第一，比PTFE高6倍，是碳钢的10倍。
- ②极高的耐冲击性能，比POM高14倍，比ABS塑料高6倍。
- ③自润滑性能良好，磨耗低。动摩擦因数与PTFE相同。下表是UHMWPE与其它工程塑料的动摩擦因数比较。

UHMWPE与其它工程塑料的动摩擦因数比较

条件 树脂	自润滑	水润滑	油润滑
UHMWPE	0.10 ~ 0.22	0.05 ~ 0.10	0.05 ~ 0.08
PTFE	0.04 ~ 0.25	0.04 ~ 0.08	0.04 ~ 0.05
PA66	0.15 ~ 0.40	0.04 ~ 0.14	0.02 ~ 0.11
POM	0.15 ~ 0.35	0.10 ~ 0.20	0.05 ~ 0.10

④耐低温性能优良，脆化温度在 -80°C 以下，甚至在低于液氮温度下仍可保持高韧性。

⑤耐化学腐蚀性极佳，被称为“塑料王”。

⑥电绝缘性好，消音减震性能优良，抗粘结性能良好。

UHMWPE和HDPE的性能对照

项目 \ 品种	UHMWPE	HDPE
密度/(g/cm^3)	0.94	0.95
熔体流动速率/($\text{g}/10\text{min}$)	0	0.05~10
平均相对分子量/万	200	5~30
洛氏硬度	R38	R35
负荷下形变率/%	6	9
热变形温度/ $^{\circ}\text{C}$	79~83	63~71
维卡软化点/ $^{\circ}\text{C}$	133	122
缺口冲击强度/(kJ/m^2)		
23°C	82	27
-40°C	100	5
耐环境应力开裂/h	>4000	>2000



C 成型方法与应用

UHMWPE熔融时具有极高的粘弹性，熔化时树脂显透明，但不流动，而且临界剪切速率极低，将其熔合在一起需要很大的压力，因此目前成型加工方法仅限于模压烧结、挤出成型、注塑、吹塑成型和压缩成型，其中应用最普通的还是压缩成型。

UHMWPE广泛应用于化学工业，作耐磨及与强腐蚀性介质相接触的部件，如密封热板、泵组件、轴承衬瓦等；应用于煤矿工业，作输送装置部件、加料斗衬里等；应用于纺织工业，制作盖板、滚轮等；也应用于造纸行业、体育器材、船舶、医疗器械等方面的部件。

近年来开发了UHMWPE纤维，这种纤维综合了尺寸稳定、体轻和抗霉菌等特点，可用作赛船上的零件，也用作复合结构的增强材料。



小结

(1) 乙烯的聚合有三种方法:

高压聚合法 (ICI 法)

中压聚合法 (Philips 法)

低压聚合法 (Ziegler 法)

(2) PE是一个庞大的“家族”

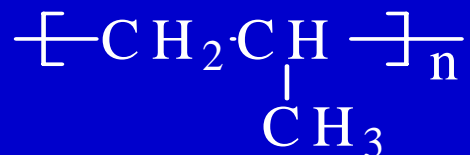
(3) 通过控制分子量、结晶度和分子量分布, 可使PE获得多种应用。



二、聚丙烯 (Polypropylene, PP)

1、概述 (outline)

聚丙烯简称为PP，分子结构式为：



相对分子质量一般为10~50万。PP于1957年由意大利Montecatini公司首先开始工业化生产，目前已成为发展速度最快的塑料品种，其产量仅次于聚乙烯和聚氯乙烯，居第三位。商品聚丙烯有均聚PP和共聚PP两大类。

聚丙烯的主要性能特点是极低的密度（0.89~0.92g/cm³），优良的耐化学药品性和耐疲劳性，高熔点和价格低廉。





2、聚丙烯均聚物

聚丙烯树脂是丙烯单体在有机金属立体规整催化剂（Ziegler - Natta催化剂）的存在下，在一定的温度和压力下（12 atm, 30-80° C）聚合得到的，它是首次得到的立体规整聚合物。

PP分子为线性结构，与PE相似。不同的是在PP主链上每隔一个碳原子存在一个甲基侧基，于是整个分子在空间结构上产生三种不同异构体：全同立构，也叫等规立构（Isotactic）；间同立构，也叫间规立构（Syndiotactic）；和无规立构（Atactic）。

目前生产的PP中95%为等规PP，它具有全同立构的化学结构，所有甲基都在主链的同一侧，因而具有高的结晶性。无规PP为无定形材料，是生产等规PP的副产物，其单独使用价值不大，但作为填充母料的载体效果非常好，还可作为PP的增韧改性剂等。间规PP是采用特殊的齐格勒催化剂并在-78℃低温聚合而得。

❖ 性能特点

三种聚丙烯性能对照

品种	全同PP	间同PP	无规PP
项目			
等规度 (%)	95	5	5
密度 (g/cm ³)	0.92	0.91	0.85
结晶度 (%)	60	50~70	无定形
熔点 (°C)	176	148~150	75
正庚烷中溶解情况	不溶	微溶	溶解

①相对密度低，是大品种塑料中最轻的一种；

②化学稳定性好，与PE相似。在室温下溶剂不能溶解PP，只有一些卤代化合物、芳烃和高沸点脂肪烃能使之溶胀，并且耐热温度较高，对80%的硫酸可耐100℃；

③PP耐环境性能较低，PP比PE更容易发生热、光氧化，这是因为PP的主链上有许多带甲基的叔碳原子，叔碳原子上的氢易受到氧的攻击。因此为提高PP的耐气候老化性能，必须添加抗氧化剂或紫外线吸收剂；





④耐热性好，能在130℃使用，若无外力作用，制品在150℃时也不变形；

⑤电性能优异，耐高频电绝缘性好，在潮湿环境中也具有良好的电绝缘性；

⑥优异的力学性能，包括拉伸强度、压缩强度和硬度，突出的刚性和耐弯曲疲劳性能。例如，用PP制作的活动铰链可承受 7×10^7 次以上的折叠弯曲而不破坏；

⑦耐冲击性能较差，尤其是低温冲击性差，对缺口十分敏感；

⑧PP的结晶性能导致制品的不透明性，通过加入成核剂等化学试剂可避免引起PP不透明的大球晶，提高光学性能。

此外，PP与PE一样，易燃，火焰有黑烟，燃烧后滴落并有石油味。



❖加工方法与应用

等规PP的流动速率范围宽(MFI = 0.5 to 35) ，加工性能优良，可采用多种加工方法生产各种产品。

挤出成型制品是均聚PP的最大市场，其中用量最大的是纺织用纤维和丝，这是与PP的可着色性、耐磨、耐化学腐蚀性以及经济性相联系的。挤出成型的第二大产品是取向和未取向的薄膜，这是一个持续增长的领域。经双向拉伸可改进PP薄膜的透明性和强度，适合包装CD盒、玩具、冰冻食品、香烟等。

注塑成型也是PP均聚物的重要加工方法，可利用PP较高的耐热性制造硬质、可加热加压的容器，以及汽车和其它工业制件。

另外，PP优异的湿气阻隔性和适当的透明性也是许多中空容器的首选。



看价格 把握市场 **做买卖 决胜商界**

首页 **产品资讯** **供求信息** **市场行情** **技术与法规** **会员**

石化 有机 无机 涂料 供应 求购 报价 市场分析 技术动态 法规标准 刊物会员区
 制药 橡塑 化工设备 企业名录 华东市场 项目 词典 化工园 刊物电子版下载
 论坛 | 刊物广告 兽药 | 江苏化工 期刊黄页 | 会议

搜资讯 预测未来 **交朋友 打开人脉**

搜索 行业资讯 搜索 商铺 用户名: 密码: 登陆 注册

首页->业内分析->橡塑市场分析

华东聚丙烯价格快速上涨 (3月19-26日)

发布时间: 2008-3-27 9:58:00 文章来源: 中国化工七日讯

化工黄页 中国化工市场七日讯 CHINA CHEMICAL MARKET WEEKLY

大16开 1000页 全面专业 免费赠阅 全国发行



本周华东地区聚丙烯市场在成交量的有所放大下, 价格快速上涨。3月19-3月26日, T300参考价在11800-12200元/吨左右小幅波动, 较上周每吨上涨300元左右, M2101R纤维料每吨价格为12700-12800元, 也较上周每吨上涨200元。

本周市场特点:

- 1 聚丙烯市场成交量继续放大, 价格出现了报复性的反弹。
- 2 聚丙烯价格相对处于低位, 在生产商生产成本大幅提高的情况下, 生产商继续拉抬价

格。

3 东南亚聚丙烯薄膜价格小幅整理, 2008年3月24日每吨的价格为1565美元, 和上周基本持平。

后市预计:

由于本周聚丙烯市场价格走势稳健, 在成交量有所放大下, 预计近期价格仍有上涨的可能。

发行量大 覆盖面广

又威 资讯

江苏化工网

产业热点 More..

- 澳门天然气供应项目多家公司竞.. 04-02
- “漂化”商标被国家工商总局认.. 04-02
- 开发新型助剂成为农药助剂主流 04-02
- 国内尿素价格继续上涨 04-01
- 中国企业煤炭合同价涨幅可能超.. 04-01
- 2008年农药行业的蜕变年 04-01
- 未来5年印度聚氨酯需求将翻倍 04-01
- 印尼将从售给日本LNG中获得.. 04-01
- 大庆油田目标未来10年内年稳.. 03-31
- 海油工程2007年业绩保持较.. 03-31



注塑填充母料



二甲基乙



供应氨合

3、聚丙烯共聚物

✦聚丙烯无规共聚物

聚丙烯无规共聚物（PP random copolymers, PPR）是指在聚合物链上引入不同的单体分子，**最常见的共聚单体是乙烯**，含量为质量分数1%~7%。

乙烯单体无规地嵌入阻碍了聚合物结晶，使其性能发生变化。与均聚物PP相比，无规PP共聚物具有较好的光学透明性、耐冲击性和柔顺性、热封合温度低。但刚性和熔融温度较低。其它性能，如耐化学性、水蒸气阻隔性和无味、无臭等都与均聚物PP相类似。

PPR主要用于需要高透明性的薄膜、中空成型和注塑制品。由于该共聚物的初始封合温度低，乙烯含量较高的PP共聚物常在共挤膜中用作热封合层。





✦耐冲击聚丙烯共聚物

耐冲击PP共聚物（PP impact copolymer）采用原位聚合，或在挤出机中共混生产。产品密度很低（小于1），价格低于聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和ABS。该树脂具有较高的耐化学药品性和ESCR性能。

耐冲击PP共聚物的低密度、可着色、易加工性及优良的物理性能使之成为多种应用领域的理想材料，主要用于汽车、家用工具等的注塑制件，医用可蒸煮的一次性用具。挤出的片材可通过热成型制成大而厚的制件，例如卡车的内衬、汽车的防护板等。近五年来这类共聚物的需要量以大约每年15%的速度增长。



4、新动态

目前世界聚丙烯行业的技术和产品开发集中在以下几个方面:

①利用茂金属催化剂生产聚丙烯树脂。据报导,2000年世界茂金属聚丙烯将占市场供应总量的10%~25%,随着产品价格的逐步下降,它的市场占有率还将大幅度上升;

②聚丙烯合金的应用开发。通过共混,可对聚丙烯的一些缺点加以改进。例如聚丙烯与乙—丙共聚物、聚异丁烯、聚丁二烯等共混均可改善其低温脆性,提高冲击强度;与尼龙共混不仅增加韧性而且使耐磨性、耐热性、染色性获得改善;与EVA共混,在提高冲击强度的同时,改进了加工性、印刷性和耐应力开裂性。目前聚丙烯合金多用于汽车行业;

③生产用于制造聚丙烯发泡板材和片材的高强度熔体聚丙烯树脂。聚丙烯发泡材料可制作汽车内饰制品、包装容器,具有很广的市场应用前景。

三、苯乙烯系树脂(Styrene resin)

1、概述

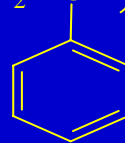
- 聚苯乙烯 (Polystyrene, 简称PS), 于1930年由德国BASF公司首先投入生产, 是应用最广的热塑性塑料品种之一。由于其质地坚硬、化学性能和电绝缘性能优良, 易于成型制备各类色彩鲜艳、表面光泽的制品, 广泛用于电气、仪器仪表、包装装潢和日常生活等方面。
- PS的主要缺点是耐热性差和质脆, 为了扩大其应用范围, 以其为基础开发了一系列聚合物。目前已经工业化的苯乙烯类聚合物主要有: 通用型聚苯乙烯GPPS、高抗冲型聚苯乙烯HIPS、可发性聚苯乙烯EPS以及苯乙烯的共聚物如: ABS、ACS、SAN和K树脂等。





2、GPPS (general purpose polystyrene)

GPPS是线形聚合物，分子结构式为： $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ ，相对分子量约为



5万~20万。是以单体苯乙烯为原料经自由基聚合而成，可采用**本体、悬浮、乳液 (bulk, suspension or emulsion)**等聚合方法。由于GPPS具有高度透明性，常被称为晶状聚苯乙烯 (Crystal Polystyrene)，但由于苯环的空间位阻效应，使PS在一般情况下不能产生结晶，只形成无规聚合物。

□性能

(1) **物理性能** PS的相对密度介于1.04~1.09之间，尺寸稳定性好，收缩率低 (约为0.45%)，吸湿性低 (约0.02%)，因此PS的制品能在潮湿环境条件下保持尺寸的稳定性和强度。纯净的PS透明度达88%~92%，折光率为1.59~1.60，这样高的折光率使PS制品具有良好的光泽。PS极易着色，可与有机或无机色料混合，配成各种色泽的制品。



(2) **热性能** PS的热变形温度约为 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ， T_g 为 $74 \sim 105^{\circ}\text{C}$ ，制品最高使用温度为 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。PS的导热系数不随温度变化而变化，是良好的冷冻绝缘材料。PS在高于 300°C 时将剧裂分解。它很易燃烧，离火后仍继续燃烧。

(3) **电性能** PS是纯烃类结构的高聚物，使用中也很少加入填料和助剂，因此具有良好的介电性能和绝缘性，并且其介电性能与频率无关。但是，由于表面电阻和体积电阻均较大，也不吸水，因此很易产生静电，使用时应加入抗静电剂。

(4) **力学性能** PS的力学性能与合成方法、分子质量大小以及杂质含量等有关，当相对分子质量为 $4.5 \sim 6.5$ 万时，PS的主要力学性能为：

拉伸强度 / MPa	> 60
断裂伸长率 / %	$1 \sim 2.5$
弯曲强度 / MPa	$70 \sim 80$
冲击强度 / (J / m^2)	$118 \sim 157$ (无缺口)



(5) 化学性能 PS可耐各种碱和盐酸、磷酸、硼酸及各种有机酸，但不耐氧化性酸，如硝酸。不溶于非极性的烷烃中，但能很好地溶于苯、甲苯、苯乙烯、二甲苯、氯仿中。

(6) 耐候性 PS的分子链虽然是饱和烃链，但由于它含有苯基，可使苯基 α 位置上的氢活化，因此长期暴露在日光下会变色，甚至发生脆化，使用时应加入抗氧剂。

□加工方法

PS是通用树脂中很容易加工的品种之一，具有成型温度与分解温度相差大、熔融粘度低、尺寸稳定性好等特点，可采用注塑、挤出、吹塑、发泡等多种方法加工成制品。

□应用

商用GPPS通常分为三类，即高耐热型、中等流动型和高流动型。

高耐热型的PS树脂的相对分子质量高，添加剂少，因此耐热性好，但是发脆。可挤成发泡片材和热成型，用于电器包装，可注塑成型为珠宝盒、高质量的香水瓶和CD盒等。

中等流动型的PS树脂具有中等相对分子质量，含1%~2%矿物油作为添加剂，可制成中空瓶和共挤材料，用作食品和医药包装。

高流动型的PS树脂的相对分子质量最低，通常含有3%~4%的矿物油，以降低熔体粘度和提高熔体流动速率，这类树脂较为柔软，热扭变温度较低，特别适合于注塑成型薄壁制品，典型应用有一次性药品器皿、餐盒，以及用于热成型包装材料的共挤片材。



3、HIPS (high-impact polystyrene)

1948年美国Dow化学公司研制，采用弹性体（顺丁橡胶或丁苯橡胶）对PS改性。早期采用机械混炼法，由于橡胶分散不均匀，增韧效果不显著。因而发展了接枝聚合法，即将丁基橡胶或丁苯橡胶溶解在苯乙烯单体中进行本体或悬浮聚合。

SHIP树脂易于加工，尺寸稳定性好，刚硬、冲击强度高。但是，耐热性、氧渗透率、光稳定性和拉伸强度较差。

SHIP适于制造各种电器零件、设备罩壳、仪表零件、冰箱内衬、容器、食品包装及一次性用具等。HIPS虽然价格略高于GPPS，但由于性能的改善，目前已大量生产。并有取代通用级的趋势。此外，专用级HIPS已在许多应用中代替工程塑料。



4、EPS（expandable polystyrene）

❖ 生产方法

EPS是苯乙烯单体在一定条件下经悬浮聚合制得的珠状产品。发泡剂可在聚合过程中加入，直接制得可发性聚苯乙烯（EPS）珠粒，也可在成型时加入，经加热加压，使发泡剂渗入PS珠粒中并使其溶胀而制得EPS珠粒。常用的发泡剂是戊烷。

❖ 性能与应用

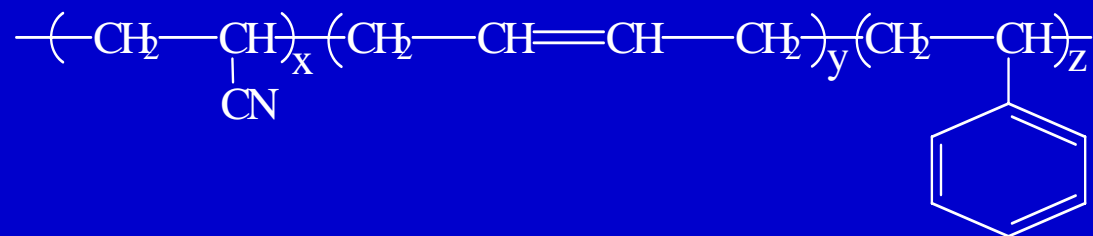
EPS质轻，导热系数低，吸水性小，介电性能优良，并能抗震和抗冲击，广泛用于建筑、运输、冷藏和冷冻，及化工设备的保温、隔热和防震材料，以及仪器仪表的包装。





5、ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene terpolymer)

ABS树脂是丙烯腈—丁二烯—苯乙烯的三元共聚物，于1948年开始工业化生产。其名称来源于组成单体英文名字的第一个字母 (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)。其结构式表示为：



ABS树脂的制备方法大致有混炼接枝法和接枝共聚法，目前生产上主要采取接枝共聚法——乳液接枝共聚和本体—悬浮接枝共聚。



❖ 性能

ABS树脂中的三种组分表现出很好的**协同性**，每一种组分赋予最终聚合物不同的有用性能：丙烯腈使聚合物具有很好的耐化学腐蚀性、高的表面硬度和热稳定性；丁二烯使聚合物具有韧性和高的冲击强度；苯乙烯则赋予聚合物良好的刚性和可加工性。采用不同的生产方法，改变三种组分的比例及相互组合方式，控制聚合物的相对分子质量，可制得性能范围较广的不同规格、型号的ABS树脂。目前生产的ABS树脂中单体含量的范围为：丙烯腈20%~30%，丁二烯6%~30%，苯乙烯45%~70%。

物理性能

ABS是无定形高分子材料，外观呈浅象牙色，不透明，无毒无味，相对密度为1.05左右。ABS树脂因含有氰基而易于吸湿，吸水率为0.3%左右，因而在成型前常需进行干燥处理。ABS熔体粘度较高（与HIPS相似），熔体具有较好的热稳定性，具有PS那样优良的成型加工性，用一般成型设备即可加工。ABS的成型收缩率为0.4%~0.80%，可以制得尺寸精度较高的制品，表面经抛光后具有很好的光泽。



力学性能

ABS突出的力学性能是冲击强度高，较高的冲击强度来源于ABS中橡胶组分对外界冲击能的吸收和对银纹发展的抑制。而且ABS的冲击强度随温度的降低下降很慢，在 -40°C 时仍有一定的冲击强度，因而制品可长期在 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内使用。虽然冲击强度的增高会使ABS的硬度和拉伸强度等性能下降，但ABS树脂总的特性是具有坚韧、质硬、刚性等优异的力学性能，因而被广泛地用作工程塑料。

ABS中橡胶组分对力学性能影响

性能 \ 橡胶含量	0	15	20	30	50
Izod缺口冲击强度/(J/m)	26.69	165.48	272.24	400.35	352.31
拉伸强度/MPa	79.4	44.3	41.5	33.7	11.2
剪切强度/MPa	11.2	25.3	22.5	16.9	6.3

电性能

ABS具有良好的电绝缘性，温度、湿度和频率变化对ABS电性能的影响不显著。ABS还有很好的电镀（metallic coating）性能，是极好的非金属电镀材料。

化学性能

由于结构中存在双键，ABS树脂的耐候性较差，在紫外线和热、氧作用下易发生氧化降解，使制品变硬发脆。

❖加工方法与应用

ABS可采用挤出、注射及后加工（冷加工）的方法进行成型加工。

ABS树脂的优良的综合性能使它的用途十分广泛：在机械工业中可用来制造齿轮、泵叶轮、轴承、把手、仪表盘、冰箱外壳、蓄电池槽、冷藏库和冰箱衬里、贮槽内衬等。在汽车工业上的应用发展更快，已有很多零件采用ABS，如挡泥板、扶手、热空气调节导管、加热器等。ABS还用来制造水表壳、纺织器材、电器零件以及文教体育用具、家具等。还可用作PVC等聚合物的增韧改性剂。



6、其它苯乙烯系树脂

除ABS外还发展了一系列其它改性聚苯乙烯，其中主要有MBS、AAS、ACS、AS、EPSAN等。

AAS亦称ASA，是丙烯腈、丙烯酸酯和苯乙烯三种单体组成的热塑性塑料，它是将聚丙烯酸酯橡胶的微粒分散于丙烯腈与苯乙烯共聚物（AS）中的接枝共聚物，橡胶含量约30%。AAS的性能、成型加工方法及应用与ABS相近。由于用不含双键的聚丙烯酸酯橡胶代替了PB，所以AAS的耐候性要比ABS高8~10倍。

ACS是丙烯腈、氯化聚乙烯和苯乙烯构成的热塑性塑料，是将氯化乙烯与丙烯腈、苯乙烯一起进行悬浮聚合而得。其一般组成为丙烯腈20%，氯化乙烯30%，苯乙烯50%。ACS的性能、加工及应用与AAS相近。

EPSAN是在乙烯-丙烯与二烯烃（简称EPDM）橡胶上用苯乙烯-丙烯腈进行接枝的共聚物。二烯烃可用乙叉降冰片烯、双环戊二烯、1,4-己二烯等。其性能与ABS相仿，但透明性较ABS好。

MBS是甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和苯乙烯组成的热塑性塑料。其性能与ABS相仿，但透明性好，故有透明ABS之称。



4.1.2.2 氯乙烯系树脂(Vinyl chloride resin)

一、聚氯乙烯

聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride) 简称PVC, 分子结构式为:



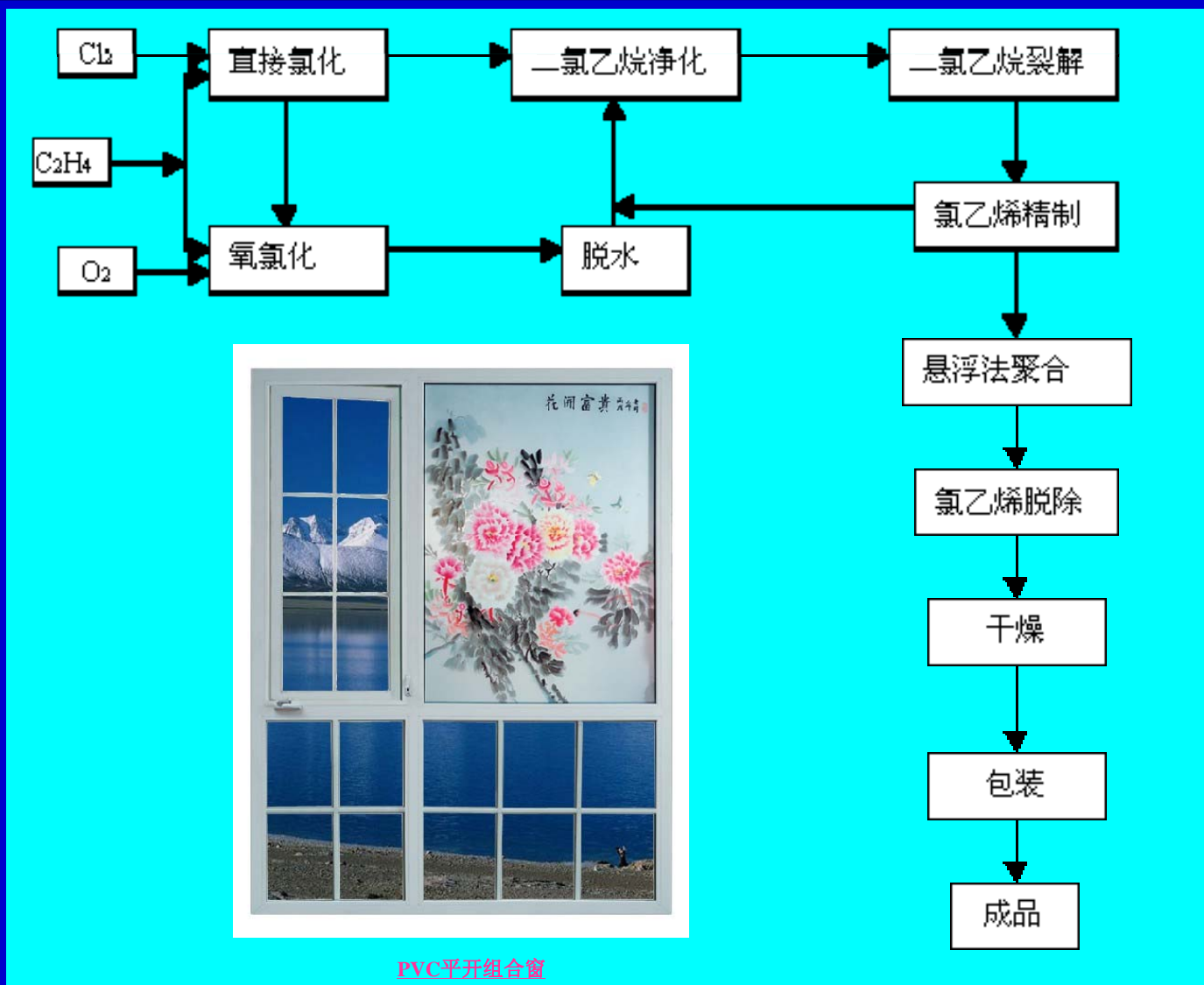
合成

氯乙烯单体在过氧化物、偶氮二异丁腈之类引发剂作用下, 或在光、热作用下按自由基型连锁聚合反应生成聚氯乙烯。

聚合实施方法可分为悬浮法、乳液法、溶液法和本体法四种。最初实现工业化的是乳液法, 而当前是以悬浮法为主, 约占75%。

单体制备方法分电石乙炔法、烯炔法、电石乙炔与二氯乙烷联合法及氧氯化法四种。以石油化工原料为基础的氧氯化法, 由于成本比其它方法便宜, 为当前生产氯乙烯的主要方法, 世界上82%左右的氯乙烯均为此法生产。





悬浮法生产PVC工艺流程图

✂ 结构与性能

聚氯乙烯为无规结构，单体分子主要以头-尾方式连接，但使用过氧化二苯甲酰为引发剂时，大分子上有相当数量的头-头、尾-尾结构。其数均分子量约5~12万。通常PVC的工业牌号以分子量的大小来区分。分子量的大小可用二氯乙烷1%溶液的粘度(cP)来表示，亦可用K值表示(K值是PVC环己酮溶液的固有粘度值)。

此外，各工业品牌PVC的主要区别除其相对分子质量的不同外，还与其颗粒形态结构有关。

一般认为，PVC树脂颗粒是由微区粒子、初级粒子、聚集体粒子堆砌构成的粗粒，粒径为50~250 μm 。颗粒的形态、内部孔隙率、表面皮膜、颗粒大小及其分布等对PVC树脂的许多性能均有影响。颗粒较大、粒径分布均匀、内部孔隙率高、外层皮膜较薄时，树脂具有吸收增塑剂快、塑化温度低、熔体均匀性好、热稳定性高等优点。该类树脂我国常称为**疏松型PVC树脂**；相反则称为**紧密型PVC树脂**。目前工业上以生产疏松型PVC树脂为主。





利用悬浮法合成的PVC中，有些颗粒难以塑化，在薄膜中呈不易着色的亮点，称之为“**鱼眼**”，这种形态的颗粒可能是分子量过高的釜壁垢物造成的。

PVC的脆化温度在 -50°C 以下， $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ 变软。PVC的玻璃化温度 T_g 与聚合反应温度密切相关，例如： -75°C 聚合， T_g 达 105°C ； 125°C 聚合降为 68°C 。通常 T_g 取 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

PVC溶于四氢呋喃和环己酮。

PVC为无定形聚合物，结晶度在5%以下。

由于PVC树脂链上带有**负电性很强的氯原子**，使分子链之间产生很大的引力，阻碍了分子链之间的相对滑动，因此PVC树脂相当刚硬，质脆而硬，较少弹性，但具有良好的耐化学腐蚀性。

PVC的含氯量大于55%，因而具有**阻燃性和自熄性**。

PVC树脂的热稳定性差，在热、氧、光的作用下，PVC会脱去 HCl 而形成共轭键使树脂变色，材料性能变坏。



PVC塑料性能

性能 \ 塑料品种	硬质PVC	软质PVC
相对密度	1.35~1.45	1.16~1.35
吸水率 (浸24H)/%	0.07~0.5	0.15~0.8
拉伸强度、MPa	35~52	10~24
伸长率/%	<40	100~500
弯曲强度/(J/m)	70~120	—
悬臂梁冲击强度/(J/m)	21.5~105.8	—
邵氏硬度	D75~85	A50~95
导热系数/[W/(m·K)]	0.126~0.293	0.126~0.167
线膨胀系数/($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5~8	7~25
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{16}$	$10^{11} \sim 10^{15}$
介电常数 (60Hz)	3.2~3.6	4~9

⌘成型加工及应用

PVC成型加工通常需要加入**增塑剂**来减小分子间的引力和增加制品的柔韧性；PVC在加工中一定要加入**热、光稳定剂**；为了改善PVC制品的表面性能，减少制品的收缩以及着色等目的，还需要在PVC树脂中加入**润滑剂、填料和颜料**等。

在PVC塑料中加入增塑剂，不但能提高树脂的流动性、降低塑化温度，而且使制品变软。通常PVC塑料制品可按增塑剂的加入量分类：**不含或含少量（低于10%）增塑剂为硬制品**，**含40%以上增塑剂为软制品**，介于两者之间为**半硬制品**。

PVC混合料可采用多种成型方法，如挤出、压延、注塑、中空吹塑等。挤出成型，可制得管材、板材、型材等制品。管材的用量最大，在美国40%的PVC树脂用来生产管材。压延成型用于生产PVC硬、软片材，可压制成板材和生产薄膜、人造革等制品。粉末成型是悬浮PVC树脂的新成型方法，此法与旋转成型相似，它是采用悬浮PVC配合料构成的干粉末，经过强力混合使增塑剂被PVC树脂充分吸收，干粉料放入热模具中使其熔融。







PVC糊树脂

用乳液聚合或微悬浮聚合的方法可获得粒径较小的PVC树脂，将这种细微粒子的PVC树脂悬浮在液态增塑剂中，并配以色料、稳定剂、粘度抑制剂和填充剂等，可形成一种高分子非均匀分散体，称之为**PVC糊树脂**。这些糊树脂可根据不同用途及不同加工方法，最后经加热转变为固体。PVC糊树脂广泛用于人造革、壁纸、地板革、装帧书面、彩色钢板、蓄电池隔板、煤炭工业用输送带、手套、玩具等。目前世界PVC糊树脂产量约占PVC总产量的9%。

高聚合度聚氯乙烯

高聚合度PVC是指聚合度在1700以上，一般为2000~3000的聚氯乙烯，有的在4000以上，又称为超高聚合度聚氯乙烯。

高聚合度PVC制品比普通PVC塑料制品的力学强度更高，耐磨性、耐高低温性能更好，压缩永久形变小、回弹性大，为可代替橡胶制品的热塑性弹性体。而与橡胶相比，又具有加工工艺简单、成本低廉的优点。20世纪60年代以来日本的信越化学、钟渊化学等公司已生产出高聚合度PVC，至20世纪80年代后期，北美的西方化学公司、加拿大埃克森化学公司也相继开发出该类产品，20世纪90年代初以来我国开始进行研究与开发。

作为热塑性弹性材料，高聚合度PVC制品已在汽车及车辆用方向盘、顶盖板、缓冲垫，建筑用防水材料、填缝材料，电器用耐热电线，焊接气体用管，以及塑料玩具等方面获得应用。





2、氯化聚氯乙烯 (CPVC)

CPVC是由PVC树脂经进一步氯化制得的产品。氯含量的增加使CPVC的 T_g 高达到 $115 \sim 135^\circ\text{C}$ 。热变形温度为 $82 \sim 104^\circ\text{C}$ (PVC为 70°C)。过量的氯也改善了材料的阻燃性和抑烟性,提高了拉伸强度和模量,并保持PVC所具有的优异的尺寸稳定性、耐化学腐蚀性和良好的电性能。

CPVC树脂的配合料可采用传统的方法加工成管材、型材和片材,也可以采用压延和注塑等技术。但是和PVC相比,CPVC的加工更困难,它的熔融温度高,从 $204 \sim 232^\circ\text{C}$,加工设备需要镀铬或采用不锈钢材料,挤出机螺杆和机头的设计也需要特殊的技术处理。

CPVC的一系列优异性能使它在许多领域获得应用,例如热-冷水管线和管件、化工管道、泵体、冷却塔填料、汽车内装饰以及通讯设备等。



3、聚偏氯乙烯 (PVDC)

PVDC (Polyvinylidene chloride) 为偏氯乙烯的均聚物，相对分子质量一般为2万~10万。PVDC的熔点为198~205℃，但是在210℃开始迅速分解，与一般增塑剂相容性又差，因此**成型加工较困难**。

工业上常见的PVDC都是偏氯乙烯与其它单体如氯乙烯、丙烯腈或丙烯酸酯的共聚物，共聚单体起内增塑作用，可适当降低树脂的软化温度，提高与增塑剂的相容性，同时不失均聚物的高结晶性。其中以VDC-VC的共聚物最为重要。通常所说的PVDC薄膜实际上指的是VC与VDC的共聚物，DOW化学公司首先于1936年生产出VC与VDC的共聚物，其商品名称为Saran。

由于VDC单体带有双取代基，两个氯原子连接在同一个碳上，结构单元以头一尾方式键接，这种规律性的分子结构和对称性使聚合物具有理想的链堆砌，显示出**较高的结晶度**（一般为35%~65%）。



以PVDC为原料生产的制品主要有单层薄膜、复合薄膜、片材、单丝、注塑制品和管材，容器的内衬等。

PVDC薄膜具有柔软、透明、无毒、耐热、耐油等优良性能，而最令人瞩目的特点是它的高阻隔性。PVDC薄膜的阻隔性大大优于PE、PP和PVC薄膜，成为当今世界上流行的三大高阻隔性塑料包装材料（PVDC、EVOH和聚丙烯腈）之一。其广泛用作薄膜制品，如保鲜膜，用作肉类和其他食品以及药品、香料的包装。

PVDC薄膜一般通过挤出吹塑过程生产，但由于它的结晶特点使之具有与一般吹膜过程不同的工艺特点。由于PVDC对热不稳定，加工过程易于分解，放出HCl，重金属如Fe、Cu、Zn都会起到催化热降解作用，因此加工设备应选用耐腐蚀合金，尤其是镍合金和高镍钢，流道设计也应考虑减小熔体的滞留时间。



联塑机械 联塑塑胶 联塑电器

- 关于我们
- 编读往来
- 加入收藏

中塑在线 www.plaschina.com.cn www.plaschina.com.cn 助您领先

- 市场渠道
- 企业大全
- 科技研发
- 塑界精英
- 专家咨询
- 塑料论坛
- 求职驿站
- 会展消息
- 虚拟展厅
- 塑料标准

>> 技术进展

德国开发成功防凝血医用聚氯乙烯

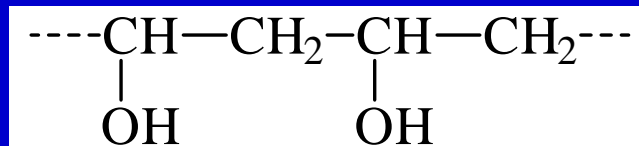
德国Vestolit有限公司开发成功一种新型共聚产品的聚氯乙烯配混物。该共聚物是在聚氯乙烯的主链上直接共聚入具有防止血液凝固分子的产品，配混物具有很好的价格性能比，作为抗凝血涂层涂覆于目前各种装置，如医用管子、导管、体外循环和其他医用装置的内表面，在循环医疗手术中，由于装置可靠性增加，从而可以提供高质量的血液。

不像传统的抗凝血涂层，Vestolit有限公司提供的新树脂中的生物活性成分永久性地固定在PVC的主链上，不会萃出，共聚物的生物活性成分可以通过自然发生肝制凝素在血液静脉内壁中产生模拟抗凝血信息。基于这些特殊共聚物的配混物比传统的医用级聚氯乙烯贵一些，装置制造商可以通过共挤出一个薄层这种配混物到传统聚氯乙烯上以降低成本。

4.1.2.3 聚乙烯醇及其衍生物塑料 (polyvinyl alcohol and its derivatives)

一、聚乙烯醇

聚乙烯醇 (PVA), 结构式为:



是聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 的水解产物。由于水解过程中有少许降解, 故聚合度稍小于相应的PVAc。PVOH为白色或奶黄色粉末, 是结晶性聚合物, 熔点 $220 \sim 240^\circ\text{C}$, T_g 为 85°C , 吸湿性大。PVA能溶于水, 160°C 开始脱水, 起分子内或分子间的醚化反应, 醚化的结果使水溶性下降, 耐水性提高。用醛处理生成缩醛而丧失水溶性。用含有5%磷酸的PVA水溶液制成的薄膜加热至 110°C 变为淡红色, 并完全不溶于水。聚乙烯醇的性能主要决定于水解度、含水量和分子量。

PVA可用浇铸法及挤出法制成薄膜, 用于包装, 特别在食品包装方面应用前景很大。PVA的主要用途是用以制聚乙烯醇缩醛树脂, 其次是用作织物处理剂、乳化剂、粘合剂等。



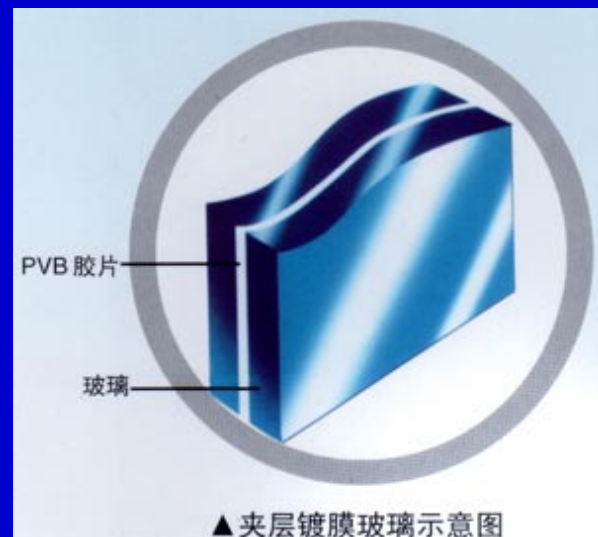


二、聚乙烯醇缩醛 (polyvinyl acetal)

聚乙烯醇缩醛是聚乙烯醇与甲醛、乙醛或丁醛等醛类缩合产物的统称。作为塑料使用的主要是聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)。

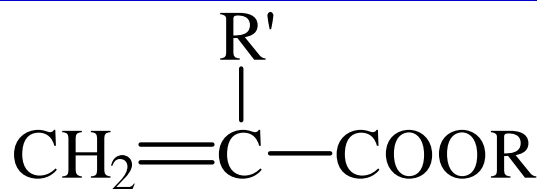
PVB 1930年,首先在加拿大沙维尼根化学公司制成。常用的生产工艺有均相一步法和非均相两步法。一步法通常用醇类作溶剂,在强酸(如盐酸)催化作用下,使原料聚醋酸乙烯酯的水解及与醛类的缩合同时进行。反应温度 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$,工艺虽短,但要消耗溶剂。两步法则是使聚醋酸乙烯酯先水解为聚乙烯醇,然后再与相应的醛进行缩合反应,该法产品纯度较高。

PVB溶于醇、酯、酮、二氯甲烷等溶剂。相对密度 $1.08\sim 1.10$,透明度高,耐老化,耐冲击,耐水,对玻璃等的粘结性好,广泛用于汽车和飞机的安全玻璃中间层,还可用作金属底层涂料、织物和纸张整理剂(见染整助剂、造纸用化学品)等。PVB也可挤出成型制成软管或硬管使用。



4.1.2.4 丙烯酸塑料

丙烯酸塑料 (Acrylic plastic) 包括丙烯酸类单体的均聚物、共聚物及共混物为基的塑料。作塑料用的丙烯酸类单体主要有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、2-氯代丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸甲酯，其通式为：



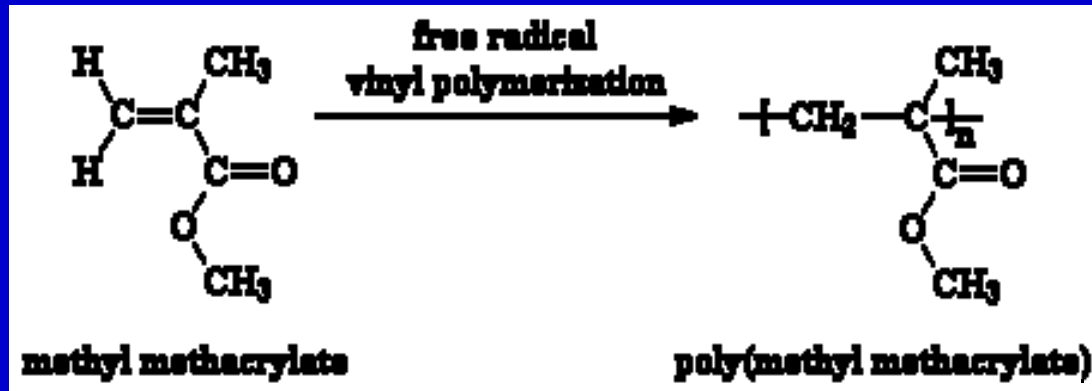
丙烯酸塑料中以聚甲基丙烯酸甲酯最为重要。



一、聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA)

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是无色透明的无定型聚合物，就是所谓的有机玻璃。

PMMA是由甲基丙烯酸甲酯通过自由基聚合而成的线型碳氢聚合物。产物多为无规立构，大分子链上 α 碳原子上的氢被取代，使分子链刚性增大，使 T_g 比PE高得多，一般为 104°C ，间规聚合物为 115°C ，由阴离子聚合物制得的等规聚合物 145°C 。极性酯基存在，使分子间力比PS大。因此PMMA是较强极性的聚合物，没有PE那样好的电性能。



❖ 机械性能

PMMA的机械性能比普通玻璃高10倍以上，但与其它塑料相比，为中等，抗张强度（板）为（ 70°C ） $90\text{MN}/\text{m}^2$ ，抗压强度（片材） $99 \sim 120\text{MN}/\text{m}^2$ ，冲击强度为 $12 \times 10^3\text{J}/\text{m}^2$ ，高于PS小于ABS。弹性模量为 $2000 \sim 4000\text{MN}/\text{m}^2$ （片材）。





❖ 光学性能

PMMA具有优良的光学性能，高度的透光率（90~92%），它之所以透明是因为PMMA属于无定型聚合物，其内部分子的排列方式，不致干扰进入它的光线，因而有较高的透明性。



PMMA不象玻璃那么易碎，且透光性能比玻璃好，玻璃厚度增加后透明度就变差了，而PMMA可以厚达33cm仍保持透明。这一性能非常有用，如水族馆的橱窗需要耐数吨的压力，若用玻璃的话必须用很厚的玻璃，这样透明性就差了，而用厚的PMMA就可以解决这个问题。世界上最大的橱窗（加洲的蒙特雷湾水族馆的橱窗）就是用的一块6.6米长、5米高、33厘米厚的PMMA。

❖ 热性能

耐热性不够好，使用温度仅为80℃，可通过共聚、交联等方法提高其耐热性。

PMMA在加工温度下，其熔体的流变性接近于非牛顿型，其粘度主要与剪切速率有关。它的熔体粘度比PE、PS等要高得多。所以注射成型所需压力高。易吸湿，成形前需干燥。

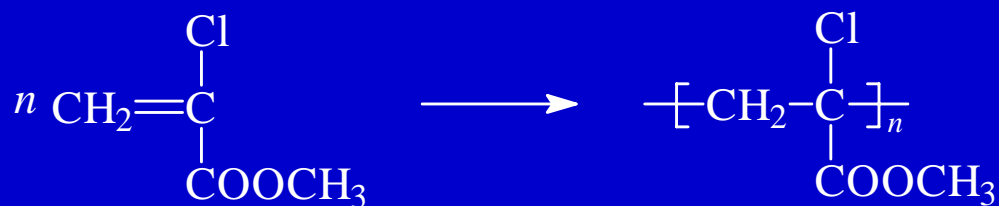
❖ 缺点

PMMA的缺点是质轻脆，易开裂，表面硬度低，易擦伤而失去光泽。



二、聚2-氯代丙烯酸甲酯

聚2-氯代丙烯酸甲酯为2-氯代丙烯酸甲酯（即-氯代丙烯酸甲酯）的均聚物。在紫外线或热作用下能引发其快速聚合。

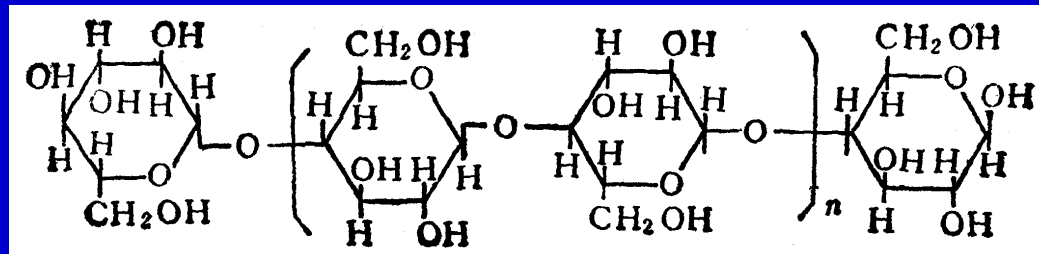


其性能与PMMA相近，表面硬度比PMMA高，但耐候性稍差。其拉伸强度、弯曲强度及硬度、耐划痕性都优于PMMA。



4.1.2.5 纤维素塑料(Cellulose Plastics)

纤维素 (cellulose) 是一类最丰富的天然聚合物，是构成植物机体的主要成分。纤维素的化学组成属于多糖类化合物，分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，化学结构为：



大分子链中具有羟基形成的众多氢键，分子间作用力极强，故是不可塑材料。但将羟基进行酯化或醚化后，由于氢键被破坏，所得衍生物具有可塑性。远在1845年即有人制得了硝化纤维素，并发现樟脑可作为硝化纤维素的增塑剂后，1869年产生了第一个塑料工业产品——“赛璐珞”，打开了塑料工业发展的大门。



❖ 纤维素塑料加工与应用



在纤维素酯或醚类衍生物中加入增塑剂、稳定剂、润滑剂、填充剂、着色剂等助剂，通过压延、流涎、挤出、注射等成型加工过程而得。常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类、磷酸酯类，用作食品包装时应选用无毒的**柠檬酸酯类**为增塑剂，硝酸纤维素则多以樟脑为增塑剂。通常以弱有机酸为热稳定剂，水杨酸苯酯为光稳定剂，取代酚类为抗氧化剂。通常加15~25%的有机或无机填料。为改善纤维素塑料的表面硬度、加工性能和降低价格，可添加5~10%的酚醛树脂、醇酸树脂等。

4.1.3 工程塑料

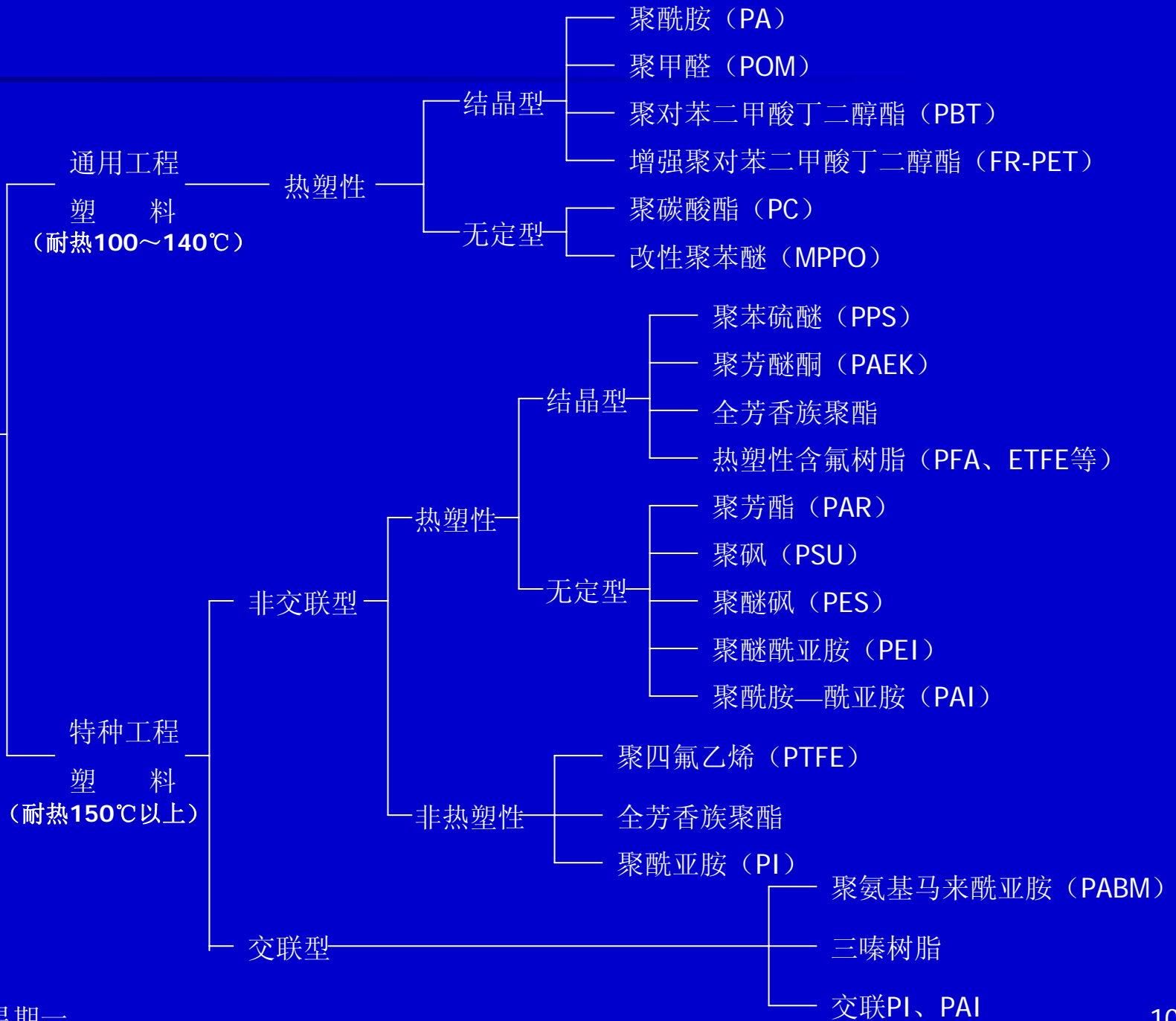
4.1.3.1 概述

工程塑料一般是指在较广的温度范围内，在一定的机械应力和较苛刻的化学、物理环境中能长期作为结构材料使用的那些塑料。

因此，工程塑料既具有独特的力学性能，还具有耐热、耐低温、电绝缘、耐磨、耐化学腐蚀、耐气候等优良特性。



工程塑料





4.1.3.2 聚酰胺

一、合成与命名

聚酰胺是主链节含有酰胺基 $\left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{NH} \right)$ 的线性聚合物的总称，它可以是一种内酰胺的分子通过开环聚合而成，也可以由二元胺和二元酸通过缩聚反应来制取。因此，聚酰胺的分子式有两种通式：

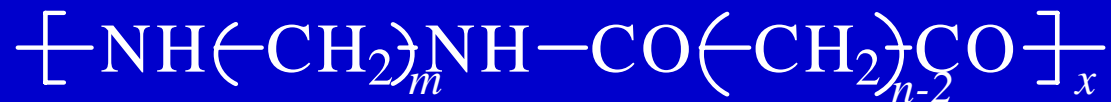


①由内酰胺分子自聚制得的尼龙，通式为：



称为尼龙n，例如由己内酰胺分子 $\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right]$ 或 ω -氨基己酸 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}]$ 制得尼龙6；

②由二元胺和二元酸单体缩聚反应后的缩聚物，通式为：



称为尼龙mn。



二、主要品种

PA66

PA6

PA610

PA1010

PA12等。

特别地，PA1010是我国1958年首先研制成功并于1961年实现工业生产。

三、性能

1、力学性能

与金属材料相比，虽然刚性逊于金属，但比抗拉强度高于金属，比抗压强度与金属相近，因此可作代替金属的材料。

尼龙抗弯强度约为抗张强度的一倍半。尼龙有吸湿性，随着吸湿量的增加，尼龙的屈服强度下降，屈服伸长率增大。其中尼龙66的屈服强度较尼龙6和610大。加入30%玻璃纤维的尼龙6其抗拉强度可提高2~3倍。尼龙的抗冲强度比一般塑料高得多，其中以尼龙6最好。与抗拉、抗压强度的情况相反，随着水分含量的增大、温度的提高，其抗冲强度提高。

尼龙的疲劳强度为抗张强度的20~30%。其疲劳强度低于钢但与铸铁和铝合金等金属材料相近。

尼龙具有优良的耐摩擦性和耐磨耗性，其摩擦系数为0.1~0.3，约为酚醛塑料的1/4。是巴氏合金的1/3。尼龙对钢的摩擦系数在油润滑下明显下降，但在水润滑下却比干燥时高。各种尼龙中，以尼龙1010的耐磨耗性最好，约为铜的8倍。





2、热性能

尼龙的熔点在 $180\sim 280^{\circ}\text{C}$ 之间，品种不同，差别较大。其热变形温度较低，一般在 100°C 以下，使用温度为 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

3、其他性能

尼龙具有良好的阻燃性。在湿度较高的条件下也具有较好的电绝缘性。尼龙耐油、耐溶剂性良好。

其缺点是吸水性较大，影响其尺寸稳定性。



四、成型加工与应用

尼龙的加工成型可用多种方法，如注射、挤出、模压、吹塑、浇铸、流化床浸渍涂覆、烧结及冷加工等。其中以注射成型最重要。烧结成型法与粉末冶金法相似，是尼龙粉末压制后在熔点以下烧结。

尼龙塑料也常加入各种添加剂。其中有：稳定剂，如炭黑、有机或无机类稳定剂；增塑剂，如脂肪族二醇、芳族氨磺酰化合物等，用于要求柔性好的制品，如软管、接头等；润滑剂，如蜡、金属皂类等。

由于尼龙具有优异的力学性能、耐磨、100℃左右的使用温度和较好的耐腐蚀性、自润滑摩擦性能，因此广泛地用于制造各种机械、电气部件，如轴承、齿轮、辊轴、滚子、滑轮、涡轮、风扇叶片、高压密封扣卷、垫片、阀座、储油容器、绳索、砂轮粘合剂、接头以及可接触食物的薄膜等。



五、尼龙新品种和技术动向

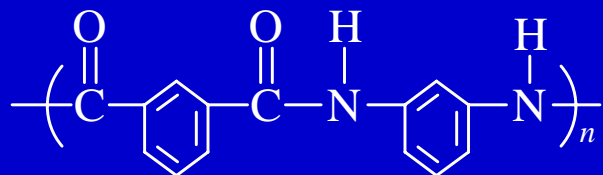
1、尼龙新品种

- ① 增强尼龙
- ② 单体浇铸尼龙（MC尼龙）
- ③ 反应注射成型（RIM）尼龙
- ④ 高抗冲尼龙
- ⑤ 电镀尼龙

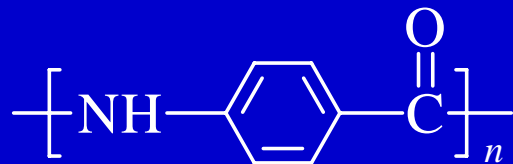


⑥ 芳香族尼龙

❖ **聚间苯二酰间苯二胺**（商名品Nomex）：由间苯二甲酰氯和间苯二胺通过界面缩聚法聚得，其结构式为：



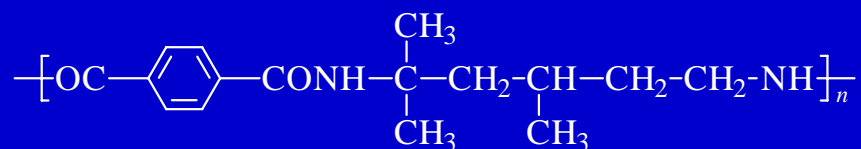
❖ **聚对苯酰胺**（商名品Kevlar）：由对氨基苯甲酸或对苯二甲酰氯与对苯二胺缩聚而成，其结构式为



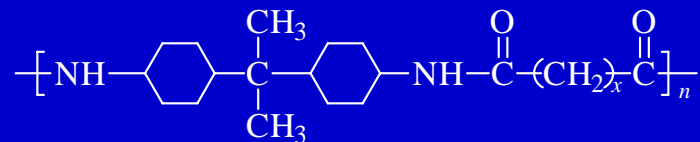


⑦ 透明尼龙

❖ **Trogamid-T**是采用支化法以三甲基己二胺（TMD）和对苯二甲酸为原料缩聚而成，其结构式为



◆ **PACP-9/6**是采用共缩聚法，以2,2-双（4-氨基环己基）丙烷和壬二酸与己二酸共缩聚而得，其结构式为





2、技术动向

- ①提高酰胺基含量;
- ②引入部分芳香族结构;
- ③加入选择性共聚体;
- ④纳米复合化PA。

此外，新的成型加工技术如熔芯注塑法也在PA部件的生产中获得应用。

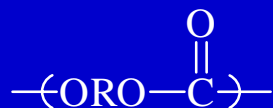
当注射成型结构上难以脱模的塑料件，如汽车输油管和进排气管等复杂形状的空心塑料件时，一般是将它们分成两半成型，然后再拼合起来，致使塑料件的密封性较差。随着这类塑料件应用的日益广泛，人们将类似失蜡铸造的熔芯成型工艺引入注射成型，形成了所谓的熔芯注射成型方法。

熔芯注射成型的基本原理是：先用低熔点合金铸造成可熔型芯，然后把可熔型芯作为该件放入模具中进行注射成型，冷却后把含有型芯的制件从模腔中取出，再加热将型芯熔化。为缩短型芯熔出时间，减少塑料件变形和收缩。一般采用油和感应线圈同时加热的方式，感应加热使可熔型芯从内向外熔化，油加热熔化残存在塑料件内表面的合金表皮层。

4.1.3.3 聚碳酸酯

一、概述

聚碳酸酯简称PC (Polycarbonate)，是分子主链中含有



基团的线性聚合物。

双酚A型PC的结构式为：



双酚A型PC最早工业化的是德国Bayer公司。当前生产聚碳酸酯的主要公司有德国的拜尔、美国的通用电器(GE)及莫贝、日本的帝人及三菱化成等。1983年世界产量约 $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ t。





二、性能特征

力学性能 PC具有均衡的刚性和韧性，拉伸强度高达61~70MPa，有突出的冲击强度，在一般工程塑料中居首位，抗蠕变性能优于PA和POM。

热性能 与聚酰胺和聚甲醛不同，PC是非结晶性塑料，但由于主链中存在苯环，使PC具有较高的耐热性，它的玻璃化转变温度和软化温度分别高达150℃和240℃，最高使用温度可达135℃。PC具有优良的耐寒性，脆化温度为-100℃，因此可在-100~130℃的范围内使用。

透明性 PC的透光率为87%~91%，由于它兼具抗冲击性和耐热性，因此综合性能优于聚苯乙烯、有机玻璃等其它透明塑料。



其它性能 吸水率低、成型收缩率小、尺寸精度高，并在广泛的温度范围内具有良好的电性能。还具有优良的耐化学腐蚀性以及自熄、易增强、阻燃、无毒、易着色等优点。普通级PC的性能见下表。

性能	数据
熔体流动速率/(g/10min) (D-1238)	4~22
Izod缺口冲击强度/(J/m) (D-256)	747~961
弯曲模量/MPa (D-790)	2460
热变形温度(1.86MPa)/ (D-648)	126~132
雾度/% (D-1003)	0.7~1.5
透光率/% (D-1003)	87~91
介电强度/(V/mm)	16200~17000
氧指数(D-2863)	26
可燃性UL-94	V-2



聚碳酸酯的主要缺点是：

熔体粘度大，流动性差，使成型制件的残余应力大，容易产生应力开裂；

耐溶剂、耐碱性差；高温时易水解；

摩擦因数大、无自润滑性、不耐磨损、耐疲劳性差。

三、加工与应用

PC可采用注塑、挤出、吹塑、流延等方法加工，也可进行粘合、焊接和冷加工。

PC的优良性能使它被广泛应用于电子、电器、汽车工业、机械制造、包装材料、医疗保安和日用品等方面。例如：

具有高度透明性和韧性的窗用玻璃、室外照明、眼科用镜片和安全眼镜；

要求高冲击、耐热、耐久和可着色性的混合器、电力工具、安全帽；

与食品接触的水瓶、微波炉容器；

可进行 γ 射线消毒的透明、较耐破碎的医疗器械等。

也常用作电视机、计算机、电话机的零件和外壳。近年来应用于光盘和储存器等光学领域的发展十分迅速。PC的优异性能和应用领域的不断扩展，是其保持6%的年增长率的主要原因。



4.1.3.3 聚甲醛

一、概述

聚甲醛简称POM (Polyoxymethylene)，是20世纪60年代出现的一种工程塑料，目前产量仅次于PA和PC，占**第三位**。

POM的主链上具有-CH₂O-重复单元，是高结晶线性热塑性塑料，有均聚型和共聚型两大类。

1、均聚甲醛

均聚甲醛是甲醛或三聚甲醛的均聚体，分子式为：



聚甲醛的主链结构对称，有柔性，而且无侧基，因此很容易结晶。由于碳-氧键的键长为0.146nm，碳-碳键的键长为0.154nm，使聚甲醛的分子敛集更密集，其刚度和硬度均高于PE。

碳-氧键的存在使大分子自由旋转容易，因此聚甲醛熔体的流动性好，固体的冲击强度高。





2、共聚甲醛

是三聚甲醛和二氧五环的共聚体，分子式为：



在共聚甲醛中，由于存在部分碳-碳键，使大分子链敛集紧密程度和规整性较均聚甲醛差，影响其结晶性，也使共聚POM的力学强度略差（均聚POM的结晶度75%~85%，共聚物的结晶度为70%~75%）。但是碳-碳键对降解有终止作用，因此共聚物的热稳定性较好。



二、性能特点

1、综合力学性能好

- ①既有刚性又有较高的耐冲击性（刚硬而不脆）和较高的拉伸模量（均聚POM为3160MPa，共聚POM为2880MPa）；
- ②优良的耐磨性，在宽的环境条件下都有低的静态和动态摩擦因数，有自润滑作用，无噪声；
- ③耐疲劳，优良的长期承载性和在受力下变形的回复性；
- ④耐蠕变性，与PA及其它工程塑料相似。25℃时在21MPa负荷下3000小时蠕变值仅为2.3%；
- ⑤环境对力学性能影响较平缓，冲击强度随温度变化不大，-40℃下仍保持23℃时冲击强度的六分之五。



2、热性能

POM属结晶性聚合物，均聚POM熔点为175℃，共聚POM熔点为165℃。

POM有较高的热变形温度，在0.46MPa负荷下二者的热变形温度分别为170℃和158℃，共聚甲醛的维卡软化温度为162℃。POM的使用温度一般不宜过高，通常，长期使用不超过100℃，短时使用温度可达140℃。

聚甲醛在成型温度下热稳定性差，易分解放出甲醛气体，加入适当的稳定剂，可改善热稳定性（共聚物比均聚物的热稳定性好）。

3、耐有机溶剂性能突出。

4、**电绝缘性能优良** 介电常数和介质损耗在很宽温度频率范围内变化很小，即使在潮湿环境里仍有很好的电性能。

5、**尺寸稳定性好** 吸水率小于0.25%，湿度对尺寸无改变，因此适合制作精密制件，所得制品表面硬、光滑而有光泽。



三、加工与应用

POM的热稳定性差，在加工时应尽量用较低的温度和较短的停留时间。

POM的注塑成型性好，成型周期也短，但由于POM的结晶度高，因此成型收缩率稍大（约为1.8% ~ 3.5%），可通过热处理消除内应力和提高制品内在质量。

POM可通过注塑、挤出、中空吹塑、压制等方法加工成制品。其中又以注塑应用最为广泛，挤出成型多用于生产板材、棒材等，然后通过机械加工制得最终产品。

由于POM的比强度和比刚度与金属十分接近，其制品80%以上用于代替铜、锌、铝等有色金属制造各种零部件，广泛地应用于汽车工业、机械制造、精密仪器、电子、电讯、日用制品等方面，尤其适于制作耐磨以及承受循环载荷的制件，如齿轮、轴承等。



录像机、CD、LD、MD播放机、收音机、耳机、立体声音响等音响机器，打印机、键盘、CD-ROM驱动器等OA机器，洗衣机、干燥机、电吹风等家用电器，安全带机械部件、车门外部把手、反射镜、发动机室等的汽车用零部件，还有照相机，钟表等的精密零件，以及建筑材料，游戏机等玩具及文具等的成型用材料。



激光打印机驱动齿轮



化装盒部品



DVD-ROM驱动器的机械部件

4.1.3.4 聚苯醚

聚苯醚简称PPO (Polyphenylene Oxide 或 Polyphenylene ether)，又称聚苯撑氧，其分子主链中含有



基团的聚合物。1964年，美国通用电气公司首先用2,6-二甲基苯酚为原料实现聚苯醚工业化生产。1966年，通用电气公司又生产了改性聚苯醚(MPPO)。其产量在工程塑料中占第四位。

工业生产聚苯醚的方法包括聚合和后处理两部分：在聚合反应釜中先加入定量的铜氨络合催化剂，将氧气鼓泡通入，然后逐步加入2,6-二甲基苯酚和乙醇溶液，进行氧化偶联聚合得到聚合物。后处理是将聚合物离心分离、用含硫酸30%的乙醇液洗涤，再用稀碱溶液浸泡、水洗、干燥、造粒，即得聚苯醚的粒状树脂。实用聚苯醚的分子量为2~5万，结晶度约50%，密度0.96~1.06克/厘米³。



一、PPO的性能特点

PPO是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,突出的是电绝缘性和耐水性优异,尺寸稳定性好。

1、介电性能居工程塑料之首

PPO树脂分子结构中无强极性基团,电性能稳定(广泛的温度及频率范围内保持良好)。

- a、介电常数: 2.6~2.8 (是工程塑料中最小的);
- b、介电损耗角正切: 0.008~0.0042, (几乎不受温度、湿度及频率影响);
- c、体积电阻率: 10^{16} (是工程塑料中最高的)。

2、良好的机械性能及热性能

- a、PPO分子链中含有芳香环结构,分子链刚性较强,树脂的机械强度较高,耐蠕变性优良(温度变化影响小);
- b、耐热性: 玻璃化温度 211°C , 熔点 268°C , 热分解温度 350°C , 马丁耐热 160°C , 脆化温度 -170°C , 可在 120°C 长期使用, PPO的线膨胀系数在所有塑料中最小。





3、优异的耐水性

PP0为非结晶性树脂，在通常的温度范围，分子运动少，主链中无大的极性基团，偶极矩不发生分极，耐水性非常好，是工程塑料中吸水率最低的品种。在热水中长时间浸泡其物理性能仍很少下降。

4、阻燃性好，具自熄性

PP0的氧指数29，为自熄材料。制造阻燃等级PP0时，不需要添加卤素的阻燃剂，加入含磷类阻燃剂即可达到UL94标准。

5、耐介质性和耐光性

PP0对酸、碱和洗涤剂等基本不受腐蚀，在受力的情况下，矿物油及酮类、酯类溶剂会产生应力开裂；PP0溶于二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳，不溶于乙醇、丙酮等。

PP0弱点是耐光性差，长时间在阳光或荧光灯下使用产生变色，颜色发黄，原因是紫外线能使芳香醚的链结合分裂所致。

此外，其收缩率低，尺寸稳定性好；无毒，密度小。

二、改性聚苯醚 (MPP0)

PP0虽有一系列优异性能，但由于熔融流动性较差、价格较高，从而限制了它的应用，所以目前PP0主要以其改性产物 (MPP0) 获得广泛应用，主要改性产品有：

1、**PP0 / PS合金** PP0和PS能以任何比例混溶，因此，可根据需要得到具有宽范围的物理性能、耐热性和阻燃性的共混物。例如，热扭变温度可在77 ~ 238℃之间变化，阻燃级别可从UL94HB级至UL94V - 0级改变。由于PP0和PS都是疏水材料，它们的合金吸水率低，在宽的湿度和温度范围内具有很好的电性能。PS (通常为HIPS) 使PP0的 T_g 有所降低，但赋予共混物极佳的熔体流动特征，使PP0的熔体粘度高、加工困难的问题得以改善。

PP0 / PS合金已商业化，商品名为Noryl (GE公司)，用苯乙烯接枝的PP0的商品名为Xyron。





2、**PP0 / PA合金** 利用最新的相容化技术和掺混技术可将结晶性PA和无定形PP0制成合金。PP0提供了优异的耐热性、低吸湿性和韧性，而PA赋予共混物耐油和耐溶剂的性能。与用矿物填充的PA相比，PP0 / PA合金具有低密度、高韧性、低磨损性以及尺寸稳定、耐热和耐化学药品性。用于制作汽车车体，能承受130℃烤（烘）漆炉温，也可用作汽车的挡板、散热器格栅、车轮护盖等。

3、**PP0 / PPS合金** 为了进一步提高PP0的耐热性，制备PP0 / PPS合金，再用玻璃纤维增强，使其耐热温度达到270℃以上，同时又提高了PP0 / PPS合金的耐清洗剂 and 耐溶剂性能。这种合金的零件可以用红外线反射熔焊，也可用气相连接技术进行安装，既方便又节省费用；

4、**PP0 / PBT合金** 用（顺丁烯二酸/苯乙烯）共聚物作为增容剂制备PP0 / PBT合金，它的耐热性和耐冲击性都很好，且吸水率很低。

5、**PP0 / ABS合金** PP0和ABS均为非结晶性树脂，可以采用掺混法经螺杆挤出后造粒制得。该合金的耐冲击性、耐热性和尺寸稳定性均佳，易电镀使表面金属化，适于制作汽车轮罩。



三、应用

由于PPO的 T_g 高，熔融流动性差，成型困难。通过对PPO改性，可极大地改善了它的加工性能，如可采用注塑、挤出、压制等方法成型。改性后聚苯醚的性能和用途级别相差很大，其加工工艺参数变化也很大，对注塑成型其参数变化范围是：干燥： $90^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$ /3-4Hr；注塑温度： $220-290^{\circ}\text{C}$ ；模温： $40-120^{\circ}\text{C}$ 。

PPO的性能决定了其应用的领域和使用的范围：

1、MPP0密度小，容易加工，热变形温度在 $90-175^{\circ}\text{C}$ ，有不同规格的商品，尺寸稳定性好，适用于制造办公设备、家用电器、计算机等箱体、底盘及精密部件；

2、MPP0的介电常数及介质损耗角正切在五大通用工程塑料中最低：线圈骨架、管座、控制轴、变压器屏蔽套、继电器盒、绝缘支柱、彩电的行输出变压器（FBT）（不受温度及高波数影响，尤其是耐高温，宜于制作用在潮湿而有载荷条件下的电绝缘部件）；



- 3、MPP0的耐水及耐热水性好，适合于制造水表、水泵、纺织厂用的纱管（需耐蒸煮、使用寿命长）；
 - 4、锂离子电池市场：手机、便携式电脑、高性能照相机、摄像机等都需要锂离子电池（锂离子电池用有机电解液的包装材料过去用ABS或PC，MPP0性能优于前两者）；
 - 5、MPP0用于汽车工业：仪表、防护杠，PP0与PA合金，尤其是高耐冲击性能的规格品种用于外装部件；
 - 6、化工行业：耐腐蚀设备；
 - 7、代替不锈钢和其他金属使用：医疗器械、热水贮槽、排风机。
 - 8、可作为配制溶剂型胶粘剂。
- PP0最适合用于潮湿、有载荷、要求优良电绝缘性、力学性能和尺寸稳定性的场合。

中国轻工业联合会主办

食品 | 家电 | 造纸 | 塑料 | 酿酒 | 五金 | 日化 | 鞋业 | 玻璃 | 更多行业>>



首页 | 新闻中心 | 企业专访 | 产经研究 | 政策法规 | 行业标准 | 行业会展 | 统计信息 | 信息化 | WTO事务
专题 | 供求商机 | 企业黄页 | 轻工产品 | 人才招聘 | 质量监督 | 咨询服务 | 名优数据库 | English

聚苯醚(PPO)和改性聚苯醚>聚苯醚(PPO)

(2007-10-21 9:31:51)

请注意:

1. 您在本站看到的供求信息是中轻网会员自行发布,信息的准确性、真实性未做考证,请自行辨别。

2. 如果会员留下的联系方式与注册信息不一致,请特别谨慎。

3. 你可以点击“查看网友留言”来了解其信誉情况。

4. 如果您发现某些信息有欺骗行为,请向本网投诉,电话:010-68396613,或给我们留言

详细内容

名称	规格	产地/厂家	价格/吨
ppo	v707注塑级	日本旭化成	25000元
PPO	PX1005X注塑级	美国GE	30000元
PPO	SE1注塑级	美国GE	29000元
PPO	PX9406-701注塑级	美国GE	25800元
PPO	PX9406P注塑级	美国GE	25200元
PPO	540Z注塑级	日本旭化成	22000元
PPO	SE1GFN2-701其它	美国GE	30000元
PPO	SE100X其它	美国GE	28500元

等空间有限产品价格常有变动不详来电021-31263605柯先生; 本公司保证送货上门..地址:上海市嘉定区塔城路88号,上海新时代商贸化工有限公司

联系方式:

会员类型: 普通会员
 公司名称: 上海新时代商贸化工有限公司
 电话: 086-021-31263605
 地址: 上海市嘉定区塔城路88号

查看该会员的网友留言以了解其信誉情况

联系人: 柯先生
 传真:
 邮件: xinsbii5878@163.com

3.1.3.5 聚酯类树脂

一、概述

聚酯类树脂是由二元酸和二元醇通过缩聚反应制得的。在主链中含有酯基的一类高聚物。按所用原料，将聚酯树脂分为三类：

① 饱和聚酯。饱和二元酸与饱和二元醇生成的热塑性饱和聚酯树脂；

② 不饱和聚酯。不饱和二元酸与不饱和二元醇加乙烯基单体生成的热固性聚酯树脂；

③ 醇酸树脂。

不饱和聚酯树脂属于通用型热固性树脂，醇酸树脂则主要用作涂料和粘合剂。作为工程塑料的聚酯树脂，主要是线性饱和聚酯。

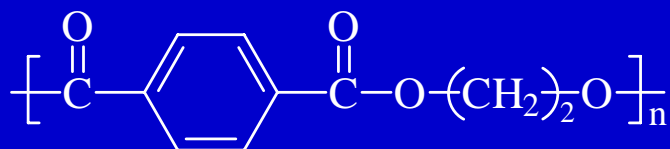




二、聚对苯二甲酸乙二醇酯

聚对苯二甲酸乙二醇酯简称PET (Polyethylene terephthalate)，1947年ICI公司获得工业化产品纤维级PET，早期主要用作纤维，后用于生产薄膜，逐渐在塑料工业得到应用。

PET是对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇进行酯交换反应而制得的热塑性树脂，其分子结构式为



PET是支化度极小的线性大分子，分子结构规整，属结晶性高聚物，但它的结晶速度慢，结晶温度高，所以常规制品结晶度并不高，可制成透明度很高的无定形PET，相对密度为1.3~1.33，而晶态PET的相对密度为1.33~1.38。

由于PET的大分子链上既含有苯环，也含有酯基，使大分子链既刚硬，又有一定的柔性。

1、PET 塑料主要性能

(1) 力学性能

较高的拉伸强度、刚度和硬度，良好的耐磨性、耐蠕变性，并能在较宽的温度范围内保持这种良好的力学性能。PET薄膜拉伸强度与铝箔相似，比PE高9倍，比尼龙高3倍。

(2) 热性能

PET的长期使用温度可达到120℃，并能在150℃下短时间使用。

(3) 吸水性

25℃水浸渍一周吸水率小于0.6%，制品尺寸稳定性好。

(4) 化学稳定性和电绝缘性

良好的化学稳定性和电绝缘性。





2、PET应用

PET有三大应用领域:

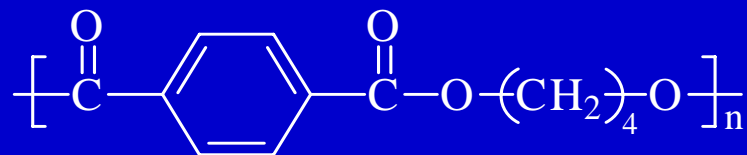
- (1) **纤维** 世界上约二分之一的合成纤维是用PET制造的。
- (2) **薄膜** 双向拉伸的PET膜可用作电气绝缘材料、包装材料、磁带、磁盘以及x光、照相底片。
- (3) **饮料瓶** PET作为可口可乐等软饮料瓶获得巨大成功，并且占有了该产品的大部分市场，这与PET的以下特性有密切联系：
 - ①重量轻，PET瓶的重量只有玻璃瓶重量的1 / 10；
 - ②强度高、韧性好；



- ③透明度高;
- ④可取向性, 通过拉伸取向, 可提高PET制品的拉伸、冲击性能和耐蠕变性, 因此能作为耐内压容器使用;
- ⑤阻隔性好, 对 O_2 、 H_2 、 CO_2 等都有较高的阻隔性;
- ⑥化学稳定性;
- ⑦可回收再用, 可将废PET瓶制作非接触食品的容器, 或通过解聚后获得生产PET的原料;
- ⑧价格合理。

三、聚对苯二甲酸丁二醇酯

聚对苯二甲酸丁二醇酯简称PBT，是以对苯二甲酸和丁二醇为原料，经熔融缩聚反应制得的，分子结构式为：



PBT是半结晶的热塑性树脂，具有良好电性能、耐化学药品性及耐高温性。大多数的PBT树脂加有各种添加剂，因而具有宽广的使用性能。





1、结构与性能

PBT的玻璃化转变温度 (T_g) 约为 51.7°C ，熔点为 225°C ，在 1.85MPa 的应力下未经增强的PBT的热扭变温度为 54.4°C ，而增强型PBT在同样应力下的热扭变温度可高达 210°C 。

PBT能耐大多数的化合物溶液，在室温下，PBT不受水、弱酸、弱碱、常用的有机溶剂、油脂的影响，甚至在高温时仍可经受许多化学物质的侵蚀。

未经改性的PBT的Izod冲击强度低于 $53.4\text{J}/\text{m}$ ，加入冲击改性剂后甚至在 -29°C 时也可达到 $961\text{J}/\text{m}$ ，玻璃纤维增强的PBT其Izod冲击强度为 $80\sim 107\text{J}/\text{m}$ 。

PBT在断裂时的拉伸强度为 38MPa ，用 30% 玻璃纤维增强后可增加到 148MPa ，屈服强度和弯曲强度都因增强剂的加入而有明显的提高。



由于PBT吸水率低，制品在高温条件下短期使用时物理性能不会受到影响。

PBT的突出优点是具有优良的电绝缘性能，即使在潮湿、高频及恶劣环境中，其电绝缘性能也不会出现问题，因此它在电子、电气工业中具有重要的应用价值。

由于PBT的分子结构单元上比PET多两个亚甲基，分子链较为柔软，加上分子链的极性小，结晶速度快，因此特别适合用注塑方法加工制品。在典型的加工温度下（ $232 \sim 260^{\circ}\text{C}$ ），PBT的熔体粘度很低，具有足够的流动长度充满薄截面的制件中。但熔体温度高于 270°C 并停留较长时间时，则可能因热降解而使制品性能变差。



2、应用

PBT的最大市场在电子、电气行业，这是因为：

第一，PBT具有良好的电绝缘性，并且可在恶劣环境下工作；

第二，PBT的高流动性有利于模塑精密制件；

第三，它的耐热性使制件能经受短时间的焊接而不损坏。

因此可用来制作连接件、线圈架、电机零件等。

在汽车工业中，PBT也有很大的市场，尤其是经冲击改性的PBT共混物可用作汽车保险杠以及许多金属件的替代品。

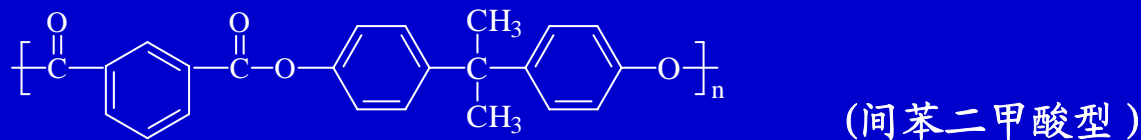
目前PBT也正在许多领域取代热固性树脂制作手柄、底座等。



四、芳香族聚酯

芳香族聚酯是一类主链中带有芳香环的聚酯树脂，它比脂肪族的聚酯如PET、PBT等具有更高的耐热性和其它综合性能，通常，聚芳酯简称PAR (Polyaryl ester)。

PAR是一种非晶型的透明热塑性塑料，主要是双酚A与对苯二甲酸或间苯二甲酸的缩聚产物，其典型结构为：



由于单独采用对苯二甲酸或间苯二甲酸所得到的聚芳酯熔点和玻璃化温度过高、性脆，所以目前主要采用对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物与双酚A混缩聚制得综合性能优良的聚芳酯。聚芳酯主要采用界面缩聚法制备。




PAR具有良好的耐蠕变性、应变回复性、耐磨性及较高的强度。它具有优异的耐高温性能，能经受160℃的连续高温，线膨胀系数小，尺寸稳定性好。阻燃性能和气候稳定性好，电性能与POM、PC、PA等相近。

PAR的玻璃化温度为193℃，分解温度为443℃，由于它的软化温度与热分解温度相差较大，可采用注塑、挤出、吹塑等方法成型加工，也适于进行二次加工。

目前已在电子电器、汽车、机械设备和医疗器械领域得到了广泛的应用。

4.1.3.6 聚苯硫醚

聚苯硫醚简称PPS (Polyphenyl sulfone) 它的全称为聚苯撑硫醚, 亦称聚次苯基硫醚, 是分子主链上带有苯硫基  的结晶性热塑性材料, 通常由二氯苯与硫化钠在极性溶剂中经缩聚制得, 于1967年由Phillips公司实现工业化, 商品名Ryton。聚苯硫醚是继聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲醛 (POM)、聚苯醚 (PPE) 和热塑性聚脂 (PBT) 之后的第六大工程塑料。

一、PPS 的主要特点

1、优异的热稳定性

PPS的结晶度较高, 熔融温度为285℃, 可耐500℃高温而不分解, 在1.86MPa应力下的热变形温度为260℃, 因此PPS的短期使用温度高达260℃, 可在200~240℃间长期使用。PPS的力学强度随温度升高下降较小, 在200℃仍能保持较高的力学强度;





2、突出的耐化学腐蚀性

PPS具有与PTFE相近的化学稳定性，除了受氧化酸（浓硫酸、硝酸、王水等）侵蚀外，对其它化学品都较稳定。在205℃以下任何已知溶剂都不能将它溶霉，吸水率也很低；

3、力学性能好

PPS刚性大，并且对各种填料及其它聚合物的共混性能好；

4、阻燃性优良

PPS的化学结构中70%为芳香环，30%为硫，因此阻燃性能很好，氧指数高于40，而且该材料经反复加工也不会丧失阻燃能力；

此外，PPS电绝缘性能优异，对玻璃、陶瓷、钢、铝等有很好的粘合性能。

二、PPS的应用



在机械工业各个领域当使用尼龙（PA）、聚甲醛（POM）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚砜（PSU）都有缺陷式不能达到技术要求，而使用聚酰亚胺（PI）聚醚醚酮（PEEK）和聚酰胺-酰亚胺（PAI）又价格太高，选择使用PPS应是较理想的工程塑料。

1、机械工业：机械工业中特别运用于在高湿、强腐蚀的环境下的部件制备。如：泵壳、泵轮、阀、齿轮、滑轮、风扇、流量计部件、法兰盘、万向头、计数器、水准仪等。

2、电子电器：微型电子元件封装、连接器、接线器、插座、线圈骨架、马达壳、电磁调节盘、电视高频头轴、继电器、微调电容器、保险丝支架、收录机、磁疗器等零部件。

精密仪器：电脑、计时器、转速器、复印机、照相机、温度传感器以及各种测量仪表的壳体 and 部件。





3、汽车工业：点火器、加热器、汽化器、离合器、变速器、齿轮箱、轴承支架、灯罩、保险杠、风扇、排气系统以及反光镜和车灯座的零部件。

4、家用电器：热风筒、卷发器、干发器、烫发器、微波炉、咖啡煲、干衣机、电熨斗、电饭煲等的防护涂层和零部件。

5、化学工业：PPS具有优良粘接性和耐蚀性，极宜作化工设备的衬里。

PPS的成型性好，可注塑或模压成型，有些牌号也可进行中空成型。



三、PPS的改性

PPS的缺点是耐冲击性能差，伸长率较低，且成型加工较困难，近年来采用了许多改性手段，主要有以下改性途径。

1、填充增强改性

由于PPS与无机物的亲和性极好，因此常用纤维以及其它无机填料进行填充，以进一步提高其物理力学性能。使用的纤维有玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维等；无机填料有云母、碳酸钙等。用玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、硼纤维增强的PPS树脂热塑性复合材料已在飞机、火箭、人造卫星、航空母舰、武器上得到广泛应用。



2、化学结构改性

PPS的结构改性一般是在其主链上和苯环上引入改性基团。目前有代表性的产品是聚苯硫醚酮（PPSK）、聚苯硫醚砜（PPSF）、聚苯硫醚胺（PPSA）、聚苯腈硫醚（PPCS）等。前三者属于主链改性，后者为侧基改性。它们以各自独特的优点可满足迅速发展的高技术对新型材料的需求，在航空航天、核工业、军工兵器、汽车工业等领域有广阔的应用前景。

3、掺混改性

掺混改性可改善PPS的耐冲击性能、韧性和加工成型等性能，它包括共聚合法、互穿网络聚合法（IPN）和聚合物接枝共聚法等。例如PPS / PTFE、PPS / PA、PPS / LCP（液晶聚合物）和PPS / PSU（聚砜）等塑料合金，可在航空航天、军事工业、电子产品等高新技术领域中应用。



4.1.3.7 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯简称PTFE (Polytetrafluoroethylene)，它是由单体四氟乙烯经自由基聚合得到的全氟化聚合物，其结构式可写为：



PTFE是非极性的线性结晶性聚合物。其结晶度在50% ~ 70%之间。常用的PTFE相对分子质量为 $5 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ 。



一、PTFE的结构特点

1、碳-氟键是键能很高的一种键，因此，碳-氟键的断裂需要很高的能量。从加热提供热能角度看，即使加热至500℃也不会断裂；

2、氟原子半径为0.68 Å，比氢原子（半径0.28 Å）大得多。碳-碳键的键长约1.31 Å，由此可知，氟原子正好很严密地把碳包围在其中，使碳链难以遭受其它元素的攻击；

3、氟原子的电负性很大，氟原子间有很大的排斥力。因而，氟-碳键不能像氢-碳键那样容易自由旋转。整个分子比较僵硬，加上对称性好，所以易于结晶；

4、PTFE分子是对称排列，分子没有极性，大分子间及与其它物质分子间吸引力都很小，使其摩擦因数很小。



二、PTFE的性能

PTFE外表呈透明或不透明的蜡状不亲水粉料，密度为 $2.14 \sim 2.20\text{g/cm}^3$ ，在塑料中密度最大。结晶呈六方晶形（ 19°C 以上）或三斜晶形（ 19°C 以下），熔点为 $320 \sim 345^\circ\text{C}$ 。其突出的性能优点表现在四个方面：

1、**优良的耐高低温性** PTFE的使用温度在 $-200 \sim 260^\circ\text{C}$ 之间，短期甚至可达 300°C ，大大高于其它塑料；

2、**优异的耐化学腐蚀和老化性能** 除金属钠、氟及其化合物对它侵蚀作用外，其它诸如强酸、强碱、油脂、有机溶剂等对它均无作用。它没有溶剂，即使在王水、纯氧化剂、浓NaOH及原子工业中的强腐蚀五氟化铀中都不会被腐蚀，化学稳定性超过了玻璃、陶瓷、不锈钢，甚至比金、铂还稳定。因此有“**塑料王**”之称。



3、**摩擦因数低，低粘附性**。PTFE的动、静摩擦因数相等，对钢为0.04，自身为0.01 - 0.02，是摩擦因数最小的塑料。由于它的表面自由能很低，几乎所有材料均无法和它粘附。它的表面可永保光洁、干净。当然，无法和其它材料粘合也是很大的缺点。

4、**优异的介电性能**，其介电性能不随频率和温度的变化而变化。25 μm 的薄膜可耐500V的高压。

PTFE具有较高的冲击强度，但是拉伸强度、耐磨耗和耐蠕变性能低于其它工程塑料，为提高其力学强度，有时可加入玻璃纤维、青铜、碳和石墨等增强剂。



三、PTFE的加工特点

PTFE的熔体粘度特别高，无熔融态，难以采用通常的熔融挤出和模塑技术，目前较多的是采用与金属和陶瓷类似的“粉末冶金”的冷压与烧结相结合的成型加工方法。细粉末的PTFE也可与石脑油等加工助剂混合成糊状，在高压下挤成薄壁产品，然后将该产品加热驱除其中可挥发的加工助剂，然后进行烧结。



4.1.4 热固性塑料

3.1.4.1 概述

热固性塑料的基本组分是体型结构的聚合物，所以一般都是刚性的，而且大都含有填料。工业上重要的品种有酚醛塑料、氨基塑料、环氧塑料、不饱和聚酯塑料及有机硅塑料等。

热固性塑料成型加工特点：

所用原料都是分子量较低的液态粘稠流体，脆性固态的预聚体或中间阶段的缩聚体，其分子内含有反应活性基团，为线型或支链结构。在成型为塑料制品过程中同时发生固化反应，由线型或支链型低聚物转变成体型聚合物。这类聚合物不仅可用来制造热固性塑料制品，还可作粘合剂和涂料，并且都要经过固化过程才能生成坚韧的涂层和发挥粘层作用。

热固性塑料成型的一般方法是模压、层压及浇铸，有时亦可采用注射成型及其它成型方法。



热固性树脂的固化反应类型：

A. 固化过程中有小分子如 NH_3 或 H_2O 析出，即固化过程是由缩合反应进行的。这时，成型多应在高压条件下进行，以使小分子化合物逸出而不聚集成气孔，造成制件缺陷。但是在低温、固化反应较慢的情况下也可选用常压成型，此时小分子缓慢扩散蒸发而不致形成气孔。

B. 固化过程是依加成聚合机理进行的，无小分子物析出，这时就不必虑及使小分子物逸出的措施。

4.1.4.2 酚醛塑料

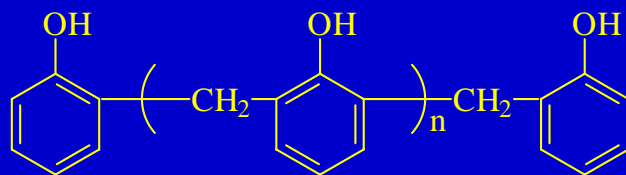
一、酚醛塑料概况

凡是酚类化合物与醛类化合物缩聚而得的树脂统称为酚醛树脂 (Phenolic)，常见的酚类化合物有苯酚、甲酚和二甲酚等；醛类有甲醛、糠醛等。其中主要产品是苯酚与甲醛的缩聚物简称 PF (Phenol Formaldehyde)。

酚醛塑料于1909年即开始工业生产，当前酚醛树脂世界总产量占合成聚合物的4~6%，居第六位。

当催化剂酸碱性以及苯酚/甲醛比例不同时，可生成热塑性或热固性树脂。

❖以酸类为催化剂，酚与醛的比例大于1 (6/5或7/6) 时，可生成热塑性酚醛。热塑性酚醛树脂为松香状，性脆，可溶、可熔，溶于丙酮、醚类、酯类等。其结构式为：

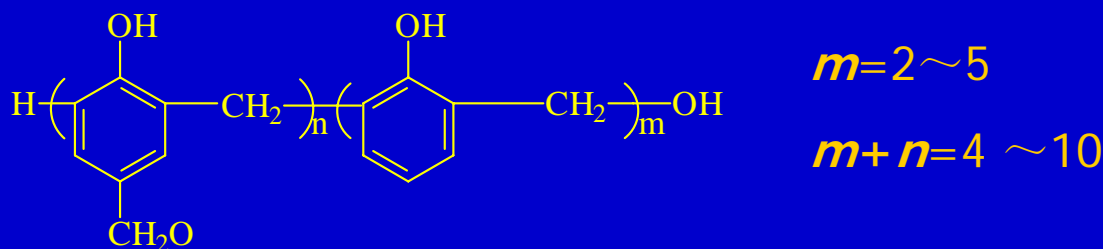


$$n=2\sim 5$$





❖若甲醛过量，以酸或碱为催化剂，或甲醛虽不过量，但以碱为催化剂时生成热固性酚醛树脂。其结构式为

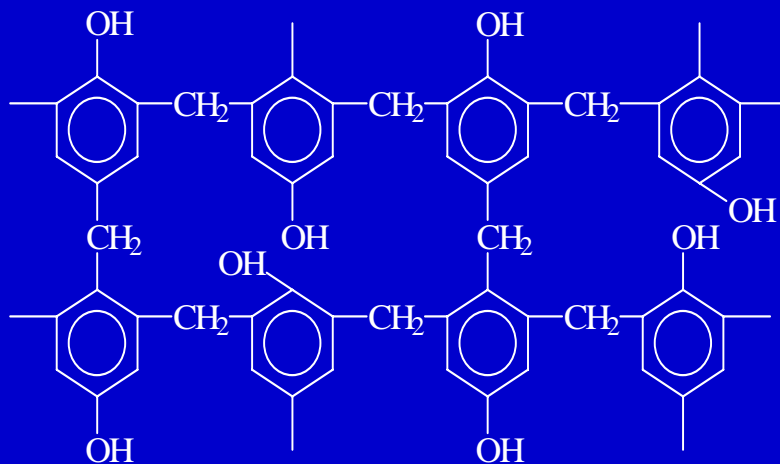


热固性酚醛树脂，由于缩聚反应推进程度的不同，相应的树脂性能亦不同。可将其分为甲、乙、丙三个阶段：

A. 甲阶树脂，能溶于乙醇、丙酮及碱的水溶液中，加热后可转变成乙阶和丙阶树脂；

B. 乙阶树脂，不溶于碱液但可全部或部分地溶于乙醇及丙酮中，加热后转变成丙阶；

C. 丙阶树脂为不溶不熔的体型聚合物。丙阶苯酚-甲醛树脂的化学结构示意式如下：



热塑性酚醛树脂与热固性酚醛树脂能相互转化。热塑性树脂用甲醛处理后可转变成热固性树脂。热固性树脂在酸性介质中用苯酚处理可变成热塑性酚醛树脂。



二、酚醛塑料组成及类型

酚醛塑料是以酚醛树脂为基本组分，加入填料、润滑剂、着色剂及固化剂等添加剂制成的塑料，填料用量可达50%以上。热塑性酚醛树脂分子内不含—CH₂OH基团，所以必须加固化剂（变定剂）才能进行固化。一般采用六次甲基四胺为固化剂。

按成型加工方法的不同，酚醛塑料可分为以下几种主要类型：

① **酚醛层压塑料** 将各种片状填料（棉布、玻璃布、石棉布、纸等）浸以A阶热固性酚醛树脂，干燥、切割、迭配，放入压机内层压成制品。

② **酚醛模压塑料** 可分为粉状压塑料（压塑粉）和碎屑状压塑料两种。压塑粉所用的主要填料为木粉，其次是云母粉等，树脂为热塑性酚醛树脂或A阶热固性酚醛树脂。将磨碎后的树脂与填料混合均匀后就成为压塑粉。可采用模压成型，近年来发展了注射及挤出成型方法。碎屑状压塑料是由碎块状填料（布、纸、木块等）浸渍于A阶树脂而得，可用模压法成型。

③ **酚醛泡沫塑料** 热塑性或A阶热固性酚醛树脂，加入发泡剂、固化剂等，经起泡后使其固化，即得酚醛泡沫塑料，可用作隔热材料、浮筒、救生圈等。



三、主要性能特点

与其它热固性树脂相比，酚醛树脂有如下特点：

- ①密度低，强度较高，具有很高的热强度，但质脆，抗冲击性能差，在高温下长期暴露所保持的强度百分数较高；
- ②价格低廉，固化时不需加入其它助剂，但固化时有挥发物，成型加工需要较大的压力；
- ③工艺性能好，从热模中取出时变形倾向很小，由于有甲、乙、丙三个阶段，生产的调节和控制较方便；
- ④耐火焰性好，耐有机溶剂和弱酸弱碱；
- ⑤有较好的电性能，介电损耗与频率关系不大，但不适用于高频电场，对潮湿敏感性大。



四、加工与应用

酚醛塑料的成型加工可采用压缩成型、传递成型、注塑成型等。

主要用途:

- ①电绝缘材料。早期电工级绝缘材料中80%是用酚醛模塑料，可像木材一样进行二次加工，故有“电木”之称；
- ②制造各种管材材料和某些机械零件；
- ③用作隔热和耐高温材料，制造刹车用片材，玻璃布的模压料可在200℃长期使用；
- ④制造发泡蜂窝材料，用于飞机、造船和建筑中；
- ⑤可作为木材加工工业或其它工业用的胶粘剂。



五、新品种与技术动向

近年来酚醛树脂和塑料在产品性能和质量、新技术和新品种的开发、生产工艺和设备等方面都有了新的发展，不断开发出各种用途的酚醛树脂品种。如用热塑性弹性体或丁腈橡胶改性的或以玻纤增强的高强度品种，以玻璃纤维为填料的耐燃耐热品种，可在250℃下长期连续使用的超耐热聚酚醚树酯或称烷基醚树酯（商品名为Xylok），以及可改进加工性能的无流道专用注塑料，快速固化品种和连续挤出成型PF塑料，具有特殊功能性（如高耐磨性、导电性、电磁屏蔽性、高尺寸稳定性、无毒增强型）酚醛塑料等。这些新品种的推广应用使酚醛塑料以价廉、性能好的优势与热塑性工程塑料相抗衡，也可用来代替金属制品，在减轻重量和降低成本方面成效显著，从而使酚醛塑料这一古老品种至今仍保持生机勃勃。



4.1.4.3 氨基塑料(Amino-plastics)

氨基塑料是以氨基树脂(Amino resins)为基本组分的塑料。氨基树脂是一种具有氨基官能团的原料(脲、三聚氰胺、苯胺等)与醛类(主要是甲醛)经缩聚反应而制得的聚合物,主要包括脲-甲醛树脂UF(Urea Formaldehyde resin)、三聚氰胺(蜜胺)-甲醛树脂MF(Melamine Formaldehyde resin)、苯胺-甲醛树脂以及脲和三聚氰胺与甲醛的共缩聚树脂,但最重要的是前两种,通常氨基塑料就是指脲-甲醛塑料。

一、脲-甲醛树脂

脲-甲醛树脂(UF)的单体是脲 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 和甲醛。其制备过程是脲与甲醛在稀溶液中于酸或碱催化下缩合成线型树脂,它在变定剂(固化剂),如草酸、邻苯二甲酸等存在下,在 100°C 左右可交联固化成体型结构。

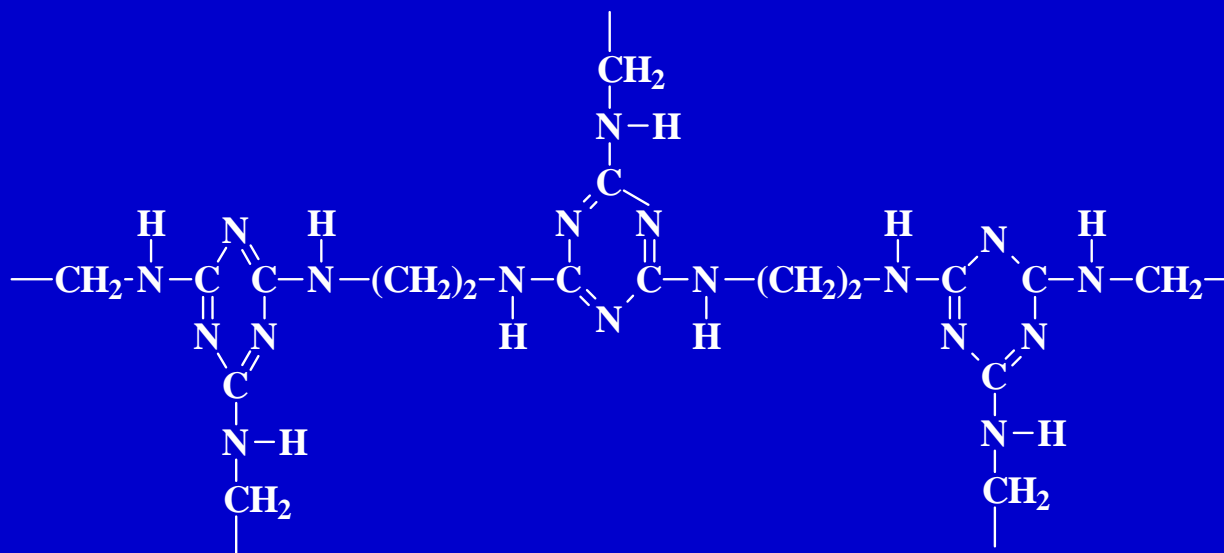


脲醛树脂具有耐燃、耐电弧、易着色、表面硬度高、耐溶剂以及无毒、无臭、无味，本身呈透明状等特点，可制成表面光洁、色彩鲜明的玉状制品。多用于食具、钮扣、把手、壳体、装饰品，也可用于电器、仪表等工业配件（俗称“电玉”）。它的缺点是耐湿性差、易受潮气和水的影响而发生变形和出现裂纹，而且耐热性较差，长期使用温度在70℃以下。



二、蜜胺-甲醛树脂

蜜胺-甲醛树脂 (MF) 是三聚氰胺 (蜜胺) 与甲醛的缩聚物, 分子结构示意图如下:



由于MF分子结构中具有三氮杂环结构及含有较多的能进行交联反应的活性基团, 其交联固化物的耐热性、耐湿性和力学强度优于UF树脂。



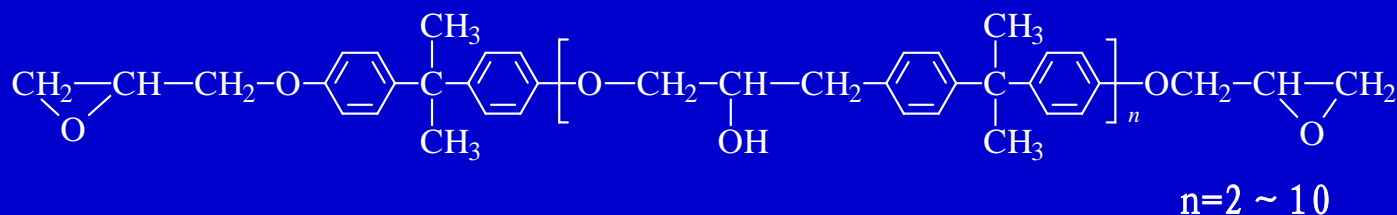
4.1.4.4 环氧树脂(Epoxy Resin)

分子中含有环氧基团 $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-$ 的聚合物称为环氧树脂 (EP)。环氧树脂自1947年首先在美国投产以来,世界年产量已达十几万吨。环氧树脂的品种很多,除通用的双酚A型环氧树脂外,其它品种有:卤代双酚A环氧树脂、有机钛环氧树脂、有机硅环氧树脂;非双酚A环氧树脂如甘油环氧树脂、酚醛环氧树脂、三聚氰胺环氧树脂、胺基环氧树脂以及脂环族环氧树脂等。虽然种类很多,但90%以上的产量是由**双酚A**和**环氧氯丙烷**缩聚而成的环氧树脂,通常所说的环氧树脂一般就是指此种环氧树脂。



一、双酚A环氧树脂合成

由双酚A和环氧氯丙烷所生成的环氧树脂分子结构示意图为：



通过控制操作条件和改变环氧氯丙烷与双酚A的比例可得到不同相对分子质量的树脂：

- 1、低相对分子质量环氧树脂 $\bar{n} < 2$ ，相对分子质量为 340 ~ 400，软化点低于 50℃，在室温下以液体状态存在；
- 2、中相对分子质量环氧树脂 $\bar{n} = 2 \sim 5$ ，相对分子质量为 600 ~ 3000，软化点在 50 ~ 95℃；
- 3、高相对分子质量环氧树脂 $\bar{n} > 5$ ，相对分子质量 > 3000，软化点在 145 ~ 155℃ 之间，室温下多为固体。



二、双酚A环氧树脂的固化

在变定剂作用下，这种线型结构环氧树脂的环氧基打开相互交联而固化。环氧树脂固化后具有坚韧、收缩率小、耐水、耐化学腐蚀和优异的介电性能。

环氧树脂的固化有两种情况：

1. 通过与固化剂产生化学反应而交联为体型结构，所用固化剂有多元脂肪胺、多乙烯多胺、多元芳胺、多元酸酐等。
2. 在催化剂作用下环氧基发生聚合而交联，催化剂不参与反应，催化剂有叔胺、路易氏酸等。

近年来还开发了许多类型的固化剂。如高分子类固化剂：低相对分子质量聚酰胺、聚酯树脂、酚醛树脂、密胺树脂等。例如用酚醛树脂作固化剂，可提高环氧树脂的耐热性；用聚酰胺、聚酯树脂作固化剂，可增强环氧树脂的抗冲击性。



三、双酚A环氧树脂的性能

1. 常温下具有很好的流动性，易于成型和固化。它与固化剂的反应是通过加成直接来完成的，没有水和其它挥发性副产物放出，因而在固化过程中显示出比PF和UF低得多的收缩性，通常纯树脂的收缩率约为2%~3%，加入填料之后仅为0.25%~1.25%；

2. EP中具有羟基、醚基和极为活泼的环氧基，使它对金属、非金属等材料有很高粘合力，例如粘接铝与铝合金时的剪切力，在室温固化时达到15MPa，高温固化可达25MPa，环氧树脂型粘合剂有“万能胶”之称；

3. EP中含有较多的极性基团，固化后的分子结构较为紧密，所以，它比PF和UF有更好的力学性能；

4. 固化后的EP具有优良的化学稳定性，耐酸、耐溶剂，尤其是耐碱性是PF和UF所不及的；

5. EP体系在宽广的频率和温度范围内具有良好的电性能，是一种具有高介电强度和耐电弧性的优良绝缘材料，双酚A型EP的耐电弧性达100~140s。

此外，EP还具有防水、防潮、防霉、耐热和耐磨等性能。

双酚A型环氧树脂的力学性能及电性能

性能	无填料	玻璃纤维填料
密度/(g/cm ³)	1.15	1.8~2.0
伸长率/%	9.5	21.4
拉伸强度/(N/cm ²)	21.56	39.2
缺口冲击强度/(N·cm/cm ³)	49~106.82	78.4~147
体积电阻/(Ω·cm)	1.5×10 ¹³	3.08×10 ¹⁵
击穿强度/(kV/mm)	15.7~17.0	14.2
介电损耗(50Hz)	0.002~0.010	—





四、环氧树脂的应用

增强环氧塑料主要是玻璃纤维增强，又称环氧玻璃钢。它具有与基材粘结力强、不挥发、形状稳定性好的特点，在航空工业上具有重要用途，可制造飞机的升降舵、异型管的结构板，大量用作电气开关装置、仪表盘、印刷线路底盘等，其增强复合材料广泛用于高空、水下及特殊军用复合材料，尤其可作导弹部件，对国防工业具有特殊的重要意义。

由于环氧树脂具有粘合强度高，电性能好，而且在 $-88 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 宽的温度范围内不变形，收缩率低，在固化过程中没有挥发性物质产生，所以它的浇铸件无气泡、裂纹、剥离现象，大约90%电子仪器的浇铸和密封均采用液体环氧树脂，形成坚牢的抗震护封整体结构。其用于电机、电容仪、仪表用变压器、电话零件等，还可以浇制宇宙飞船部件、地面站通讯设备等。

环氧泡沫塑料长期使用温度可达 200°C ，可用作绝热材料、防震包装材料、漂浮材料以及飞机上的吸音材料。

4.1.4.5 不饱和聚酯塑料 (unsaturated polyester resin)

不饱和聚酯塑料是以不饱和聚酯树脂 (UP) 为基础的塑料。不饱和聚酯树脂亦称聚酯树脂，经玻璃纤维增强后的塑料俗称**玻璃钢**。

不饱和聚酯通常由不饱和二元酸混以一定量的饱和二元酸 (或酸酐) 与饱和二元醇缩聚获得线型初聚物，在缩聚反应结束后趁热加入一定量乙烯类单体，配制成粘稠的液体，由于该树脂中含有不饱和双键，在引发剂作用下可固化交联形成不溶不熔的体型结构热固性树脂。线性UP的分子结构为：



式中 R—二元醇主链段

R'—二元酸主链段

R'' —不饱和二元酸主链段





一、不饱和聚酯塑料的组成

1、二元酸 用于不饱和聚酯的二元酸有两类：

(1) 不饱和二元酸 它提供不饱和双键，使线性UP和乙烯基类单体共聚生成交联结构；工业上常用的不饱和二元酸有顺丁烯二酸酐（马来酸酐）和反丁烯二酸（富马酸）。

(2) 饱和二元酸 用于降低UP的结晶性，调节分子键上双键密度，增加树脂柔韧性并改善与乙烯基交联单体的相容性。工业上常用的饱和二元酸有邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐。

2、二元醇 可采用丙二醇、丁二醇等，但一般是用丙二醇。

3、交联单体 主要是苯乙烯，原因是苯乙烯价格低廉、与UP相容性好，固化时能与UP中的双键很好共聚，固化后树脂具有良好的力学性能和电性能。



4、引发剂 其作用是引发树脂与交联单体的交联反应，过氧化物的反应温度高，用于压制成型，过氧化环己酮可在室温固化。

5、促进剂 用于促进引发剂引发反应，不同的引发剂与不同的促进剂配套使用，常用的有胺类和钴皂类。

6、阻聚剂 其作用是延长不饱和聚酯初聚物的存放时间。

7、触变剂 其作用是使树脂在外力（如搅拌等）作用下变成流动性液体，当外力消失，又恢复到高粘度的不流动状态，防止大尺寸制品成型时垂直或斜面树脂流胶。

此外，UP塑料制品中一般都要加入填料或增强剂，通常是玻璃微珠或玻璃纤维。



二、成型加工

不饱和聚酯在固化过程中无挥发物逸出，因此能在常温常压下成型，具有很高的固化能力，施工方便，可采用手糊成型法、模压法、缠绕法、喷射法等工艺来成型加工玻璃钢制品（GFUP）。此外，还发展了预浸渍玻璃纤维毡片的片材成型法SMC (Sheet Moulding Compounding)，预浸渍聚酯玻璃纤维的面团成型法DMC (Dough Moulding Compounding) 也称整体成型法BMC (Bulk Moulding Compounding)。不饱和聚酯制件还可采用浇铸、注塑等成型方法。

三、性能与应用

1、性能

不饱和聚酯是一种坚硬、不溶、不熔的褐色半透明材料，它具有良好的刚性和电性能，它的比强度高于铝合金，接近钢材，因此常用来代替金属。它的缺点是易燃、不耐氧化、不耐腐蚀、冲击强度不高，但通过改性可以加以克服。

UP塑料与金属性能比较

性 能	纯树脂	UP玻璃钢	结构钢	铝合金
密度/(g/cm ³)	1.3	1.7~1.9	7.8	2.7
拉伸强度/(MPa)	40	180~350	700~840	70~250
压缩强度/(MPa)	150	210~250	350~420	70~170
弯曲强度/(MPa)	90	210~350	420~460	70~180
导热系数/(kJ/m·K)	0.623	1.036	155.5	725.6
膨胀系数/(×10 ⁵ /°C)	1	0.1	0.12	0.23





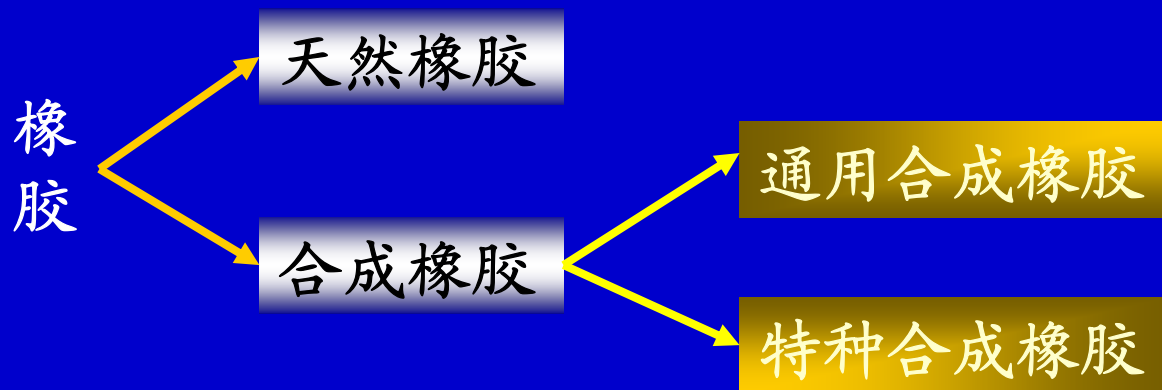
2、应用

不饱和聚酯的主要用途是制作**玻璃钢制品**（约占整个树脂用量的80%），用作承载结构材料，用于汽车、造船、航空、建筑、化工等部门以及日常生活中。例如采用手糊和喷涂技术制造各种类型的船体，用SMC技术制造汽车外用部件，用BMC通过模压法生产电子元器件、洗手盆等，用缠绕法制作化工容器的大口径管等，通过浇铸成型可制作刀把、标本，用UP进行墙面、地面装饰，制作人造大理石、人造玛瑙，具有装饰性好、耐磨等特点。

4.2 橡胶

4.2.1 概述

一、分类





二、性能指标

- 1、拉伸强度
- 2、扯断伸长率
- 3、硬度
- 4、定伸应力
- 5、撕裂强度
- 6、阿克隆磨耗



三、结构与性能

1、结构特征

- ① 大分子链具有足够的柔性，玻璃化温度应比室温低得多
- ② 在使用条件下不结晶或结晶度很小
- ③ 在使用条件下分子间不相对滑动，即无冷流



2. 结构与性能的关系

- (1) 弹性和强度
- (2) 耐热性和耐老化性能
- (3) 耐寒性
- (4) 化学反应性
- (5) 加工性能





4.2.2 橡胶配方及加工工艺

4.2.2.1 橡胶制品原材料

橡胶制品的主要原材料是生胶、再生胶以及各种配合剂。有些制品还需用纤维或金属材料作为骨架材料。

(1) 生胶和再生胶

(2) 橡胶的配合剂

- ① 硫化剂 ② 硫化促进剂 ③ 硫化活性剂 ④ 防焦剂
- ⑤ 防老剂 ⑥ 补强剂和填充剂

(3) 纤维和金属材料



4.2.2.2 橡胶制品的配方

橡胶制品的配方就是表示能满足制品性能要求的胶料中各种原料种类和用量比例的搭配方案，是胶料进行加工的主要依据。一个完整的配方包括五大体系：生胶体系、硫化交联体系、填充补强体系、软化增塑体系、稳定防护体系。根据制品使用性能的要求，选择合适的生胶和配合剂的种类及用量，就是进行“配方设计”。

同一胶料配方可以用四种形式表示：

- (1) 基本配方
- (2) 质量分数配方
- (3) 体积分数配方
- (4) 生产配方

某种橡胶制品的四种配方表示形式

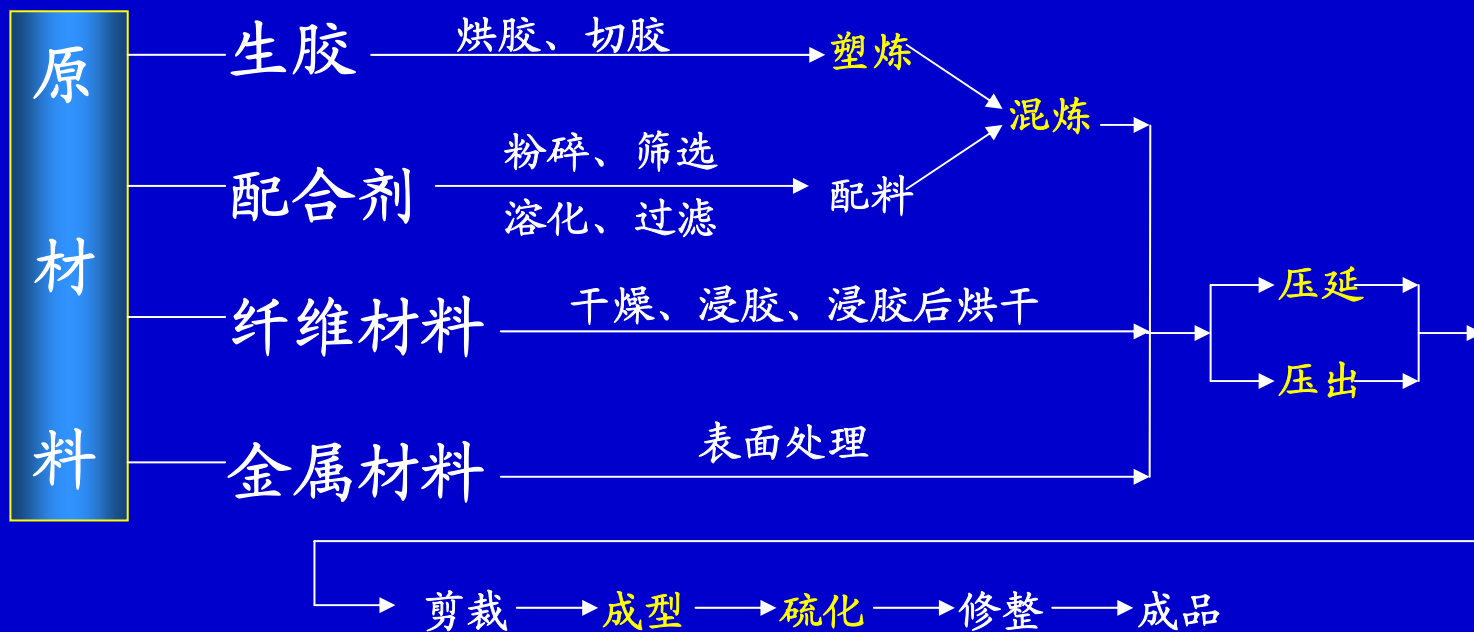
组分名称	基本配方/质量份	质量分数配方/%	体积分数配方/%	生产配方/kg
生胶	100	60.0	73.70	20.00
硫磺	2.6	1.57	0.86	0.52
促进剂DM	0.70	0.43	0.32	0.14
氧化锌	5.00	3.00	0.16	1.00
硬脂酸	3.00	1.81	2.22	0.60
防老剂D	2.50	1.51	1.40	0.50
炭黑	47.00	28.25	17.60	9.40
松焦油	5.70	3.43	3.65	0.14
合计	166.5	100.00	100.00	33.30





4.2.2.3 橡胶的加工工艺

主要包括塑炼、混炼、压延、压出、成型、硫化等8个工序，如下图所示。



橡胶制品生产基本工艺流程



塑炼是使生胶由弹性状态转变为具有可塑性状态的工艺过程。生胶具有很高的弹性，不便于加工成型。经塑炼后，相对分子质量降低，粘度下降，可获得适宜的可塑性和流动性，有利于后面工序的正常进行。如混炼时配合剂易于均匀分散，压延时胶料易于渗入纤维织物等。塑炼过程实质上就是使橡胶的大分子断裂，大分子链由长变短的过程。



将各种配合剂混入生胶中制成质量均匀的混炼胶的过程称为混炼。混炼是橡胶加工工艺中最基本和最重要的工序之一，混炼胶的质量对半成品的工艺加工性能和橡胶制品的质量具有决定性的作用。在生产中，每批混炼胶料都要进行快速检验，检查的目的是为了判断混炼胶料中配合剂是否分散良好，有无漏加、错加，以及操作是否符合工艺要求等，以便及时发现问题和采取补救措施。混炼所采用的设备有开炼机和密炼机，密炼机的混炼室是密闭的，混合过程中物料不会外泄，有效地改善了工作环境。

一般混炼过程中加料顺序的原则是：用量少、难分散的配合剂，则先加；用量大、易分散的配合剂，则后加；为了防止焦烧，硫磺和超速促进剂一般最后加入。通常采用的加料顺序如下：

塑炼胶、再生胶、母炼胶→促进剂、活性剂、防老剂→补强、填充剂→液体软化剂→硫磺、超速促进剂。



硫化是胶料在一定的压力和温度下，经过一定的时间橡胶大分子由线型结构变为网状结构的交联过程。在这个过程中，橡胶经过一系列复杂的化学变化，由塑性的混炼胶变为高弹性的或硬质的交联橡胶，从而获得更完善的力学性能和化学性能，提高和拓宽了橡胶材料的使用价值和应用范围。**硫化是橡胶制品生产中的最后一个加工工序。**

硫化方法按其使使用的硫化条件不同，可分为冷硫化、室温硫化和热硫化三种。

4.2.3 天然橡胶

4.2.3.1 来源与品种

一、天然橡胶的来源

天然橡胶来源于自然界中含有橡胶成分的植物，其中以巴西橡胶树为主，其含胶多，胶质最好，产量最高，采集最容易。我国天然橡胶产量占世界第四位。

二、天然橡胶的种类

1、通用固体天然橡胶

烟片胶
皱片胶
颗粒胶

2、特制固体天然橡胶

恒粘橡胶
低粘度橡胶
钝化天然橡胶
散粒天然橡胶
炭黑共沉胶
等

3、改性天然橡胶及其衍生物





4.2.3.2 组成与结构

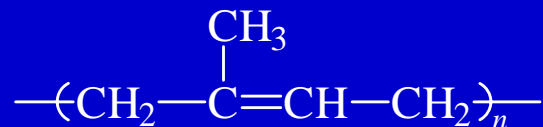
一、天然橡胶的组成

天然橡胶的主要成分是橡胶烃，另外还含有7%左右的非橡胶成分，如蛋白质、丙酮抽出物、灰分、水分等，通过对35种烟胶片和102种皱胶片的组成分析，其组成分布结果如下（单位：%）：

品种	橡胶烃	丙酮抽出物	蛋白质	灰分	水分
烟胶片	93.30	2.89	2.82	0.39	0.61
皱胶片	93.58	2.88	2.82	0.30	0.42

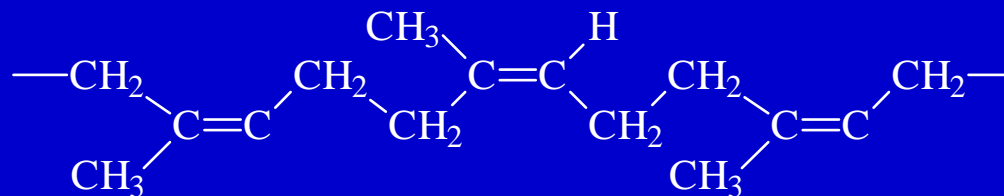
二、天然橡胶的结构

天然橡胶的主要分子结构为：

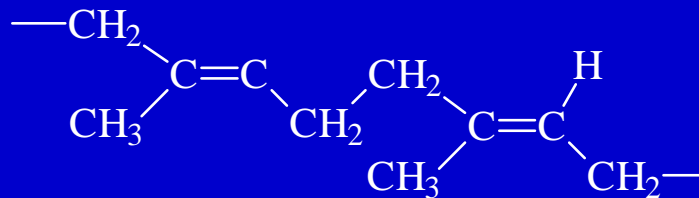


n 值约为10000左右，相对分子质量为3~3000万，多分散性指数为2.8~10，并具有双峰分布规律（见图4-9）。因此，天然橡胶具有良好的物理机械性能和加工性能。

此外，橡胶树的种类不同，其大分子的立体结构也不同。巴西橡胶含97%以上顺式-1,4加成结构，在室温下具有弹性及柔软性，是名符其实的弹性体。而古塔波胶是反式-1,4加成结构，室温下呈硬固状态。



顺式-1,4加成结构（天然橡胶）



反式-1,4加成结构（古塔波胶）



4.2.3.3 性能与应用

一、性能

A. 具有良好的弹性，弹性模量约为钢铁的 $1/30000$ ，而伸长率为钢铁的300倍。回弹率在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内可达 $50\sim 80\%$ 以上。伸长率最大可达 1000% 。

B. 具有较高的机械强度。天然橡胶是一种结晶性橡胶，在外力作用下拉伸时可形成结晶，产生自补强作用。纯胶硫化胶的抗张强度为 $17\sim 25\text{MPa}$ ，炭黑补强硫化胶可达 $25\sim 35\text{MPa}$ 。

C. 具有很好的耐屈挠疲劳性能，滞后损失小，生热低。

D. 加工性能好。天然橡胶具有良好的加工性能，表现在容易进行塑炼、混炼、压延、压出等。

此外，还具有良好的耐寒性、优良的气密性、防水性、绝缘性和绝热性能。





天然橡胶为非极性橡胶，因此，易溶于汽油和苯等非极性有机溶剂。天然橡胶含有不饱和双键，因此化学性质活泼。在空气中易与氧进行自动催化氧化的连锁反应，使分子断链或过度交联，使橡胶发生粘化和龟裂，即发生老化现象，未加防老剂的橡胶曝晒4~7天即出现龟裂；与臭氧接触几秒钟内即发生裂口。

二、用途

天然橡胶是用途最广泛的一种通用橡胶。大量用于制造各类轮胎，各种工业橡胶制品，如胶管、胶带和工业用橡胶制品等。此外，天然橡胶还广泛用于日常生活用品，如胶鞋、雨衣等，以及医疗卫生制品。

4.2.4 合成橡胶

4.2.4.1 二烯类橡胶

一、聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶 (Butadiene rubber 缩写BR) 是以1,3-丁二烯为单体聚合而得的一种**通用合成橡胶**，1956年美国首先合成了高顺式丁二烯橡胶，我国于1967年实现顺丁橡胶的工业化生产。在世界合成橡胶中，聚丁二烯的产量和消耗量仅次于丁苯橡胶，居第二位。





1、种类和制法

A. 溶聚丁二烯橡胶：它是丁二烯单体在有机溶剂（如：庚烷、加氢汽油、苯、甲苯等）中，利用Ziegler-Natta催化剂、碱金属或其有机化合物催化聚合的产物。催化剂不同可分别制得高顺式丁二烯橡胶、低顺式丁二烯橡胶和反式聚-1,4丁二烯橡胶等多个品种。

B. 乳聚丁二烯橡胶：它是丁二烯单体在水介质中进行乳液聚合的产物。其顺式-1,4结构含量为10~20%，反式-1,4结构含量为58~75%，1,2-结构含量在25%以下。平均分子量为10万。

C. 丁钠橡胶：它是用金属钠作催化剂，丁二烯单体进行本体聚合的产物。1932年苏联开始工业化生产。因其性能不好，已淘汰。



2、结构特点

丁二烯聚合时1, 4-键合（顺式和反式结构）、1, 2-键合（全同、间同和无规结构）的含量和分布是通过选择不同的催化体系加以控制的，聚丁二烯橡胶是由上述几种结构组成的无规共聚物。例如，镍系高顺式聚丁二烯橡胶（也称顺丁橡胶）中含顺式-1, 4-结构97%，反式-1, 4-结构1%，1, 2-结构2%。

聚丁二烯橡胶的结晶性能因分子结构中顺式、反式、乙烯基结构含量的不同而存在差异。高顺式含量的顺丁橡胶的结晶温度约为-40 °C，室温下伸长率超过200%时也能结晶。反式含量为70-80%的聚丁二烯橡胶，在很宽的范围内都能结晶。与顺式聚异戊二烯橡胶相比，顺丁胶的结晶对应变的敏感性低，对温度的敏感性高，即其自增强性比天然橡胶低的多。

顺丁橡胶中顺式-1, 4-聚丁二烯含量高达96-98%，分子结构比较规整，主链上无取代基，分子间作用力小，分子中有大量易发生内旋转的C-C键，分子链非常柔顺。



2、性能与应用

◆优点:

弹性高，是当前橡胶中弹性最高的一种；耐低温性能好，其玻璃化温度为 -105°C ，是通用橡胶中耐低温性能最好的一种；此外，其耐磨性能优异；滞后损失小，生热性低；耐屈挠性好；与其它橡胶的相容性好。

◆缺点:

抗张强度和抗撕裂强度均低于天然橡胶和丁苯橡胶；用于轮胎对抗湿滑性能不良；生胶的冷流性大；工艺加工性能和粘着性能较差，不易包辊。

◆应用:

不单用，与其它橡胶并用，以改善其在拉伸强度、抗湿滑性、黏合性及加工性能方面的不足。主要用于制造轮胎，也用于制造胶鞋、胶带、胶辊等耐磨性制品。



3、丁二烯橡胶新品种

A. 中乙烯基丁二烯橡胶，含有35~55%乙烯基结构（1,2-结构），其抗湿滑性能和热老化性能优于高顺式聚丁二烯，但强度和耐磨性稍有下降。

B. 高乙烯基丁二烯橡胶，其乙烯基含量为70%，它抗湿滑性高，适于制造轿车胎的胎面胶。

C. 低反式丁二烯橡胶，含顺式-1,4为90%，反式-1,4为9%。不仅拉伸强度、撕裂强度有所提高，而且包辊性、压延性、冷流性也有改善。

D. 超高顺式丁二烯橡胶，其顺式-1,4含量大于98%。拉伸时结晶速度快，结晶度高。分子量分布宽，因此粘着性、强度和加工性能好。

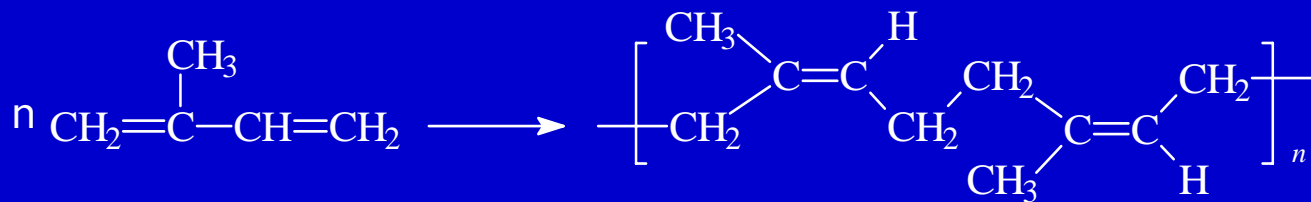


二、聚异戊二烯橡胶 (Polyisoprene Rubber, 缩写IR)

1、 制备方法

①用齐格勒-纳塔催化剂，以己烷(或丁烷)作溶剂的连续溶液聚合流程。这一流程首先由美国固特异轮胎和橡胶公司于1963年实现工业化。过程包括：催化剂（四氯化钛-三烷基铝或四氯化钛-聚亚胺基铝烷）制备、聚合、脱除催化剂残渣、脱水干燥及成型包装。在单釜容积为40~50m³的3~6台串联釜中进行聚合。操作工艺参数为：单体浓度12%~25%，聚合温度0~50°C，反应时间3~5h，转化率可达80%~90%，所得生胶的门尼粘度为80~90，凝胶含量<1%，异戊橡胶的顺-1,4含量>95%。

②用锂或烷基锂(RLi)为催化剂，以环己烷(或己烷)作溶剂的间歇溶液聚合流程。该流程最早由美国壳牌公司于1962年采用固特里奇化学公司的专利首先实现工业化，所得异戊橡胶的顺-1,4含量为92%~93%。因锂系催化剂用量少，转化率高，故流程中可省去单体回收和脱除催化剂残渣工序。与连续溶液聚合相比，该工艺对原料纯度要求高，聚合条件更需严格控制，所得异戊橡胶的性能稍差。





2、性能

异戊橡胶是一种**综合性能最好的通用合成橡胶**。具有优良的弹性、耐磨性、耐热性、抗撕裂及低温屈挠性。与天然橡胶相比，又具有生热小、抗龟裂的特点，且吸水性小，电性能及耐老化性能好。但其硫化速度较天然橡胶慢，此外，炼胶时易粘辊，成型时粘度过大，而且价格较贵。

3、用途

异戊橡胶的用途与天然橡胶大致相同。用于制作轮胎、各种医疗制品、胶管、胶鞋、胶带以及运动器材等。

以后要报告,今天先收藏

首页导航 所有行业 报告推荐 付款信息 | 约稿启事 | 常见问题 | 关于我们 | 联系我们 | 网站地图



首页 资讯 研究报告 市场分析 电子书

中投顾问·让投资更安全 经营更稳健!

直达报告列表 搜索一下 服务热线: 0755-82571158 82571258 82076800

首页 资讯 研究报告 市场分析 电子书 English report 宏观经济 电子周刊 企业情报 产业监测 行业展会 政策法规

您现在的位置: 首页 >> 最新技术 >> 异戊橡胶生产技术开发取得突破性进展

免费电子书下载: 蓝伟光: 玩科

【研究报告查询】 请输入您要查找的报告关键词: 查询 直达报告列表 0755-82571158

主题词: 异戊橡胶生产技术

异戊橡胶生产技术开发取得突破性进展

2008-11-03 中国投资咨询网

【收藏此页】 【大 中 小】 【打印】 【关闭】

中投顾问提示: 10月21日, 从吉林石化研究院传来喜讯, 国家科技部科技支撑计划项目、中国石油重点科技开发项目——“异戊橡胶生产技术开发”在该院取得突破性进展。

10月21日, 从吉林石化研究院传来喜讯, 国家科技部科技支撑计划项目、中国石油重点科技开发项目——“异戊橡胶生产技术开发”在该院取得突破性进展。该项目200立升全流程实验已宣告完成, 各项指标达到或超过国外同类技术SKI-3的指标; 千吨级异戊橡胶中试装置正在紧张建设中; 万吨级软件包已经完成, 4万吨软件包前期工作全面展开。

中投顾问·让投资更安全 经营更稳健 WWW.OCN.COM.CN

4万亿内需 特别专题策划 结构性减税有助于... [4万亿投资影响水泥市场前景 风险投资09] [沈阳投资35亿提速地铁项目 四川1万亿元]

国务院今日审议钢铁产业振兴规划 [钢铁产业振兴规划七大重点 产业振兴规划下的投资机会] [乘联会呼吁调整车辆购置税 汽车产业振兴规划今日开审]

中投顾问市场部 为您提供专业服务 免费电子书下载 更多>>





国际上最先进的异戊橡胶生产技术都采用稀土催化体系，稀土异戊橡胶在二十世纪70年代就由中国首先开发出来，由原吉化公司研究院（吉林石化研究院前身）牵头，与长春应化所等单位通力合作完成了千吨级规模工业化试验，是世界上最早、最先进的中试技术。该成果多次获得国家科技进步奖和化工部奖项。但由于当时我国碳5资源总量未达到经济规模，无法解决单体异戊二烯的来源问题而搁置至今。

近年来，国内乙烯工程大规模扩能，至2010年由石脑油裂解生产乙烯的总产量将达到1600万吨，副产碳5馏分将达230万吨，合理利用该资源，将大大降低乙烯工业生产成本，足以对我国的化工行业，乃至全国节能减排工作产生重大影响。以异戊橡胶年产量30万-40万吨计，销售额可达70亿-100亿元，将成为我国骨干化工产业新的利润增长点。



正是在这样的大背景下，吉林石化研究院与长春应化所再度携手，于2006年开始合作开发新型稀土异戊橡胶，提出了均相稀土催化剂的配制方法，成功解决了多年来由于催化剂体系不均匀，计量不准，导致产品不稳定的问题，开发出可合成高分子量聚异戊二烯的均相稀土催化剂体系，在此基础上，通过对聚合等工艺改进，在较高温度下(40-50摄氏度)成功合成出具有与天然橡胶结晶拉伸特点相似，顺式含量 $\geq 98\%$ (核磁测定)，相对分子质量分布指数低于3.0、门尼黏度介于70-90的新型高品质稀土异戊橡胶，并于2007年4月通过中国石油炼油与化工分公司组织的项目验收。2008年，“异戊橡胶生产技术开发”被立为国家科技部科技支撑计划项目，成为中国石油重点科技开发项目。

目前，项目进展十分顺利，9月末通过了国家科技部委派吉林省科技厅进行的中评，具有国际先进水平的国内唯一一套千吨级三釜聚合全流程连续聚合中试装置设计工作已经完成，中试平台将在明年初发挥作用。



三、丁腈橡胶（缩写NBR）

1、丁腈橡胶的种类

丁腈橡胶（Acrylonitrile - butadiene rubber缩写NBR）是目前用量最大的一种**特种合成橡胶**，是以丁二烯和丙烯腈为单体经乳液共聚而制得的。丙烯腈的含量是影响丁腈橡胶性能的重要指标，其含量一般在15% ~ 50%范围内。丁腈橡胶可从不同的角度进行分类：

① 丁腈橡胶按丙烯腈含量不同可分为五种：

极高丙烯腈丁腈橡胶 丙烯腈含量43%以上

高丙烯腈丁腈橡胶 丙烯腈含量36% ~ 42%

中高丙烯腈丁腈橡胶 丙烯腈含量31% ~ 35%

中丙烯腈丁腈橡胶 丙烯腈含量25% ~ 30%

低丙烯腈丁腈橡胶 丙烯腈含量24%以下



② 丁腈橡胶按聚合温度可分为热聚丁腈橡胶（ $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）和冷聚丁腈橡胶（ $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ ）。

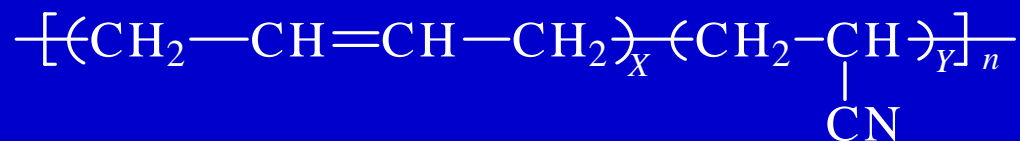
③ 丁腈橡胶根据工艺性能和应用范围分类，可分为通用型丁腈橡胶和特殊型丁腈橡胶。

通用型丁腈橡胶主要是指丁二烯和丙烯腈的二元共聚物，用途较广。此类橡胶包括高温聚合（ $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）的硬丁腈橡胶和低温聚合（ $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ ）的软丁腈橡胶。

特殊型丁腈橡胶是指包括引进第三单体的三元共聚橡胶，如羧基丁腈橡胶、羟基丁腈橡胶和部分交联丁腈橡胶。也包括丁腈橡胶与树脂的共混物，以及粉末丁腈橡胶和液体丁腈橡胶等。

2、结构、性能及应用

丁腈橡胶的化学结构式可表示为



通用型丁腈橡胶的分子结构包括共聚物组成（用丙烯腈含量表示）、组成分布、相对分子质量、相对分子质量分布、支化度、凝胶含量、丁二烯链段的微观结构、链段分布等。

通用型丁腈橡胶的分子具有无规则排列的结构，丙烯腈含量对丁腈橡胶的性能影响极大。随丙烯腈含量增加，加工性能变好，硫化速度加快，耐热性能、耐磨性能、气密性提高，但弹性降低，永久变形增大。不同类型的丁腈橡胶都存在一个丙烯腈含量分布范围。此范围若较宽，则硫化胶的力学性能和耐油性较差，故应在聚合时设法使其分布范围变窄。





丁腈橡胶的相对分子质量可由几千到几十万，前者为液体丁腈橡胶，后者为固体丁腈橡胶。工业生产中常用门尼粘度来表示相对分子质量的大小，通用型丁腈橡胶的门尼粘度（ $ML_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ ）一般在20~140之间，其中45左右者称为低门尼粘度，60左右者称为中门尼粘度，80以上者称为高门尼粘度。

相对分子质量和相对分子质量分布对橡胶性能有一定的影响。当相对分子质量大时，由于分子间作用力增大，大分子链不易移动，拉伸强度和弹性等力学性能提高，可塑性降低，加工性变差。当相对分子质量分布较宽时，由于低分子级分的存在，使分子间作用力相对减弱，分子易于移动，故改进了可塑性，加工性较好。但相对分子质量分布过宽时，因低分子级分过多而影响硫化交联，则会使拉伸强度和弹性等力学性能受损害。因此，聚合时必须控制适当的相对分子质量和相对分子质量分布范围。



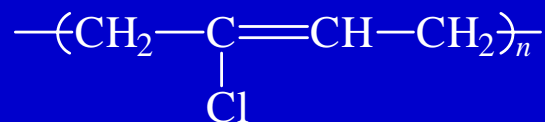
丁腈橡胶分子中，丁二烯的加成方式有三种：顺式-1, 4加成，反式-1, 4加成和1, 2加成。不同加成方式对橡胶的性能也有一定的影响，丁腈橡胶分子中丁二烯链节大多采用1, 4加成的方式与丙烯腈结合。顺式-1, 4加成增加有利于提高橡胶的弹性，降低玻璃化转变温度。反式-1, 4加成增加，拉伸强度提高，热塑性好，但弹性降低。1, 2加成增加时，导致支化度和交联度提高，凝胶含量较高，使加工性和低温性能变差，并降低力学性能和弹性。冷聚丁腈橡胶比热聚丁腈橡胶具有较高的反-1, 4含量，因此其工艺性能和硫化胶的力学性能较好。

丁腈橡胶属极性、非结晶性不饱和胶，具有良好的耐非极性油和非极性溶剂的性能，仅次于聚硫橡胶、氟橡胶和丙烯酸酯橡胶，该性能随丙烯腈含量的增加而提高。但耐寒性随丙烯腈含量的增加而降低，因此应注意两者之间的平衡。

丁腈橡胶广泛用于制作耐油制品，如接触油类的胶管、胶辊、密封垫圈、贮槽衬里、飞机油箱衬里以及大型油囊等。

4.2.4.2 氯丁橡胶 (Chloroprene Rubber, 缩写CR)

氯丁橡胶是利用2-氯-1,3-丁二烯单体采用自由基乳液聚合而成的一种高分子弹性体。其结构式为:



氯丁橡胶是合成橡胶主要品种之一，于1931年美国杜邦公司首先实现工业化生产。

一、氯丁橡胶的种类

氯丁橡胶根据其性能和用途分为通用型和专用型两大类。通用型氯丁橡胶又可分为硫磺调节型和非硫磺调节型。前者是以硫磺作调节剂，秋兰姆作稳定剂。后者系采用硫醇作调节剂。专用型氯丁橡胶是指用作粘合剂及其它特殊用途的氯丁橡胶。





二、氯丁橡胶的制备

1、单体的制备:

工业上采用乙炔法和丁二烯法制造氯丁二烯。

乙炔法是将乙炔气体通入氯化亚铜·氯化铵络盐的溶液中，使之二聚生成乙烯基乙炔，再在氯化亚铜催化剂的作用下，与氯化氢反应制得氯丁二烯。

丁二烯法是丁二烯经氯化、异构化、脱氯化氢等过程制取氯丁二烯。

2、橡胶的合成:

氯丁橡胶普遍采用乳液聚合法进行生产。以松香酸皂为乳化剂，过硫酸钾为引发剂。硫调节型氯丁橡胶的聚合温度为40℃，非硫调节型一般在10℃以下。聚合后经凝聚、水洗、干燥而获得成品。

三、氯丁橡胶的性能与用途

◆性能:

- 1、氯丁橡胶具有优异的耐燃性，是通用橡胶中耐燃性最好的；
- 2、具有优良的耐油、耐溶剂、耐老化性能，其耐油性仅次于丁腈橡胶而优于其它通用橡胶；
- 3、氯丁橡胶是结晶性橡胶，有自补强性，生胶强度高；
- 4、具有良好的粘着性、耐水性和气密性，其耐水性是合成橡胶中最好的，气密性比天然橡胶大5~6倍。

氯丁橡胶的缺点是电绝缘性较差，耐寒性不好，密度大，贮存稳定性差，贮存过程中易硬化变质。

◆用途:

氯丁橡胶广泛用于各种橡胶制品，如耐热运输带、耐油、耐化学腐蚀胶管和容器衬里、胶辊、密封胶条等。



4.2.4.3 乙丙橡胶

乙丙橡胶是以乙烯、丙烯或乙烯、丙烯及少量非共轭双烯为单体，在立体有规催化剂作用下制得的无规共聚物。是一种介于通用橡胶和特种橡胶之间的合成橡胶。主要生产方法为悬浮法和溶液法。1957年意大利首先实现二元乙丙橡胶工业化生产，增长速度在合成橡胶中最快。

一、乙丙橡胶的主要品种

乙丙橡胶根据是否加入非共轭二烯单体作为第三单体分为二元乙丙橡胶（Ethylene-propylene copolymer，缩写EPM）和三元乙丙橡胶（Ethylene-propylene-diene copolymer，缩写EPDM）两大类。三元乙丙橡胶按第三单体种类不同又分为双环戊二烯（DCPD）、乙叉降冰片烯（ENB）和1,4-己二烯三元乙丙橡胶（HD）三类。乙丙橡胶的主要品种如下：





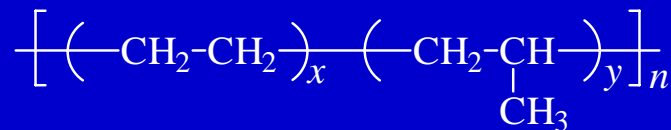
乙丙橡胶

- 二元乙丙橡胶
 - 非充油二元乙丙橡胶
 - 充油二元乙丙橡胶
- 三元乙丙橡胶
 - 乙叉降冰片烯三元乙丙橡胶
 - 非充油型
 - 充油型
 - 双环戊二烯三元乙丙橡胶
 - 非充油型
 - 充油型
 - 1, 4-己二烯三元乙丙橡胶
 - 三元乙丙橡胶/丁腈橡胶共混橡胶
- 改性乙丙橡胶
 - 氯化乙丙橡胶
 - 溴化乙丙橡胶
 - 氯磺化乙丙橡胶
 - 丙烯腈改性乙丙橡胶
 - 丙烯酸酯改性乙丙橡胶
- 热塑性乙丙橡胶
 - 机械共混法热塑性乙丙橡胶
 - 嵌段共聚法热塑性乙丙橡胶
 - 接枝共聚法热塑性乙丙橡胶

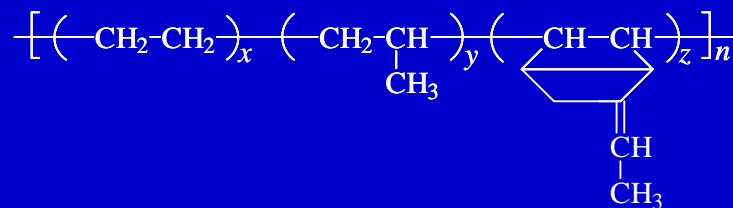
二、乙丙橡胶的结构、性能及应用

1、乙丙橡胶的结构

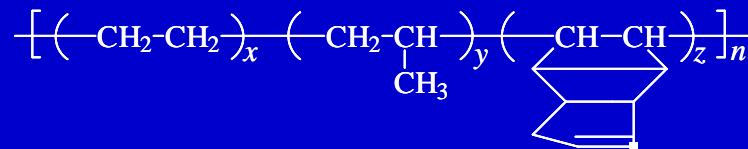
乙丙橡胶的化学结构式如下：



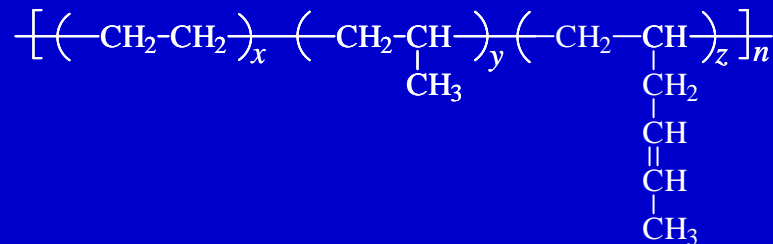
EPM



ENB-EPDM



DCPD-EPDM



HD-EPDM





2、结构与性能的关系

乙丙橡胶分子结构中乙烯与丙烯的比例及其单体单元分布对乙丙橡胶生胶和混炼胶性能、加工行为和硫化胶的物理力学性能均有直接的影响。

当乙烯含量在20~40%范围时，乙丙橡胶的玻璃化转变温度(T_g)约为 -60°C ，其低温性能如压缩变形、弹性等均较好，但耐热性能较差。通常为避免形成丙烯嵌段以保证其在乙丙橡胶分子中的无规分布，要求乙烯含量必须大于50%；但乙烯含量超过70%时，乙烯链段出现结晶，玻璃化转变温度(T_g)升高，耐寒性能下降，加工性能变差。一般认为乙烯含量在60%左右的乙丙橡胶的加工性能和硫化胶力学性能均较好。具体应用时，为了在性能上取长补短，以获得好的综合性能，亦可以并用两种或三种不同乙烯/丙烯比的乙丙橡胶，以满足橡胶制品性能的要求。



乙丙橡胶的重均相对分子质量 (M_w) 与门尼粘度密切相关。其门尼粘度值 ($ML_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$) 一般在25~90范围内。随着乙丙橡胶相对分子质量的提高, 其生胶、混炼胶和硫化胶的拉伸强度、回弹性、硬度和填充剂用量均有所提高, 使混炼、压出等工艺性能变差。乙丙橡胶门尼粘度在50以下时, 可在开炼机上进行加工, 50以上最好在密炼机中加工。

乙丙橡胶相对分子质量分数指数 (M_w / M_n) 一般在3~5之间, 大多数乙丙橡胶在3左右。市场上还有更宽相对分子质量分布的乙丙橡胶出售, 实际是由两种或多种不同相对分子质量的乙丙橡胶混合而成的。相对分子质量分布宽的乙丙橡胶具有较好的开炼机混炼行为和压延性能。在相对分子质量分布中, 如增加低相对分子质量的比例, 其混炼胶包辊性能较好, 但导致硫化胶的交联密度降低, 力学性能下降。



乙丙橡胶分子主链上乙烯与丙烯单体单元呈无规排列，是一种无定型的非结晶橡胶。大分子主链上无双键，呈饱和状态，三元乙丙胶虽引入了不饱和基团，但双键位于侧链上，故三元乙丙橡胶既保持了二元乙丙橡胶的各种优良特性，又实现了用硫磺硫化的目的。乙丙橡胶内聚能低，无庞大侧基阻碍分子链运动，因而能在较宽的温度范围内保持分子链的柔性和弹性。

三元乙丙橡胶所用第三单体为非共轭二烯烃类，其种类和用量对硫化速度和硫化胶的物理力学性能均有直接的影响。当采用硫磺硫化体系时，ENB-EPDM硫化速度最快，HD-EPDM次之，DCPD-EPDM硫化速度最慢；当用过氧化物硫化时则是DCPD-EPDM最快，ENB-EPDM次之，HD-EPDM最慢。从耐热性能看，ENB-EPDM最好，HD-EPDM次之，DCPD-EPDM最差，而耐臭氧老化性能则是DCPD-EPDM最好，ENB-EPDM次之，HD-EPDM最差。



3、乙丙橡胶性能

①耐热性能好，可在120℃的环境中长期使用，其最高使用温度为150℃；耐老化性能好，能长期在阳光、潮湿、寒冷的自然环境中使用；突出的耐臭氧性能大大优于丁苯橡胶、天然橡胶等通用橡胶；

②耐化学腐蚀性能好，乙丙橡胶对各种极性的化学药品和酸、碱有较强的抗耐性，长时间接触后其性能变化不大；

③具有较好的弹性和低温性能，在通用橡胶中其弹性仅次于天然橡胶和顺丁橡胶，在低温下仍能保持较好的弹性，其最低极限使用温度可达-50℃；

④电绝缘性能优良，尤其是耐电晕性能极好。另外，乙丙橡胶的吸水性小，故浸水后的电绝缘性能变化不大；

⑤乙丙橡胶具有较好的耐热水和水蒸气性能；

⑥乙丙橡胶的密度低，是所有橡胶中最低的，还具有高填充性，可大量填充油和其它填充剂。

4、乙丙橡胶用途

乙丙橡胶主要用于制造除轮胎外的汽车部件，其中用途最大的是挡风条等车身密封及散热器软管等。乙丙橡胶在轮胎方面的应用主要是三元乙丙橡胶与其它二烯类橡胶并用，用于胎侧覆盖胶条、内胎等部位，但因乙丙橡胶料的自粘性和互粘性太差，尚不能用于轮胎的胎体和胎面。近年来，用于防水卷材的乙丙橡胶消耗量正在增加，此外还广泛用于电气制品如电线、电缆的护套、以及耐化学腐蚀的工业制品。





第十三届上海国际汽车工业展览会

The 13th International Automobile Industry Exhibition



4月20日-28日 上海新国际博览中心

人民网 > 科技

我国开发出新型钒系乙丙橡胶合成催化剂

2009年04月01日09:24 来源：《科学时报》

【字号 大 中 小】 打印 留言 论坛 网摘 手机点评 纠错 E-mail推荐: 提交

中科院长春应化所和中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司经过3年多的艰苦拼搏，成功开发出制备简单、成本低、易于工业化的新型钒系乙丙橡胶催化剂。3月14日，该项目通过了吉林省科技厅组织的专家鉴定。专家组认为，该成果具有自主知识产权，有望替代进口钒系（VOC13）催化剂，为形成具有自主知识产权的乙丙橡胶生产技术奠定了良好基础。

乙丙橡胶是合成橡胶中发展最快的品种之一，可广泛用于汽车部件、建材用防

新闻检索: 本站检索



精彩新闻

- [科技] 记者挺进南极冰盖之巅 手记：出门靠走通讯靠吼

未知区域

4.2.5 热塑性弹性体

4.2.5.1 概述

热塑性弹性体是具有类似于橡胶的力学性能及使用性能,又能按热塑性塑料进行加工和回收的一类材料。它在塑料和橡胶之间架起了一座桥梁。

最早商业化的热塑性弹性体是20世纪50年代开发出的聚氨酯类热塑性弹性体,20世纪60年代早期出现了SBS,从20世纪70年代到90年代热塑性弹性体呈现快速增长的趋势。在1970~1990年间,世界范围内,热塑性弹性体的用量以8%~9%的年增长速度递进增长。现阶段可以说正处于热塑性弹性体发展接近成熟的时期。

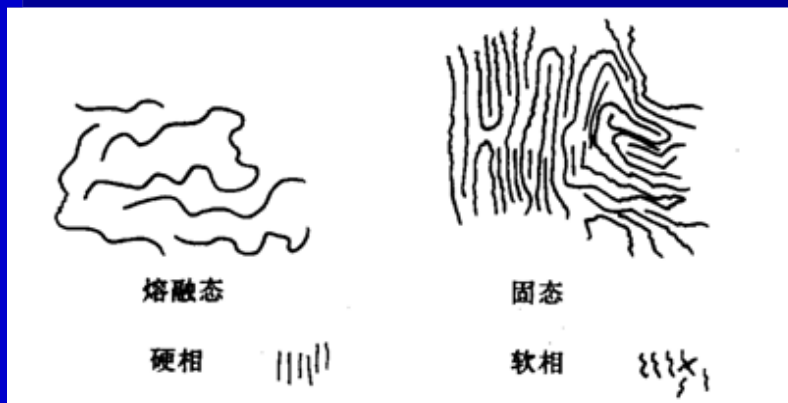
热塑性弹性体已成为材料领域中不可忽视的一族,被称之为“**橡胶的第三代**”。



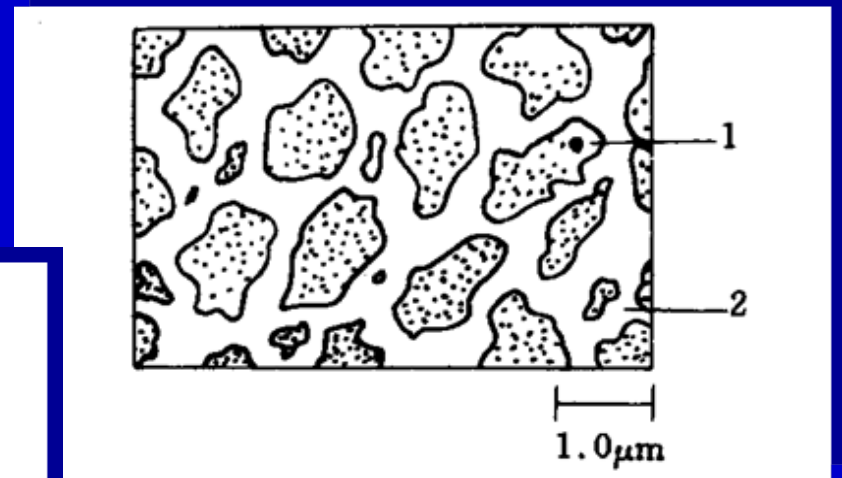


一、热塑性弹性体类型

- ❖ 嵌段共聚物型
- ❖ 星型共聚物型
- ❖ 橡胶与塑料共混物型



嵌段共聚物型热塑性弹性体的形态



橡胶与塑料的共混物型热塑性弹性体的形态

1—高度交联的橡胶相 2—塑料相



二、嵌段共聚物型结构特征

(1) 交联形式

热塑性弹性体和硫化橡胶相似，大分子链间也存在“交联”结构。这种“交联”可以是化学“交联”或是物理“交联”，其中以后者为主要交联形式。但这些“交联”均有可逆性，即温度升高时，“交联”消失，而当冷却到室温时，这些“交联”又都起到与硫化橡胶交联键相类似的作用。图4-13是苯乙烯和丁二烯热塑性三嵌段共聚物结构示意图。

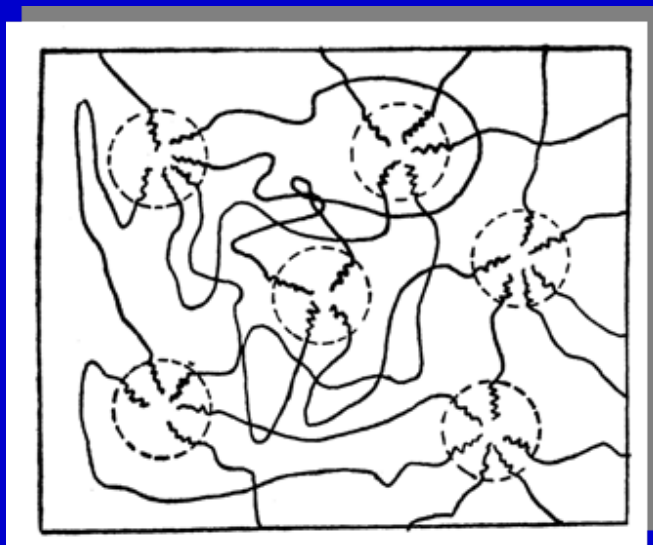


图4-13 苯乙烯-丁二烯热塑性三嵌段共聚物的结构



(2) 硬段和软段

热塑性弹性体高分子链的突出特点是它同时串联或接枝化学结构不同的硬段和软段。硬段要求链段间作用力足以形成物理“交联”或“缔合”，或具有在较高温度下能离解的化学键。软段则是柔性较大的高弹性链段。而且硬段不能过长，软段不能过短，硬段和软段应有适当的排列顺序和连接方式。

(3) 微相分离结构

热塑性弹性体从熔融态转变成固态时，硬链段凝聚成不连续相，形成物理交联区域，分散在周围大量的橡胶弹性链段之中（见图4-13），从而形成微相分离结构。

三、热塑性弹性体特点

与橡胶相比，热塑性弹性体具有如下优点：

- ① 加工工艺简单，工序少，加工周期短，生产效率高，可节省加工费用，降低最终产品的成本；
- ② 加工助剂和配合剂较少，可节省产品质量控制和检测的环节和费用；
- ③ 材料可反复使用，可以说生产中无废料；
- ④ 产品尺寸精度高，质量轻。

但是，热塑性弹性体也有自身的缺点，部分限制了其应用：

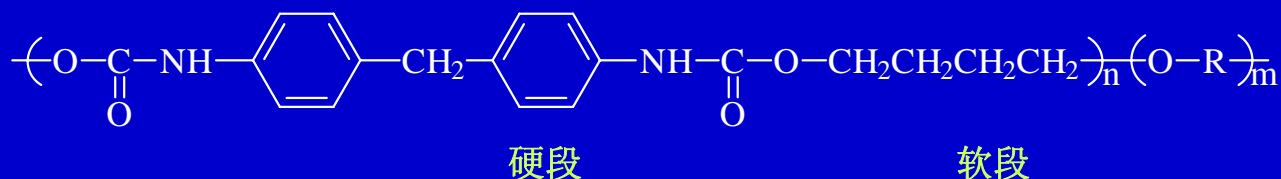
- ① 对于橡胶加工厂来说，须添置新的设备才能进行热塑性弹性体的加工；
- ② 热塑性弹性体加工前须干燥，这也是一般橡胶加工厂所不熟悉的；
- ③ 热塑性弹性体适合于大批量的生产，小批量生产时，加工成本偏高。



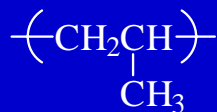
4.2.5.2 常见热塑性弹性体介绍

一、聚氨酯类热塑性弹性体(Thermoplastic polyurethane elastomer,简称TPU)

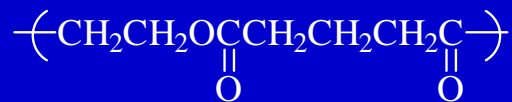
1、组成与结构



或



或



聚氨酯类热塑性弹性体组成与结构示意图； $n=30 \sim 120$ ， $m=8 \sim 50$





2、性能

聚氨酯热塑性弹性体的性能主要由所使用的单体、硬段与软段的比例、硬段和软段的长度及其长度分布、硬段的结晶性以及共聚物的形态等因素决定。硬段部分可形成分子内或分子间氢键，提高其结晶性，对弹性体的硬度、模量、撕裂强度等力学性能具有直接的影响，软段部分决定弹性体的弹性和低温性能。

聚氨酯热塑性弹性体外观呈白色无规则球状或柱状颗粒，相对密度1.10-1.25，聚醚型相对密度比聚酯型小。聚醚型玻璃化温度为100.6-106.1℃，聚酯型玻璃化温度108.9-122.8℃。聚醚型和聚酯型的脆性温度低于-62℃，硬醚型耐低温性优于聚酯型。

聚氨酯热塑性弹性体突出的特点是耐磨性优异、耐臭氧性极好、硬度大、强度高、弹性好、耐低温，有良好的耐油、耐化学药品和耐环境性能，在潮湿环境中聚醚型聚氨酯水解稳定性远超过聚酯型。



聚氨酯热塑性弹性体无毒、无味，可溶于环己酮、四氢呋喃、二氧六环、二甲基甲酰胺等溶剂，也能溶于甲苯、醋酸乙酯、丁酮、丙酮以适当比例组成的混合溶剂中，溶液呈现无色透明状态，有较好的贮存稳定性。

聚氨酯热塑性弹性体具有优良的粘着特性，可用作玻璃纤维层压塑料的粘合剂。

聚氨酯热塑性弹性体不足是比重较大，并在130~170℃温度范围内，性能明显变差。





3、加工

象同类型其它材料一样，聚氨酯热塑性弹性体可用通用的加工方法进行加工，并可与热塑性的橡胶、PVC混配料、ABS、尼龙等共混。它本身也很容易层压、烫印、热封和粘合，不需专门打底漆就可以涂漆。

聚氨酯热塑性弹性体的加工是否成功主要取决于材料的干燥程度，最好用粉粒脱湿料斗干燥器，但树脂也可在料盘分散5cm厚，在80~95℃烘箱干燥1—2小时，但树脂在干燥温度下暴露的时间不能超过4小时。如果树脂在料斗中过夜，温度应低于50~80℃。

4、用途

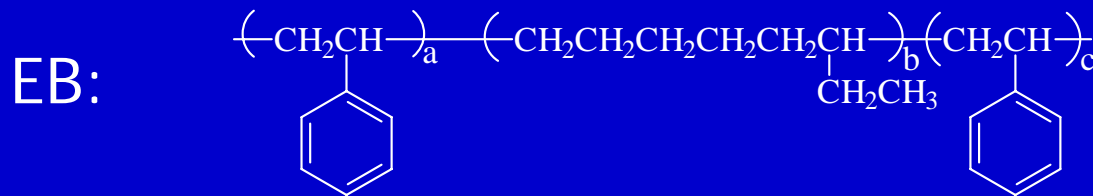
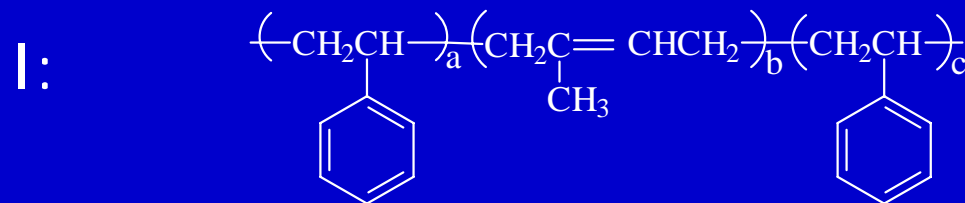
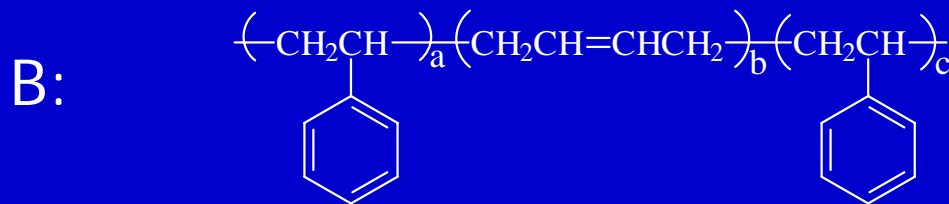
热塑性聚氨酯主要用于耐磨制品、高强度耐油制品及高强度、高模量制品等，如脚轮、鞋底、汽车仪表盘等。

以溶剂型或干膜式粘合剂，用于田径鞋和网球鞋，它们可在鞋面和聚氨酯鞋底的上下之间自然粘合，不需要进行缝合。

但是，由于低摩擦因数导致牵引力低，而不适合于做轮胎。

二、苯乙烯类热塑性弹性体 (styrenic thermoplastic elastomer, 俗称TPE / TPR)

苯乙烯类热塑性弹性体分为星型和嵌段共聚物，嵌段共聚物结构为S-D-S形式。S是聚苯乙烯或聚苯乙烯衍生物的硬段；D为聚二烯烃或氢化聚二烯烃的软段，主要有聚丁二烯、聚异戊二烯或氢化聚丁二烯，其化学结构可表示如下：



三种常见苯乙烯类热塑性弹性体的结构 (a和c=50~80, b=20~100)



(一) 原料合成

1、线型三嵌段苯乙烯热塑性弹性体

合成线型三嵌段ABA型的苯乙烯类热塑性弹性体，可以采用单官能团引发的三步合成，也可以采用双官能团引发的两步合成，或者单官能团的两步合成加偶联反应等多种方法：

(1) 三步合成法采用烷基锂作引发剂，依次进行苯乙烯的聚合，二烯烃类单体的聚合，再加进苯乙烯单体，形成S-D-S三嵌段共聚物。

(2) 双官能团的两步合成法是在强极性溶剂存在下，用萘-锂和萘-钠作为引发剂，首先形成活性双阴离子苯乙烯二烯烃二聚体，然后与苯乙烯和二烯烃发生反应。

(3) 单官能团的两步合成及偶联反应，同样是用烷基锂作引发剂，使单体苯乙烯引发聚合，形成活性聚苯乙烯，它具有引发二烯烃聚合的能力，加入二烯烃单体，形成AB-Li⁺的双嵌段共聚物，再用偶联剂RX₂（X可以是Cl或Br），从而形成ABA型嵌段聚合物。



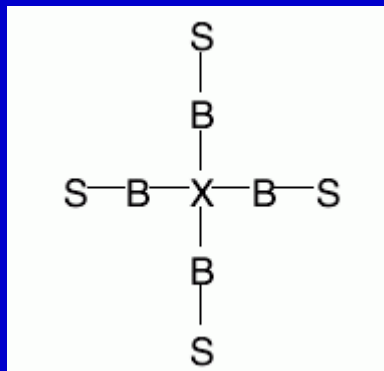


2、星型苯乙烯类热塑性弹性体

星型苯乙烯类热塑性弹性体系采用单官能团活性双嵌段共聚物和多官能团偶联反应的办法制备。

例如采用1, 3, 5-三氯代甲基苯三官能团偶联剂与双嵌段活性聚合物反应，则生成三臂的星型嵌段共聚物；如用四官能团的四氯化硅作偶联剂，其结果得到四臂嵌段共聚物（结构如下图所示）。依此类推，可以得到五臂及更多臂的星型嵌段共聚物。

需指出的是，随偶联剂官能团增多，反应速度相应减慢。



(二) 性能

嵌段苯乙烯类热塑性弹性体中苯乙烯与二烯烃的分子排列规整，使其性能与无规共聚的SBR的性能有很大的不同。苯乙烯热塑性弹性体的性能依赖于苯乙烯与二烯烃的比例、单体的化学结构和序列分布。低苯乙烯含量的热塑性弹性体软且拉伸强度低，随着苯乙烯含量的增加，材料的硬度增加，最终可变成一种类似于冲击改性的聚苯乙烯材料。由于SBS的二烯烃上存在的双键易氧化降解，因而氢化SBS即SEBS具有较强的耐热氧化性能。

此外，苯乙烯类热塑性弹性体的分子序列应以苯乙烯类的硬段封端才具有较好的性能，如果每一个聚丁二烯分子的两端均与聚苯乙烯硬段相连接，则材料的性能达到最佳。弹性体的模量与单位体积内聚二烯烃软段的数量以及长度有关，长度越长，模量越低。

苯乙烯类热塑性弹性体具有较宽的使用温度范围： $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，温度高于 70°C 时，压缩永久变形明显增大。其耐水和其它极性溶剂，但不耐油和其它非极性溶剂。



(三) 应用

苯乙烯类热塑性弹性体是目前用量最大的一类热塑性弹性体，主要有三大用途：塑料和橡胶改性，胶粘剂，各种弹性体橡胶制品。

1、塑料改性和橡胶改性

用苯乙烯嵌段共聚物对低密度聚乙烯进行改性，是塑料改性的一个例子。随着苯乙烯嵌段共聚物加入量的增加，聚乙烯的抗冲击性能提高很多。当其添加量由10%增加到20%时，低压聚乙烯的抗冲击强度由570kJ/m²提高到700kJ/m²，如果用星型结构的Solprene来改性低压聚乙烯，则用量少而能达到同样的效果。经过Solprene改性的低压聚乙烯，可用作“重负荷”包装袋，具有重要的经济价值。同样，用苯乙烯嵌段共聚物来改善高压聚乙烯的性能，效果也很明显。

聚丙烯耐寒性和抗冲击强度差，在应用上有局限性，用苯乙烯嵌段共聚物来改性，可使耐寒性和抗冲击性能大大提高，而硬度并无显著变化，从而扩大了聚丙烯的应用领域。





2、沥青改性

沥青是重要的建筑、公路用材料，然而沥青的缺点是冬脆夏软，因而应用受限制。过去人们用天然橡胶、氯丁橡胶，丁苯橡胶改性沥青，虽然在不同程度上有效果，但同浓度相比，苯乙烯嵌段共聚物更为有效，且苯乙烯嵌段共聚物有热塑性，粘度低，容易互混。YH-801，Solprene 411，Sol T 161均可用于此目的。

3、胶粘剂

苯乙烯热塑性弹性体由于其组分及化学结构上的特点，兼有橡胶和塑料两种性能，因而用作胶粘剂有独到之处。

苯乙烯嵌段共聚物作为胶粘剂使用，除了具有同高弹性相结合的高粘结强度外，还具有良好的低温曲挠性。用作胶粘剂的有Cariflex TR-1101、TR-1102及TR-1107。YH-791，92，805、Tufprene A、Tufprene X。

4、制鞋工业

苯乙烯热塑性弹性体是制鞋工业的重要原料。用它代替PVC及硫化橡胶作大底，具有多方面的优点：可以用热塑性塑料加工设备进行加工，设备简单，投资小；穿着舒适，不易打滑，耐磨、曲挠龟裂性能优良。其大底性能可以与聚氨酯大底媲美，但成本低，加工方便，从目前苯乙烯嵌段共聚物的应用来说，制鞋工业应是主要用途之一，用于制鞋工业的有YH-802，795，805，Solprene 414，475，Kraton 4122，Sol T 171，Sol T1776，Tufprene A，Tufprene X等。

此外，苯乙烯热塑性弹性体还用于运动器材、工具握把、汽车配件、医疗器械、电线电缆、密封材料、玩具等等。



中石化及美国壳牌公司苯乙烯类热塑性弹性体产品主要品种牌号

品种牌号	特征	生产厂家	国别
YH 791 YH 792 YH 795 YH 801 YH 802 YH 805	线型结构 线型结构 线型结构, 充油33份 星型结构 星型结构 星型结构, 充油33份	中国石化总公司	中国
Cariflex TR 1101 Cariflex TR 1102 Cariflex TR 1112 Cariflex TR 1117 Cariflex TR 1107 Cariflex TR 4113 Cariflex TR 4112 Elexar 8421 Elexar 8431 Elcaxar 8813 Elexar 8014	SBS线性嵌段共聚物 SIS线性嵌段共聚物 SEBS	Shell Chemicals	美国

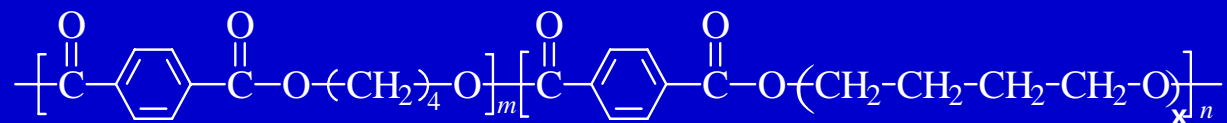




三、聚酯型热塑性弹性体 (TPEE)

聚酯型热塑性弹性体是由长、短两种聚酯链段组成的嵌段共聚物。1972年美国开始投产，商品名为Hytrel[®]。

Hytrel[®]由对苯二甲酸二甲酯、聚四亚甲基乙二醇醚和1,4-丁二醇进行酯交换反应而制得无规嵌段共聚物。其结构为：



硬链段

分子量 220

软链段

分子量 1132 (n ≈ 14计)



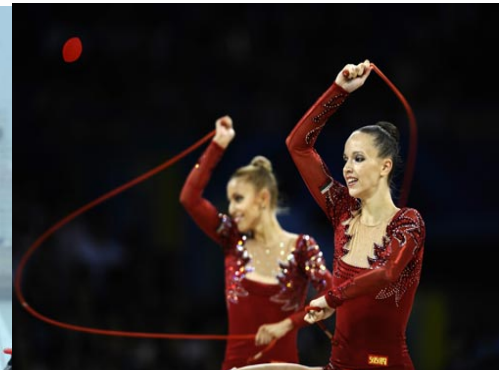
Hytrel®热塑性聚酯弹性体具有橡胶的弹性、塑料的强度和热塑性塑料的易加工性。用传统的热塑性塑料的加工方法，如注塑、吹塑、压延、滚塑、挤塑和熔铸成型法等，均可方便地加工该产品。

对需要具备优异挠曲疲劳性和宽范围使用温度的零件，选用Hytrel®产品是极为理想的，它具有极强的耐撕裂、耐挠曲缺口增长、抗蠕变及耐磨性。该产品除具有出色的韧性外，其机械性能亦可满足您对产品强度和硬度的要求。化学性能使之具有很强的抵抗烃类和多种液体的性能。

此外，聚酯型热塑性弹性体使用温度范围宽（ $-55 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）。可制作耐压软管、浇铸轮胎、传动带等。



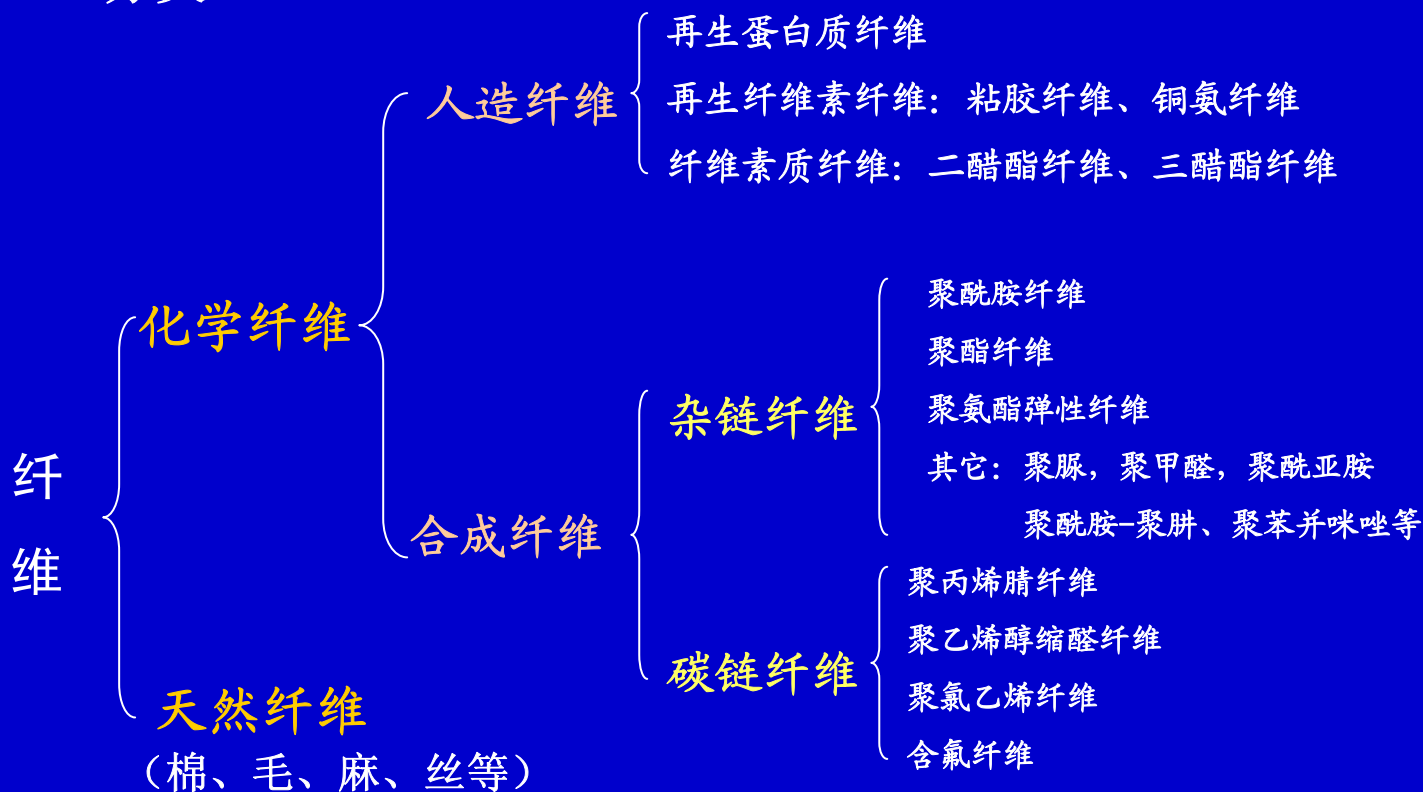
§ 4.3 纤维



§ 4.3.1 引言

一、定义

二、分类





三、成纤聚合物的基本性能

- 1、成纤聚合物大分子必须是线性的、能伸直，大分子上支链尽可能少，且没有庞大侧基及大分子间没有化学键；
- 2、聚合物分子之间有适当的相互作用力，或具有一定规律性的化学结构和空间结构；
- 3、聚合物应具有适当高的相对分子质量和较窄的相对分子质量分布；
- 4、聚合物应具有一定的热稳定性，且具有可溶性或可熔性，其熔点或软化点应比允许使用温度高得多。



四、纤维的主要性能指标

1、线密度（纤度）

表示纤维粗细程度的指标简称“纤度”，在我国的法定计量单位中称“线密度”。纤维的粗细或截面可用直径或截面积表示，但测量较繁、误差较大，一般采用与粗细有关的间接指标线密度和支数表示。

(1) **线密度** 指一定长度纤维所具有的重量，单位名称为特[克斯]，单位符号为tex，其1/10称为分特[克斯]，单位符号为dtex。1000m长纤维重量的克数即为该纤维的特数。

(2) **支数**（或公支） 单位重量（以克计）的纤维所具有的长度。对于同一种纤维，支数越高，表示纤维越细。

线密度是纤维材料的重要指标。单纤维越细，手感也越柔软，光泽柔和且易变形加工。



2、 断裂强度

常用相对强度表示化学纤维的断裂强度，即纤维在连续增加负荷的作用下，直至断裂所能承受的最大负荷与纤维的线密度之比。单位为牛[顿]/特[克斯] (N/tex)、厘牛[顿] / 特[克斯] (cN/tex)。

断裂强度是反映纤维质量的一项重要指标。断裂强度高，纤维在加工过程中不易断头、绕辊，最终制成的纱线和织物的牢度也高；但断裂强度太高，纤维刚性增加，手感变硬。



3、 断裂伸长率

纤维的断裂伸长率一般用断裂时的相对伸长率，即纤维在伸长至断裂时的长度比原来长度增加的百分数表示：

$$Y / \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

式中 L_0 ——纤维的原长

L ——纤维伸长至断裂时的长度

纤维的断裂伸长率是决定纤维加工条件及其制品使用性能的重要指标之一。断裂伸长率大的纤维手感比较柔软，在纺织加工时，可以缓冲所受到的力，出现毛丝、断头较少；但断裂伸长率也不宜过大，否则织物易变形，一般在10%~30%的范围内。



4、 初始模量

模量是纤维抵抗外力作用下形变能力的量度。纤维的初始模量即弹性模量是指纤维受拉伸而当伸长为原长的1%时所需的应力。

初始模量表征纤维对小形变的抵抗能力。纤维的初始模量越大，越不易变形，亦即在纤维制品的使用过程中形状的改变越小。纤维的初始模量取决于聚合物的化学结构以及分子间相互作用力的大小。也与纤维的取向度或结晶度有关。例如在主要的合成纤维品种中，以涤纶的初始模量为最大，其次为腈纶，锦纶则较小，因而涤纶织物挺括，不易起皱，而锦纶则易起皱，保形性差。

5、回弹率

将纤维拉伸至产生一定伸长，然后撤去负荷，经松弛一定时间后，测定纤维弹性回缩后的剩余伸长。可回复的弹性伸长与总伸长之比称为回弹率。回弹率可用下式表示：

$$\text{回弹率}/\% = \frac{\varepsilon_{\text{弹}}}{\varepsilon_{\text{总}}} \times 100\% = \frac{\varepsilon_{\text{总}} - \varepsilon_{\text{塑}}}{\varepsilon_{\text{总}}} \times 100\%$$

式中 $\varepsilon_{\text{弹}}$ 可回复的弹性伸长

$\varepsilon_{\text{塑}}$ 不能回复的塑性伸长或剩余伸长

$\varepsilon_{\text{总}}$ 总伸长



五、化学纤维的生产方法

1、化学纤维的生产过程

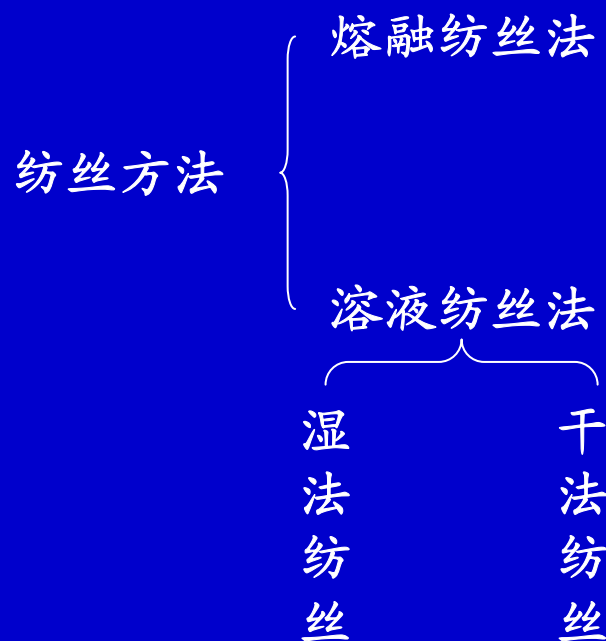
化学纤维的品种繁多，原料及生产方法各异，其生产过程可概括为以下四个工序：

- ①原料制备；
- ②纺前准备；
- ③纺丝；
- ④后加工。

纺丝是化学纤维生产过程的**核心工序**，它对纤维的结构以及纤维的物理力学性能具有重要影响。



2、 纺丝方法



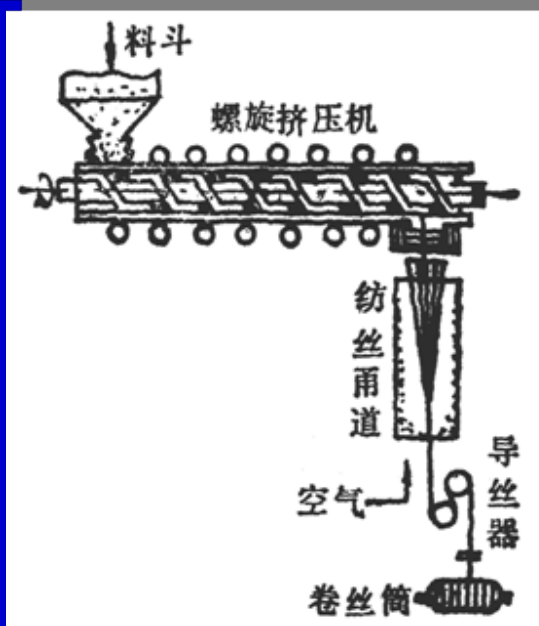


图4-16 熔融纺丝示意图

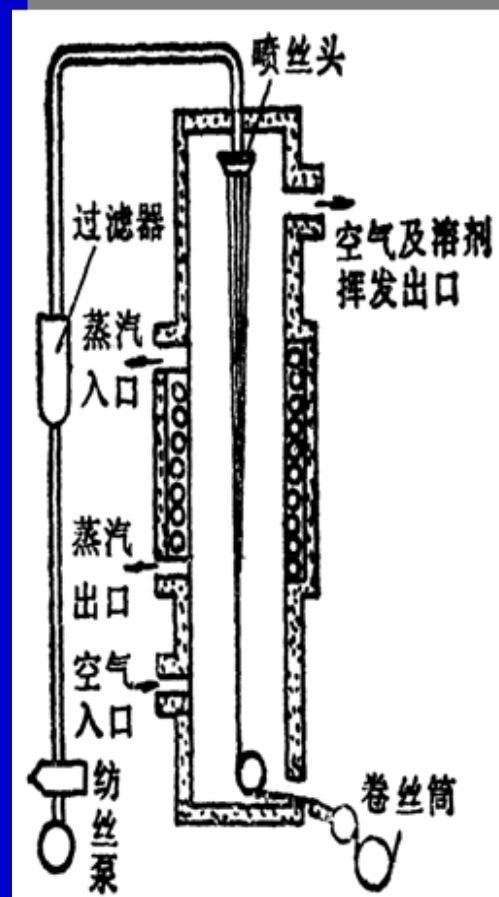


图4-18 干法纺丝示意图

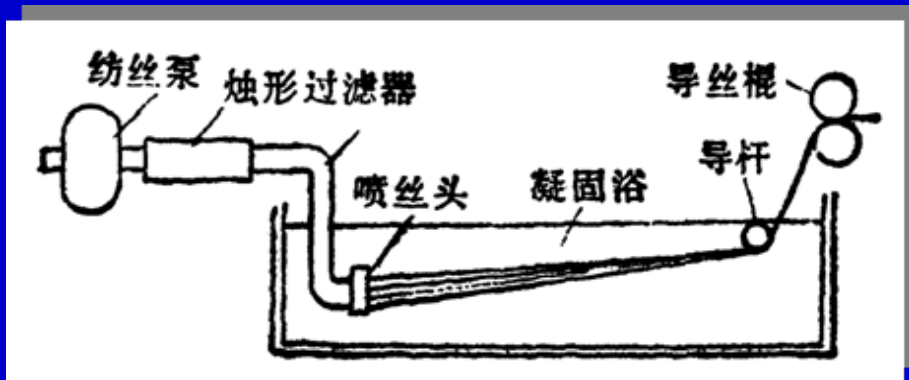


图4-17 湿法纺丝示意图



六、纤维形态结构

纤维形态结构

多重原纤结构

表面形态

纤维横截面结构

皮芯结构

纤维中的空洞

(1)

(2)

(3)

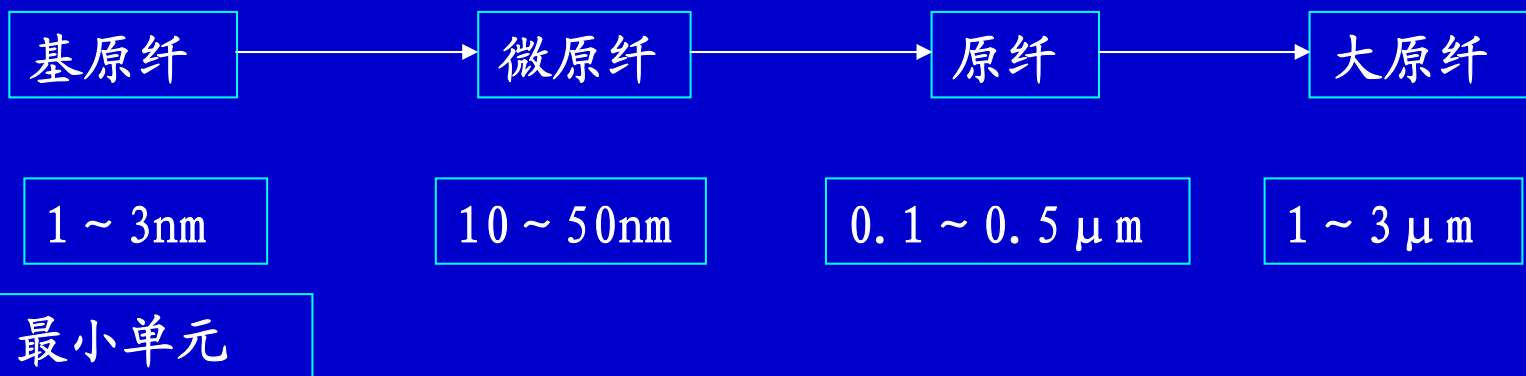




(1) 纤维的多重原纤结构和表面形态

① 多重原纤结构

纤维是由线型大分子链排列、堆砌组合而成。其间有许多丝状结构，即为原纤结构，它们通过分子间的作用力相互结合而构成整根纤维单丝。原纤结构又由各级微结构组成，因此称之为多重原纤结构。





多重原纤结构导致纤维中不仅存在着大小不等、排列方式不同的晶区和非晶区，而且还存在许多不同尺寸的缝隙、沟槽和孔洞等。纤维的吸附性质、光学性质、各种物理机械性质以及这些性质在纤维中所表现出来的各向异性，都与纤维的多重原纤结构有关。



② 表面形态

化学纤维的表面形态取决于纤维品种、成型方法和纺丝工艺条件。一般来说，与天然纤维相比，化学纤维具有连续光滑和较规整的表面形态，这种表面对光线的反射比较均匀，因而纤维表面具有明显的光泽。生产中为了获得消光或半消光纤维，往往通过改变成型条件或进行后处理来破坏纤维的光滑表面，以及在纺丝液中添加与成纤高聚物折射率不同的物质，以减弱纤维表面的光泽。例如在聚酯纤维中添加二氧化钛。

化学纤维的表面形态对摩擦性、粘着性以及纺织加工性等有很大影响。

(2) 纤维横截面形状和皮芯结构

① 横截面形状

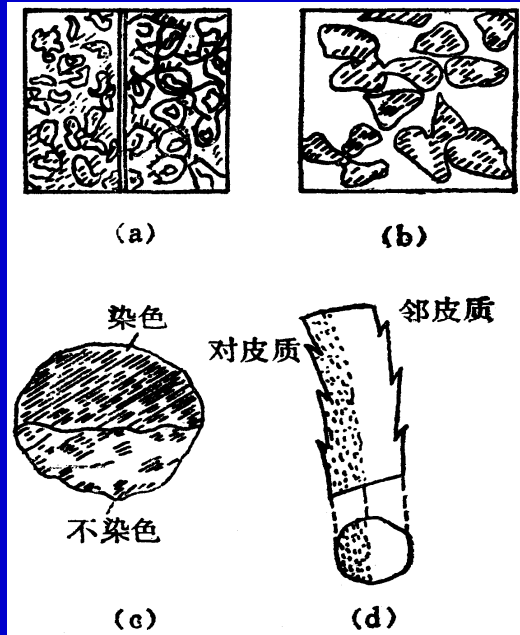


图4-26 天然纤维的形态结构

(a) 棉花的横截面；

(b) 蚕丝的横截面；

(c) 羊毛不同染色的横截面；

(d) 羊毛不对称皮质的名称和性质

纤维横截面形状对其性能有很大影响。天然纤维的形态结构如图4-24所示。棉花是一种具有天然卷曲的空心纤维，具有良好的保暖性和吸湿性，蚕丝的横截面是三角形的，使其具有柔和的光泽和舒适的手感，而羊毛则是由两种吸水能力不同的组分所组成的双组分纤维，使它具有稳定的卷曲与良好的蓬松性和弹性。





在熔融纺丝中，熔体温度变化及结晶作用而引起的丝条体积变化很小，所以在使用圆形喷丝孔时，熔纺形成的纤维如聚酯、聚酰胺等都具有圆形或接近圆形的横截面。

对湿法纺丝成形的纤维，其横截面形状与所用溶剂有关。通常有机溶剂的固化速率较快，并且皮层凝固程度高于芯层，当芯层收缩时，皮层收缩率较小，导致纤维的横截面呈肾形。而用无机溶剂湿纺时，纺丝细流固化慢，皮层与芯层一起均匀收缩，使纤维横截面保持圆形。



异形纤维和**中空纤维**是采用特殊形状纺丝孔（如图4-25）的喷丝头进行纺丝而得到的具有异形截面或空心的纤维。异形纤维具有优良的光学性能，如：三角形截面的纤维具有蚕丝般的柔和的光泽；多角形截面则能使纤维表面显示钻石般的光泽。另外，由于纤维表面积增大，增加了纤维的覆盖能力，使透明性减小。而特殊的截面形状也增大了纤维间的抱合力、提高了蓬松性、透气性、抗起球性等性能。

中空纤维密度小，保暖性和蓬松性好，并具有特殊的光泽。

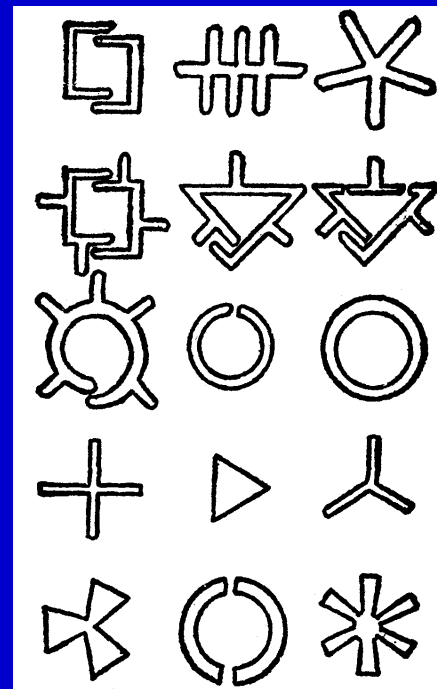


图4-25 制造异形纤维喷丝板的喷孔形状



复合纤维是仿羊毛形态结构的化学纤维。是将两种或两种以上成纤聚合物的熔体或溶液输入同一个喷丝头，汇合后从同一纺丝孔喷出而形成的纤维，又称为**组合纤维**。双组分的复合纤维可按其不同组分在横截面中的分布情况，分为并列型复合纤维和皮芯型复合纤维两类（见图4-26）。由于组成复合纤维的两种组分，在热处理时会发生不同程度的收缩，使纤维产生三度空间的螺旋状稳定卷曲形状。因此具有很高的体积蓬松性、弹性和覆盖能力，使纤维具有较强的毛型感。

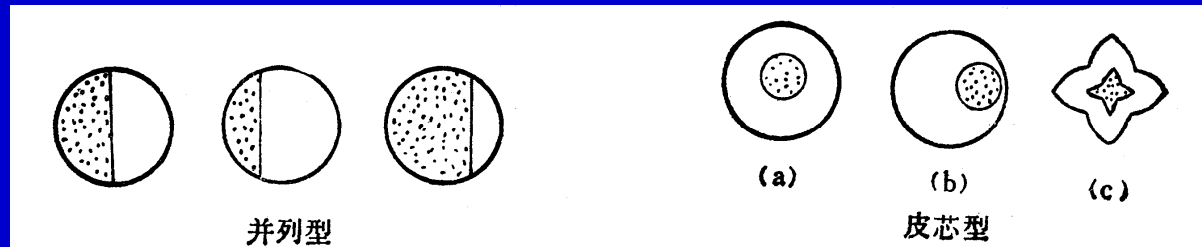


图4-26 双组份复合纤维横截面

(a) 同心式； (b) 偏心式； (c) 异形断面



② 皮芯结构

皮芯结构是湿纺纤维的特征结构之一。由于湿纺中凝固液在纺丝液细流内外分布不均匀，使细流内部和周边的高聚物以不同的机理进行相分离和固化，从而导致纤维结构沿径向存在差异，即纤维外表有一层极薄的皮膜，皮膜内部是纤维的皮层，最里边是芯层。皮层中一般含有较小的微晶，并具有较高的取向度。芯层结构较疏松，微晶尺寸也较大，皮层含量一般随凝固浴的组分而改变。

纤维的皮芯结构对吸附性能、染色性、强度及断裂伸长等影响较大。例如：具有全皮层结构的粘胶纤维机械性能较好，是高强力纤维。



(3) 纤维中的孔洞

在微原纤和原纤等结构中均存在着缝隙和孔洞。这些微孔结构是在纺丝过程中形成的。在化学纤维中，以湿纺聚丙烯腈纤维的微孔结构最典型。尺寸较大的孔洞可达几微米以上。

纤维中的微孔、缝隙往往是造成纤维结构不均匀、强度不高的主要原因。

但是，纤维中存在一定数量的孔洞对改善纤维的吸湿性、染色性等是有利的。

例如，近年来出现的多孔聚丙烯腈纤维、多孔聚酯纤维等，都是含有大量微孔的纤维，这种纤维具有较高的保水性及吸湿性。

4.3.2 天然纤维



天然纤维

棉纤维

棉纤维主要成分是纤维素，占90~94%，其次是水分、脂肪、蜡质及灰分等。纤维素是由许多失水 β -葡萄糖基连接而成的天然高分子化合物，分子式可表示为 $-(C_6H_{10}O_5)_n-$ ，式中 n 为平均聚合度，一般可达1000~15000。棉纤维的截面是由许多同心层组成，外形呈纺锤形，纤维长度与直径之比为1000~3000。棉纤维强度较低，延伸率较低，但湿强度较高。

麻纤维

麻纤维是一年或多年生草本双子叶植物的韧皮纤维和单子叶植物的叶纤维总称。以苧麻纤维和亚麻纤维为主。麻纤维的组成物质与棉纤维相似。纤维细胞的断面形状有扁圆形、椭圆形、多角形等。苧麻纤维和亚麻纤维的性能特点是：强度高，延伸率低，吸湿率较高，耐酸耐碱性好。但强度低，耐热性和耐碱性较差。

毛纤维

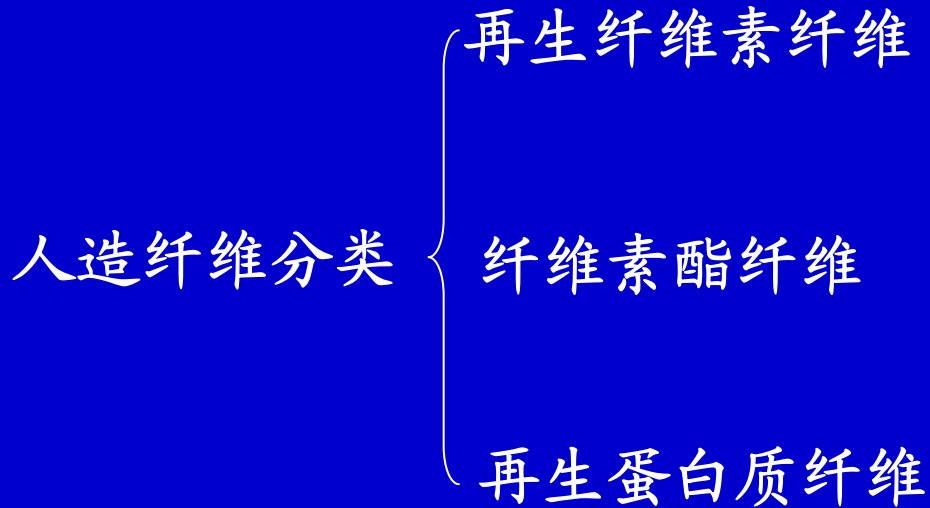
蚕丝

蚕丝又称为天然丝。生丝是由两根丝纤朊（约75~82%）被丝胶朊（约18~25%）粘合而成。丝胶朊能溶于热水或弱碱性溶液。除去丝胶朊而得的丝纤朊，俗称熟丝，白色，柔软有光泽，强度高，是热和电的不良导体。

4.3.3 人造纤维

4.3.3.1 概述

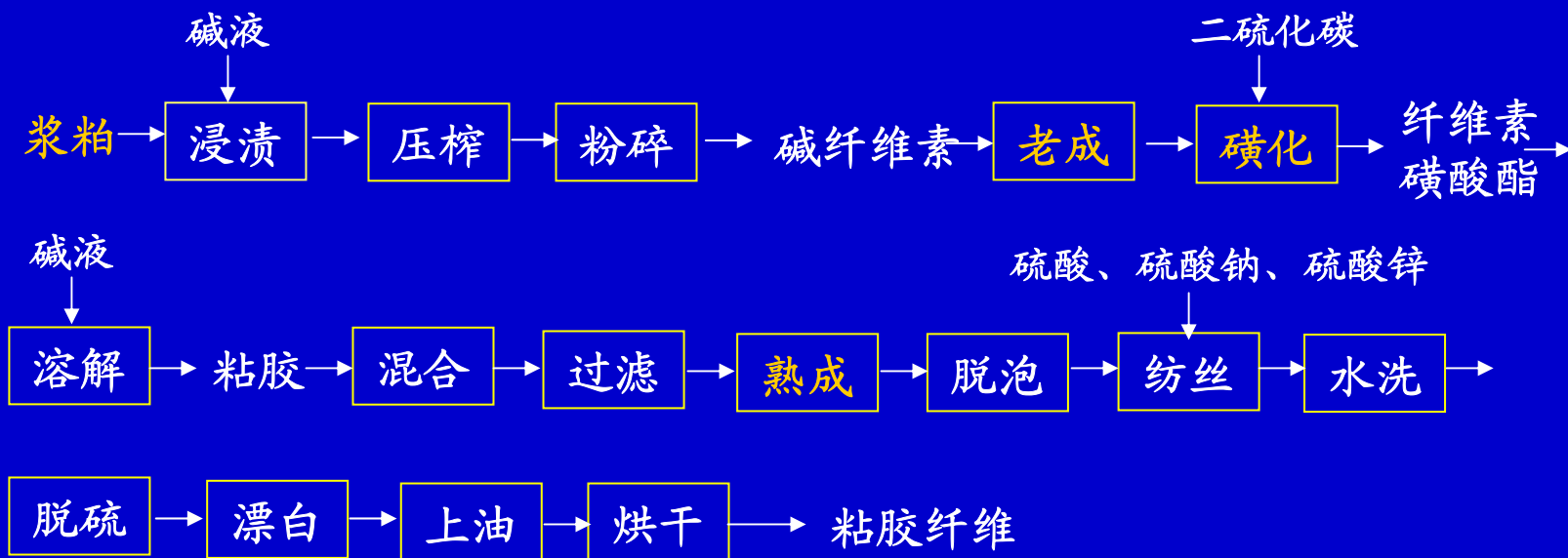
人造纤维是以天然聚合物为原料，经过化学处理与机械加工而制得的化学纤维。人造纤维有良好的吸湿性，透气性和染色性，手感柔软，富有光泽，是一类重要的纺织材料。



4.3.3.2 粘胶纤维 (Viscose fiber)

粘胶纤维于1905年开始工业化生产，是化学纤维中发展最早的品种。由于原料易得，成本低廉、应用广泛，至今，在化学纤维生产中仍占有相当重要的地位。

1、生产工艺





2、性能

粘胶纤维的基本化学组成与棉纤维相同，因此某些性能与棉相似，如吸湿性与透气性，染色性以及纺织加工性等均较好。

但由于粘胶纤维的大分子链聚合度较棉纤维低，分子取向度较小，分子链间排列也不如棉纤维紧密，因此某些性能较棉纤维差，如干态强度比较接近于棉纤维，而湿态强度远低于棉纤维。棉纤维的湿态强度往往大于干态强度，约增加2~10%，而粘胶纤维湿态强度大大低于干态强度，通常只有干态强度的60%左右。

另外，粘胶纤维缩水率较大，可高达10%。同时由于粘胶纤维吸水后膨化，使粘胶纤维织物在水中变硬。并且，粘胶纤维的弹性、耐磨性、耐碱性较差。



3、应用

粘胶纤维可以纯纺，也可以与天然纤维或其它化学纤维混纺。粘胶纤维应用广泛，粘胶纤维长丝又称人造丝，可织成各种平滑柔软的丝织品。毛型短纤维俗称人造毛，是毛纺厂不可缺少的原料。棉型粘胶短纤维俗称人造棉，可以织成各种色彩绚丽的人造棉布，适用于做内、外衣以及各种装饰织物。

近年来发展起来的新型粘胶纤维——高湿模量粘胶纤维，我国称之为**富强纤维**。其大分子取向度高、结构均匀。在坚牢度、耐水洗性、抗皱性和形状稳定性方面更接近优质棉。粘胶强力丝则有高的强度，适用于轮胎的帘子线。



4.3.4 合成纤维

1. 聚酰胺纤维 (polyamide fibre or nylon)

聚酰胺纤维是指分子主链含有酰胺键 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$) 的一类合成纤维。我国商品名称为锦纶，国外商品名有“尼龙”、“耐纶”、“卡普隆”等。聚酰胺品种很多，我国主要生产聚酰胺6，聚酰胺66和聚酰胺1010等。后者以蓖麻油 (castor oil) 为原料，是我国特有的品种。聚酰胺纤维的主要品种见表4-9。



(1) 性能特点:

① 耐磨性好 优于其它一切纤维，比棉花高10倍，比羊毛高20倍，粘胶纤维的50倍。

② 强度高、耐冲击性好 聚酰胺纤维的结晶度、取向度以及分子间作用力大，因此它是强度较高的合成纤维品种之一。一般纺织用聚酰胺长丝的断裂强度为4.4~5.7cN/dtex，作为特殊用途的聚酰胺强力丝断裂强度可高达6.2~8.4cN/dtex。

③ 弹性高，耐疲劳性好 聚酰胺纤维的回弹性极好，例如尼龙6长丝在伸长10%的情况下，回弹率为99%，可经受数万次双曲挠，比棉花高7~8倍。

④ 密度小 除聚丙烯和聚乙烯纤维外，它是所有纤维中最轻的，相对密度为1.04~1.14。

⑤ 聚酰胺纤维的缺点是弹性模量小，使用过程中易变形，耐热性及耐光性较差。

(2) 聚酰胺纤维应用

聚酰胺纤维可以纯纺和混纺，用作各种衣料及针织品，特别适用于制造单丝、复丝弹力丝袜，耐磨又耐穿。工业上主要用作轮胎帘子线、工业滤布、渔网、安全网、运输带、绳索以及降落伞、宇宙飞行服等军用物品。





Home | Up | 關於我們 About Us | 聯絡我們 Contact Us | 會員計劃 RC Membership | 抵買精選 Best Buy | 媒體推介 Press | 連結 Links

EDELRID

人才招聘
Recruitment
 年終花紅可達3-6個月工資!



PhotoGlare 變色偏光鏡
\$590 熱賣中
毅成位置圖
Location MAP



德國攀岩用品

It all started with the rope ...

In 1863 the cord and lace company Edelmann and Ridder was founded by Julius Edelmann and Carl Ridder in Isny in the Allgäu region of southern Germany. Along with standard lace products other technical cords were developed and in 1880 the company presented the first silk braided fishing lines. EDELRID was making ropes for mountaineering but made its mark in the climbing world with the development of the Kern-mantel rope, a revolution-ary and significant breakthrough in climbing safety in the early 1950s.

In the 1970s, the harness to have was the braided four- or six-layer EDELRID chest harness which was the first ground-breaking move away from tying directly into the rope with loops around the waist, conducted over many years. This formed the basis for the construction of the modern day sit harnesses. The award-winning Ultralight helmet which for many years has been a winner in practical tests conducted by many magazines worldwide, offers a level of safety which far exceeds the required standards. All EDELRID products are the result of intensive research, tests, both laboratory and in the field EDELRID isn't just a sport company. They now have a wide range of harnesses for several industrial areas ranging from fire service to tree surgery.

EDELRID's core products, ropes, harnesses and helmets are produced exclusively in Isny, Germany.

Sports Ropes & Webbing

EDELRID品牌介绍:

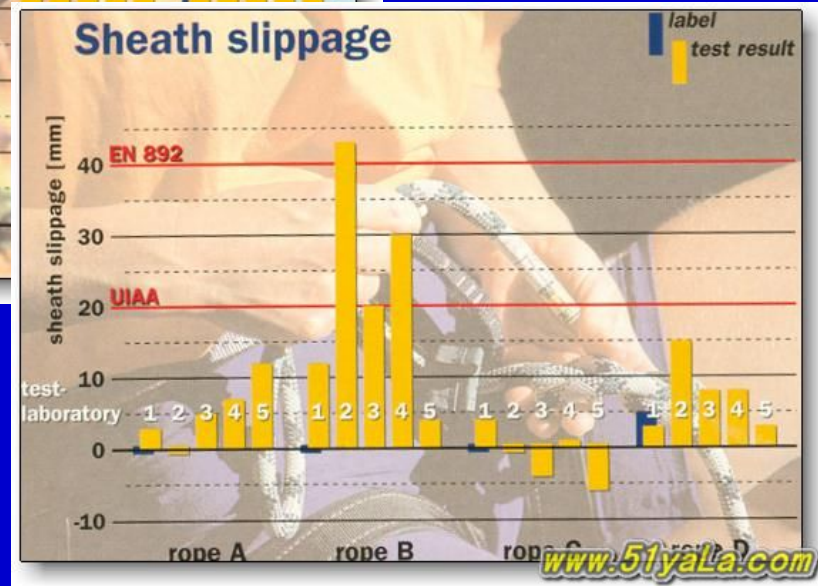
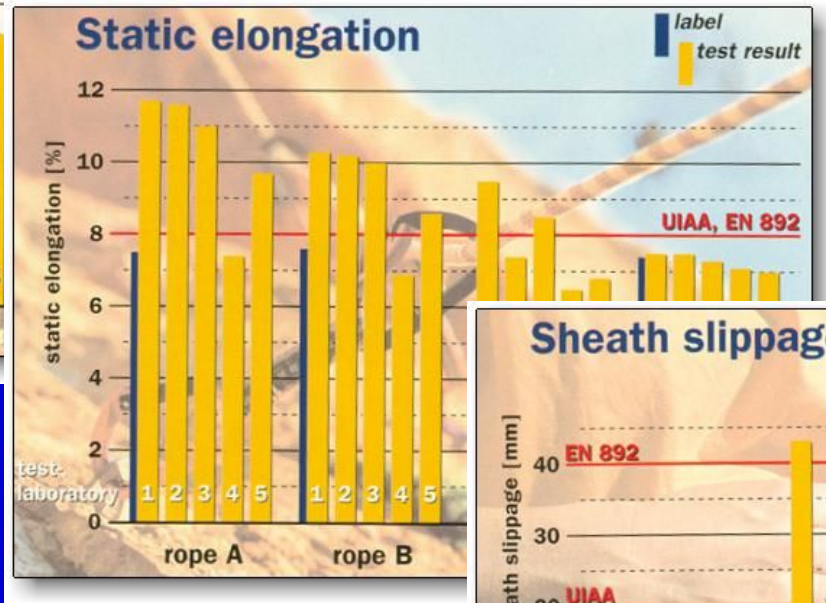
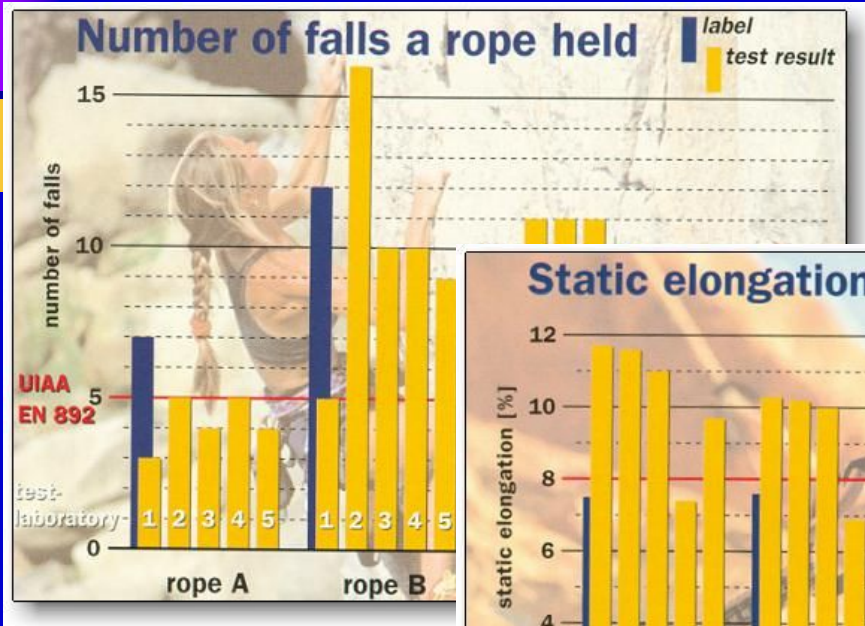
- Edelrid于1863年由Julius Edelman和Carl Ridder在德国创建;
- 1880年Edelrid推出全球第一款双绞绳索;
- 1953年Edelrid发明全球第一款聚酰胺纤维夹心攀登绳索;
- 1957年Edelrid研发成功全球第一条有弹力的绳索,并在1958年获得布鲁塞尔世界博览会金奖;
- Edelrid也是安全带的鼻祖,它在20世纪60年代末研发成功世界第一款胸系式绳索安全带;
- 1964年创建登山绳索的国际测试标准;1965-1969年,Edelrid研发多种夹心绳并推向市场;
- 1973年绳索制造工厂毁于大火,但同年Edelrid推出全球第一款防水夹心绳;
- 1974年工厂重建;1977年Edelrid推出全球第一款耐用防水绳索并可承受10次冲坠;
- 1985年在双绳技术上有了重大技术突破;1988年Edelrid的DynaLoc XMD Dry绳索成为当时全球最轻量、能承受多次冲坠的绳索;
- 1990年,Edelrid成功研发出更轻、更细、更耐用的双绳产品,并在登山、攀岩、体育及室内运动领域广泛应用。





- 2001年与世界最大的绳索制造商The Rope Company Ltd.合并;
- 2005年推出Edelrid整合后的全新CI形象;
- 2008年获得了Slide-Rail-System®、Traid-System®和E-Turn®扣锁等多项专利。

如今, Edelrid已成长为年营业额超过1000万欧元, 雇员超过100人的公司, 并且是攀登绳索方面的领军人物, 它的产品种类超过1000种, 行销全球50多个国家。Edelrid的绳索制造技术已经可以在绝大多数严酷环境下仍然保持性能的稳定, 这些先进的技术也在被全球其他绳索制造商所使用。此外, 美国太空总署(NASA)的宇航员在太空行走时也采用Edelrid安全绳索。



安全的攀登绳不只是要求某一项特性的最佳化，而是必须要集合各种特性才能带来真正的安全保障。主要的衡量标准有：

绳皮滑动性(sheath slippage)，静态延伸性(static elongation)，坠落次数(number of falls held)等等。



2. 聚酯纤维

聚酯纤维是由聚酯树脂经熔融纺丝和后加工处理制成的一种合成纤维。聚酯树脂是由二元酸和二元醇经缩聚而制得。其大分子主链中含有酯基 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$)，故称聚酯纤维。

(1) 聚酯纤维的品种

聚酯纤维的品种很多，但目前主要品种是聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维，其是由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯和乙二醇缩聚制得的。我国聚酯纤维的商品名称为“涤纶”，俗称“的确良”。国外商品名称有“达柯纶 (Dacron)”、“帝特纶 (テトロン)”、“特丽纶 (Terylene)”、“拉芙桑 (лавсан)”等。目前已工业化生产的新型聚酯纤维如表4-11所示，但通常说的“聚酯纤维”是指聚对苯二甲酸乙二醇酯。

聚酯纤维于1953年投入工业化生产，由于性能优良，用途广泛，是合成纤维中发展最快的品种，产量居第一位。表4-10是已工业化生产的各种聚酯纤维。



(2) 聚酯纤维的性能

① 弹性好 聚酯纤维的弹性接近羊毛，当伸长5%时，去负荷后几乎可以完全回复。耐皱性超过其它一切纤维。

② 强度大 干态强度4~7cN/dtex，湿态下强度不变。其冲击强度比聚酰胺纤维高4倍，比粘胶纤维高20倍。

③ 模量高 在大规模生产的合成纤维中，以聚酯纤维的初始模量为最高，其值可高达14.01~17.55GPa，这使织物的尺寸稳定、不变形、不走样、褶裥持久。

③ 吸湿性低 聚酯纤维的回潮率仅为0.4~0.5%，低于腈纶（1%~2%）和锦纶（4%），因而电绝缘性好，织物易洗易干。

④ 耐热性好 聚酯纤维软化点为230~240℃，熔点255~260℃，分解点为300℃，比聚酰胺耐热性好。

此外，耐磨性仅次于聚酰胺纤维，耐光性仅次于聚丙烯腈纤维。还具有较好的耐腐蚀性。



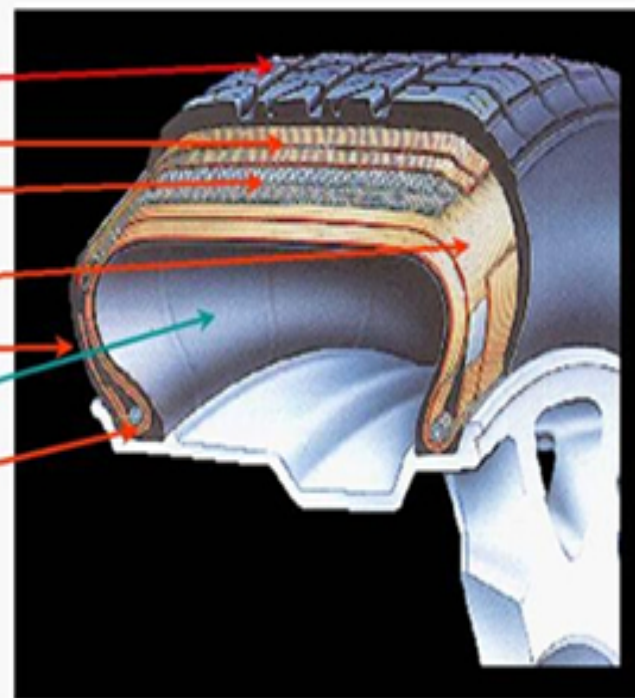
(3) 聚酯纤维的应用

由于聚酯纤维弹性好、织物有易洗易干、保形性好、免熨烫等特点，所以是理想的纺织材料。可纯纺或与其它纤维混纺制作各种服装及针织品。

在工业上，可作为电绝缘材料、运输带、绳索、渔网、轮胎帘子线等。



胎面花纹
覆盖层
钢丝带束层
胎体帘子布层
胎边
气密层
胎唇钢丝圈



3. 聚丙烯腈纤维 (polyacrylonitrile fibre)

(1) 概述

聚丙烯腈纤维是以丙烯腈 ($\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$) 为原料聚合成聚丙烯腈，而后纺制成的合成纤维。我国商品名称为“腈纶”，国外商品名称有“奥纶”、“珀纶”、“开司米纶”等。

早在100多年前人们就已制得聚丙烯腈，但因没有合适的溶剂，未能制成纤维。1942年，德国人H. 莱因与美国人G. H. 莱瑟姆几乎同时发现了二甲基甲酰胺溶剂，并成功地得到了聚丙烯腈纤维。1950年，美国杜邦公司首先进行工业生产。此后，又发现了多种溶剂，形成了多种生产工艺。





聚丙烯腈纤维自1950年投入工业生产以来，发展速度一直很快，目前产量仅次于聚酯纤维和聚酰胺纤维，其世界产量居合成纤维第三位。

由于聚丙烯腈大分子链上的腈基极性大，使分子间的作用力强，分子排列紧密，因此其纺织的纤维硬而脆，难于染色。1954年，联邦德国法本拜耳公司用丙烯酸甲酯与丙烯腈的共聚物制得纤维，改进了纤维性能，提高了实用性，促进了聚丙烯腈纤维的发展。目前大量生产的聚丙烯腈纤维大多由丙烯腈的三元共聚物制得。



腈纶筒纱



腈纶针织纱



腈纶纤维

(2) 生产方法

聚丙烯腈纤维对原料丙烯腈的纯度要求较高,各种杂质的总含量应低于0.005%。聚合的第二单体主要用丙烯酸甲酯,也可用甲基丙烯酸甲酯,目的是改善可纺性及纤维的手感、柔软性和弹性;第三单体主要是改进纤维的染色性,一般为含有弱酸性染色基团的衣康酸,含强酸性染色基团的丙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、对甲基丙烯酰胺苯磺酸钠,含有碱性染色基团的 α -甲基乙烯吡啶等。

① 聚合

聚合工艺分为以水为介质的悬浮聚合和以溶剂为介质的溶液聚合两类。悬浮聚合所得聚合物以絮状沉淀析出,需再溶解于溶剂中制成纺丝溶液。溶液聚合所用溶剂既能溶解单体,又能溶解聚合物,所得聚合液直接用于纺丝。溶液聚合所用溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、硫氰酸钠和氯化锌等。采用前两种有机溶剂的聚合时间一般在10h以上,但溶解力强,纺丝溶液的浓度较高,可适当提高纺丝速度,溶剂回收也较简便,所得纤维性能较好,且对设备的材质要求较低;而用后两种无机溶剂,聚合时间仅需2h,所得纤维白度较好。





② 纺丝

纺丝液一般为聚丙烯腈聚合物，数均分子量为53000~106000，其纤维白度较好，热分解温度200~250℃，熔点达317℃。通常，聚丙烯腈纤维用高聚物溶液的湿法纺丝和干法纺丝制得。

干法纺丝的纺丝液浓度为25%~30%，纺丝速度快，但因喷丝头喷出的细流固化慢，固化前易粘结，不能采用孔数较多的喷丝头，纺丝溶剂仅二甲基甲酰胺一种，所得纤维结构均匀致密，适于织制仿真丝织物。

湿法纺丝适于制作短纤维，纤维蓬松柔软，宜织制仿毛织物，所用的纺丝溶剂除溶液聚合用的溶剂外，还有二甲基乙酰胺、碳酸乙烯酯、硝酸等，不利因素是大部分溶剂的沸点较高，在纺丝过程中不易蒸出。



(3) 性能

①柔软性和保暖性好，外观或手感都很像羊毛，因此有“合成羊毛”之称；

②耐光性和耐辐射性优异。在所有大规模生产的化学纤维中，以腈纶对日光及大气作用的稳定性最好。经日光和大气作用一年后，大多数纤维均损失原强度的90%~95%，而腈纶的强度仅下降20%左右；

③弹性模量高。腈纶的弹性模量仅次于聚酯纤维，比聚酰胺纤维高2倍，因此腈纶的保型性好；

④很高的化学稳定性和较好的耐热性。腈纶对酸、氧化剂及有机溶剂极为稳定；

⑤优良的耐霉菌和耐虫蛀性。腈纶对空气、土壤、淡水和海水中的霉菌一般都能抵抗。如将腈纶埋在热带气候（31℃，相对湿度97%）的土壤中，经六个月后未发现受损伤的痕迹，而棉制帆布在同样条件下进行试验，十天内即完全腐烂。腈纶一般不发生虫蛀现象。

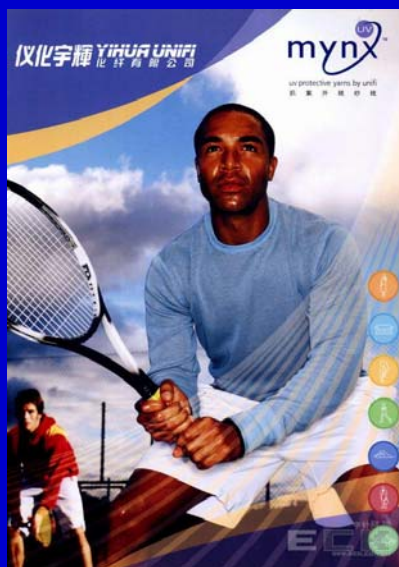


(4) 应用

腈纶广泛用来代替羊毛，或与羊毛混纺制成毛织物等，可代替部分羊毛制作毛毯和地毯等织物，还可作为室外织物，如滑雪外衣、船帆、军用帆布、帐篷等。

聚丙烯腈中空纤维膜具有透析、超滤、反渗透和微过滤等功能，可用于医用器具、人工器官、超纯水制造、污水处理等。

共聚单体含量尽量降低的普通腈纶，经预氧化和碳化，可获得含碳量93%左右的耐1000℃高温碳纤维，在更高温度下热处理可得到耐3000℃高温的石墨纤维。



4、聚乙烯醇纤维

以为聚乙烯醇原料纺丝制得的合成纤维。将这种纤维经甲醛处理所得到的聚乙烯醇缩甲醛纤维，我国商品名为“维纶”，国外商品名有“维尼纶”、“维纳纶”等。比较低分子量聚乙烯醇为原料经纺丝制得的纤维是水溶性的，称为水溶性聚乙烯醇纤维。一般的聚乙烯醇纤维不具备必要的耐热水性，实际应用价值不大。

20世纪30年代初期，德国瓦克化学公司首先制得聚乙烯醇纤维。1939年，日本樱田一郎、矢泽将英，朝鲜李升基将这种纤维用甲醛处理，制得耐热水的聚乙烯醇缩甲醛纤维，1950年由日本仓敷人造丝公司（现为可乐丽公司）建成工业化生产装置。1984年聚乙烯醇纤维世界产量为94kt。60年代初，日本维尼纶公司和可乐丽公司生产的水溶性聚乙烯醇纤维投放市场。



(1) 生产方法

聚乙烯醇纤维所用的原料聚乙烯醇的平均分子量为60000~150000, 热分解温度为200~220℃, 熔点为225~230℃。

聚乙烯醇纤维可用湿法纺丝和干法纺丝制得。

将热处理后的聚乙烯醇纤维经缩醛化处理可得聚乙烯醇缩甲醛纤维。缩醛化处理过程是将丝束经水洗除去芒硝(硫酸钠)后, 从醛化溶液(由醛化剂甲醛、稀释剂水、催化剂硫酸、阻溶胀剂硫酸钠组成)中通过, 再经水洗的过程。也可将丝束切成短纤维, 用气流输送至后处理机, 在不锈钢网上进行缩醛化处理。

为改善纤维性能, 可将含有交联剂硼酸的聚乙烯醇溶液(浓度为16%)进行湿法纺丝, 所得初生纤维在碱性凝固浴中凝固, 经中和、水洗和多段高倍拉伸和热处理, 则可获得强度达106~115cN/dtex的长丝。这种产品称为含硼湿法长丝。





(2) 性能特点

由于聚乙烯醇纤维原料易得、性能良好，用途广泛，性能近似棉花，因此有“合成棉花”之称。最大特点是吸湿性好，可达5%，与棉花（7%）接近。是高强度纤维，强度为棉花的1.5~2倍，不亚于以强度高著称的锦纶与涤纶。此外，耐化学腐蚀、耐日晒、耐虫蛀等性能均很好。

聚乙烯醇纤维的缺点是弹性较差，织物易皱，染色性能较差，并且颜色不鲜艳；耐热性差，软化点只有120℃；耐水性不好，不宜在热水中长时间浸泡。

(3) 用途

聚乙烯醇缩甲醛纤维在工业领域中可用于制作帆布、防水布、滤布、运输带、包装材料、工作服、渔网和海上作业用缆绳。

高强度、高模量长丝可用作运输带的骨架材料、各种胶管、胶布和胶鞋的衬里材料，还可制作自行车胎帘子线。

由于这种纤维能耐水泥的碱性，且与水泥的粘结性和亲合性好，可代替石棉作水泥制品的增强材料。

可与棉混纺，制作各种衣料和室内用品，也可生产针织品。但耐热性差，制得的织物不挺括，且不能在热水中洗涤。此外，在无纺布、造纸等方面也有使用价值。

水溶性聚乙烯醇纤维可与其他纤维混纺，再在纺织加工后被溶去，得到细纱高档纺织品，也可制得无捻纱或无纬毯。还可作为粘合剂用于造纸，以提高纸的强度和韧性。此外，还可制特殊用途的工作服、手术缝合线等。





4.3.5 高性能合成纤维

差别化纤维一般泛指对常规化纤品种有所创新或具有某一特性的化学纤维，主要是改进服用性能。如易染性合成纤维、亲水性纤维、高收缩纤维、异形纤维、变形纱等。

特种纤维是具有特殊的物理化学结构、性能和用途，或具有特殊功能的化学纤维的统称，基本用于产业及尖端技术。特种纤维又可分功能纤维和高性能纤维两大类。医用功能纤维、中空纤维膜、离子交换纤维以及塑料光导纤维属功能纤维；而耐高温纤维、弹性纤维、高强度高模量纤维以及碳纤维为高性能纤维。



4.3.5.1 耐高温纤维

❖ 定义:

指在**250~300℃**温度范围内可长期使用的纤维。

❖ 特点:

高温下尺寸稳定性好和物理力学性能变化小、软化点或热分解温度高等。

❖ 种类:

耐高温纤维可分**无机耐高温纤维**和**有机耐高温纤维**。与无机耐高温纤维相比,有机耐高温纤维具有密度小、强度高、延伸度较大、柔软性好、伸长回弹率较高等特点。



按照聚合物的结构特性，现有耐高温聚合物有五大类：

- ①主链含芳环的聚合物，如聚苯、聚对二甲苯等；
- ②主链含芳环和杂原子的聚合物，如聚苯醚、聚苯甲酰胺、聚芳砜等；
- ③主链含杂环的聚合物，这类聚合物的耐热性能较高，其中有聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑等；
- ④梯形聚合物；
- ⑤元素有机聚合物。

目前已应用的耐高温纤维有十几种，如聚间苯二甲酰间苯二胺（Nomex）、聚苯并咪唑（PBI）、聚酰亚胺（PI）2080、芳香族酰胺-酰亚胺（Kermel）、聚苯砜酰胺（Sulfon-T）等。其中应用最广的是聚间苯二甲酰间苯二胺纤维，其次是聚酰胺-酰亚胺纤维。



4.3.5.1.1 芳香族聚酰胺纤维

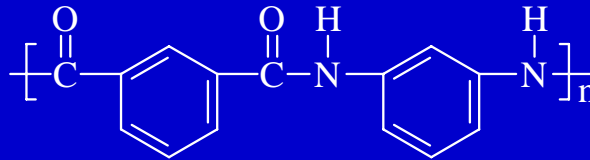
芳香族聚酰胺纤维是大分子由酰胺基和芳基连接的一类合成纤维。我国商品名为“芳纶”。几种主要的芳香族聚酰胺纤维列于表4-12。

一、芳纶1313

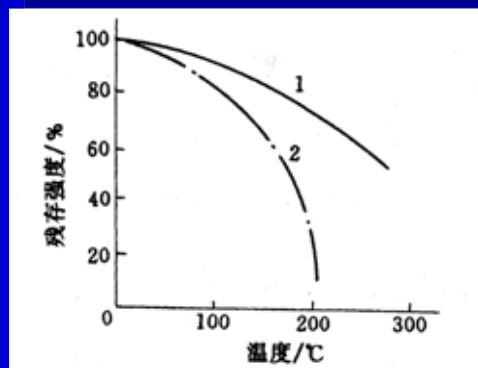
芳纶1313即聚间苯二甲酰间苯二胺 (Polymetaphenylene isophthalamide, PMIA) 纤维, 是杜邦公司1967年开始生产的一种间位型芳香族聚酰胺纤维, 其商品名为Nomex, 日本帝人公司于1972年开发出类似产品, 商品名为Conex。前者采用界面缩聚和干法纺丝, 后者采用低温溶液缩聚和湿法纺丝。是目前所有耐高温纤维中产量最大、应用最广的一个品种。



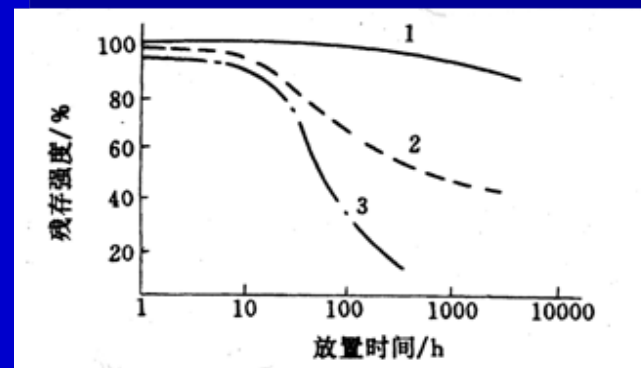
➤ 结构与耐热性



其是由酰胺桥键互相连接的芳基所构成的线型大分子。在它的晶体中氢键在两个平面内排列，从而形成了氢桥的三维结构。由于极强的氢键作用，使之结构稳定，具有优良的耐热性能，可在大多数合成纤维的熔点以上的高温条件下长期使用，在220℃持续使用十年之久，仍可保留相当高的力学强度。下图是该纤维的耐热性比较。



芳纶1313和PA66在升温下的强度变化
1-芳纶1313 2-PA66



几种纤维在175℃空气中放置不同时间后的强度变化

1-芳纶1313 2-涤纶 3-PA66

►用途

通过结构分析可知，这种纤维具有优良的综合性能，耐磨、耐多次屈折性好，在高温下不熔融，耐穿透、抗氧化和耐辐射性优良，并耐各种化学试剂，因此它的首要用途是制作易燃易爆环境中的工作服，尽管在价格上比棉织品贵三倍，但寿命却高过6~12倍。这类工作服已广泛应用于铁矿、金属、化学、石油及石油化工诸领域中。也可用作赛车服、宇宙服和消防服。它的另一类用途是高温下使用的过滤材料、输送带以及电绝缘材料等，也可用于制作民航客机或某些高级轿车用的装饰织物等。

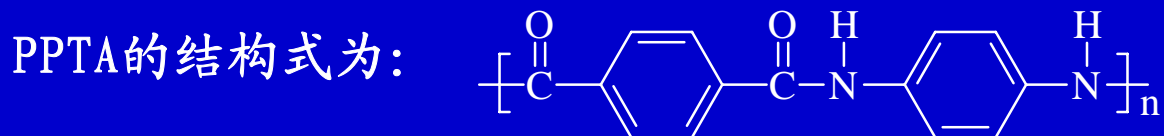




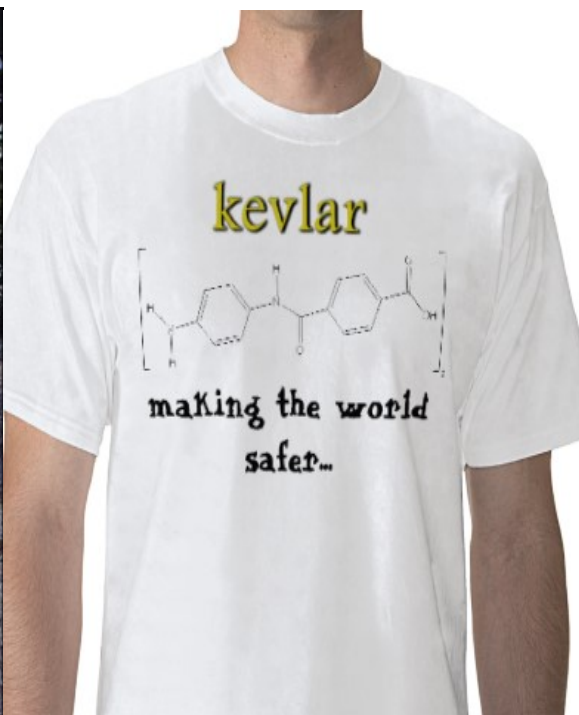
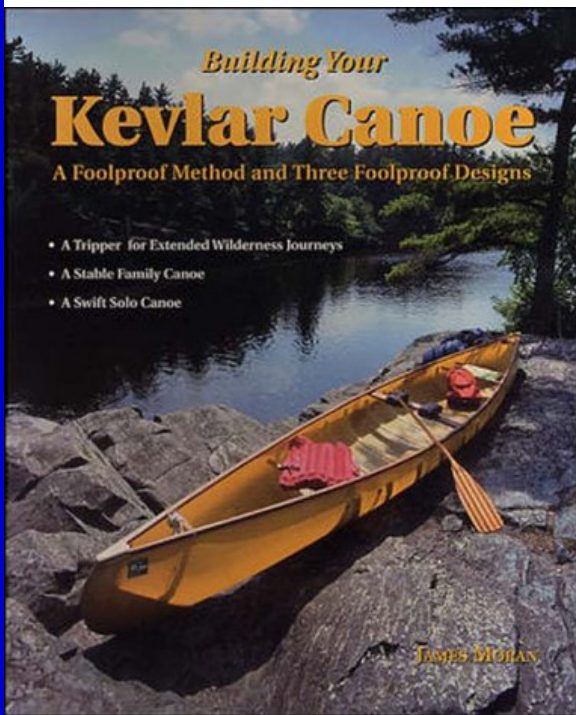
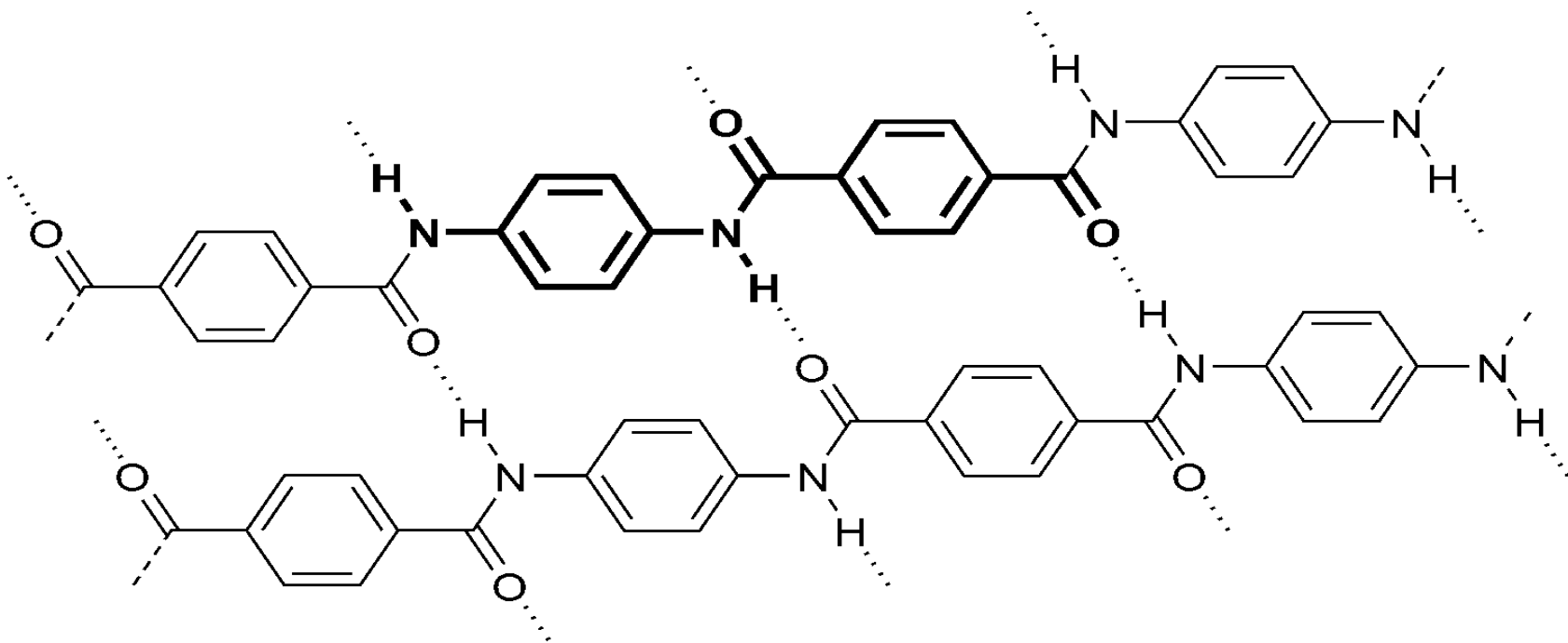
二、芳纶1414

芳纶1414即聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA），最早由美国杜邦公司于1971年试制成功，美国商品名为Kevlar。

❖ 结构与性能



Kevlar纤维的结构特征使它具有极好的力学性能，强度可达22.07cN / dtex以上，弹性模量可达476.82cN / dtex，约为一般锦纶的9~10倍，涤纶的3~4倍；加之它的密度不大，和橡胶有良好的粘着力，被认为是一种比较理想的帘线纤维。此外，这种纤维还具有高韧性和高抗冲击性。由于芳链的刚性结构，使高聚物具有晶体的本质和高度的尺寸稳定性，玻璃化转变温度很高（300℃），且制成的纤维不发生高温分解，因此Kevlar纤维是优秀的耐高温纤维之一。



❖应用

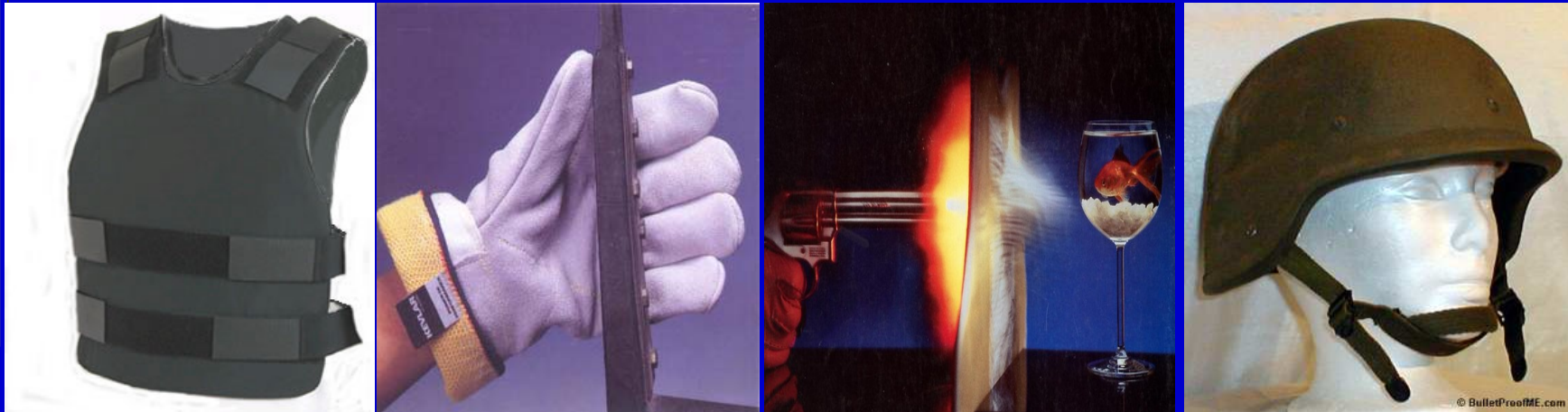
Kevlar纤维的优良物理力学性能和耐高温性，使其应用范围十分广泛。

在工业方面如轮胎帘子线、高强度绳索、传送带及耐压容器等；

军事方面如防弹衣、防弹头盔、降落伞、装甲板等；

航空航天方面如飞机结构和内部装饰材料、机身、机翼、火箭发动机外壳等；

体育器材如高尔夫球杆、网球拍、钓鱼杆、滑雪板、游艇等。



4.3.5.1.2 碳纤维

碳纤维是主要的耐高温纤维之一。是用再生纤维素或聚丙烯腈纤维高温碳化而制得的。

碳纤维包括碳素纤维和石墨纤维两种，前者含碳量为80~95%，后者含碳量在99%以上。

碳素纤维可耐1000℃高温，石墨纤维可耐3000℃高温。并具有高强度、高模量、高温下持久不变形、很高的化学稳定性、良好的导电性和导热性。

碳纤维是宇宙航行、飞机制造、原子能工业的优良材料。





4.3.5.2 弹性纤维

弹性纤维是指具有类似橡胶丝的高伸长性（ $>400\%$ ）和回弹力的一类纤维。通常用于制做各种紧身衣、运动衣、游泳衣及各种弹性织物。目前主要品种有聚氨酯弹性纤维和聚丙烯酸酯弹性纤维。

一、聚氨酯弹性纤维

聚氨酯弹性纤维在我国的商品名为“氨纶”。它是由柔性的聚醚或聚酯链段和刚性的芳香族二异氰酸酯链段组成的嵌段共聚物，并用脂肪族二胺进行了交联。因而获得了似橡胶的高伸长性和回弹力。当聚氨酯弹性纤维伸长 $600\sim 750\%$ 时，其回弹率仍可达 95% 以上。



二、聚丙烯酸酯弹性纤维

丙烯酸酯类弹性纤维商品名为“阿尼姆/8”。

此类纤维是由丙烯酸乙酯或丁酯与某些交联性单体乳液共聚后，再与偏二氯乙烯等接枝共聚，经乳液纺丝法制得。

这类纤维的强度和伸长特性不如聚氨酯类弹性纤维，但是它的耐光性、抗老化性和耐磨性、耐溶剂及漂白剂等性能均比聚氨酯类纤维好，而且还具有难燃性。



4.3.5.3 吸湿性纤维和抗静电纤维

合成纤维的缺点之一是吸湿性差。吸湿性纤维主要品种是锦纶4，由于分子链上的酰胺基比例较大，吸湿性优于目前所有的锦纶品种，比锦纶6高一倍，与棉花相似。兼有棉花和锦纶6的优点。近年来还出现了高吸湿性腈纶、亲水丙纶，主要是改变纤维的物理结构，如增加纤维的内部微孔，使纤维截面异形化和表面粗糙化等。

容易带静电是合成纤维又一缺点，这是由于分子链主要由共价键组成不能传递电子之故。通常把经过改性而具有良好导电性的纤维称抗静电纤维。合成纤维的带静电性与疏水性密切相关，吸湿性越大，则导电性越好。

目前，抗静电纤维主要有耐久性抗静电锦纶和耐久性抗静电涤纶，是通过添加抗静电组分共聚等方法制得。主要用于制作无尘衣、无菌衣、防爆衣等。



4.4 胶粘剂及涂料

4.4.1 胶粘剂

胶粘剂又称粘合剂，是一种能把各种材料紧密地结合在一起的物质。借助胶粘剂将各种物件连接起来的技术称为胶接（粘接、粘合）技术。胶粘剂都是具有良好粘接能力的物质，其中最有代表性的是高分子化合物。

4.4.1.1 胶粘剂的分类及组成

(1) 分类

① 按胶接强度特性分类 可分为结构型胶粘剂、非结构型胶粘剂及次结构型胶粘剂三种类型。结构型胶粘剂具有足够高的胶接强度，胶接接头可经受较苛刻的条件，因而此类胶粘剂可用于胶接结构件。非结构型胶粘剂的胶接强度较低，主要用于非结构部件的胶接。次结构型胶粘剂则介于二者之间。



② 按主要组成成分分类 按主要组成成分的分类示于图4-27。

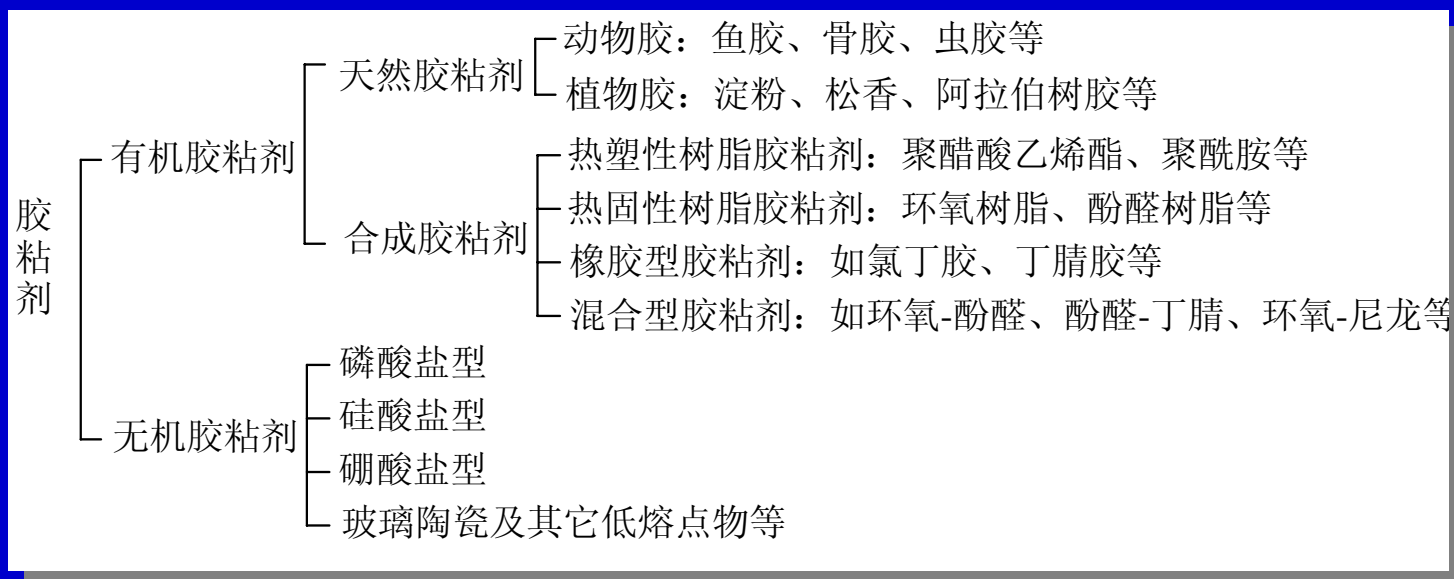


图4-27 胶粘剂按组成成分分类



合成胶粘剂，按固化类型可分为以下三种：

A. 化学反应型胶粘剂

其主要成分是含有活性基团的线型聚合物，当加入固化剂时，由于化学反应而生成交联的体型结构，从而产生胶接作用。此类胶粘剂，主要包括热固性树脂胶粘剂、聚氨酯胶粘剂、橡胶类胶粘剂及混合型胶粘剂。

B. 热塑性树脂溶液胶粘剂

它是热塑性聚合物加溶剂配制而成，如聚醋酸乙烯酯胶粘剂、聚异氰酸酯胶粘剂等。

C. 热熔胶粘剂

这种胶粘剂是以热塑性聚合物为基本组分的无溶剂型固态胶粘剂，通过加热熔融粘合，然后冷却固化。如乙烯-醋酸乙烯共聚物热熔胶、低分子聚酰胺热熔胶等。



(2) 组成

胶粘剂一般是以聚合物为基本组分的多组分体系。除基本组分聚合物（即粘料）外，根据配方及用途的不同，尚包含以下辅料中的一种、数种或全部。

① 增塑剂及增韧剂 主要用以提高韧性。

② 固化剂（硬化剂） 用以使胶粘剂交联、固化。

③ 填料 用以降低固化时的收缩率、降低成本，提高抗冲强度、胶接强度，提高耐热性等。有时则是为了胶粘剂具有某种指定性能如导电性、耐温性等。

④ 溶剂 胶粘剂有溶剂型与无溶剂型之分。加入溶剂是用以溶解粘料以及调节粘度，以便于施工。溶剂的种类与用量、胶接工艺密切相关。

⑤ 其它辅料 如稀释剂、稳定剂、偶联剂、色料、硫化剂、促进剂等。



4.4.1.2 胶接及其机理

靠胶粘剂将物体连接起来的方法称为胶接。胶接接头是由胶粘剂夹在物件中间构成的。其结构示意图于图4-28。

显而易见，要达到良好的胶接，必须具备两个条件：

第一胶粘剂要能很好地润湿被粘物表面；

第二胶粘剂与被粘物之间要有较强的相互结合力，这种结合力的来源和本质就是胶接机理。

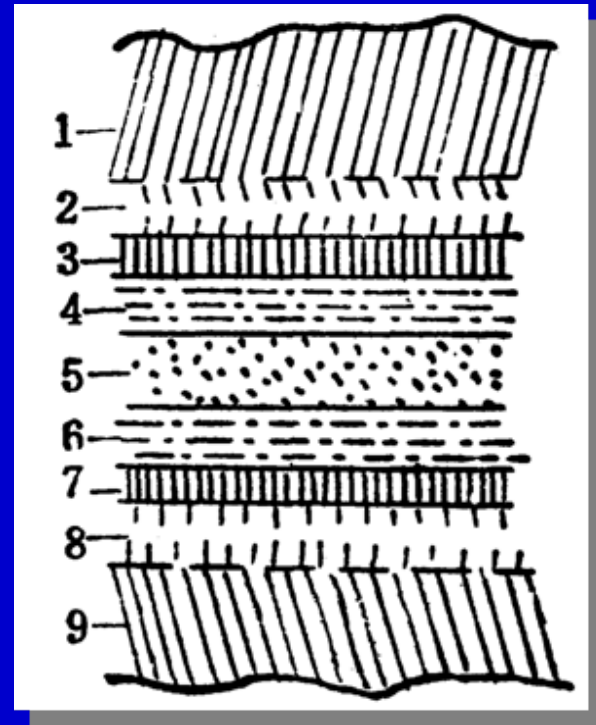


图4-28 胶接接头结构示意图

1,9—被粘物； 2,8—被粘物表面层； 4,6—受界面影响的胶粘剂层； 3,7—被粘物与胶粘剂界面； 5—胶粘剂本体



(1) 液体对固体表面的润湿

液体对固体表面的润湿情况可用接触角来描述。如图4-29所示，所谓接触角 θ 就是在液滴与固体、气体接触的三相点0处液滴曲面的切线与固体表面的夹角。图中 γ_{SL} 、 γ_L 及 γ_S 分别为固-液界面、液体和固体的表面张力。在平衡状态下符合关系式：

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

固、液之间的粘附功 W_A 为：

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

于是可得：

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

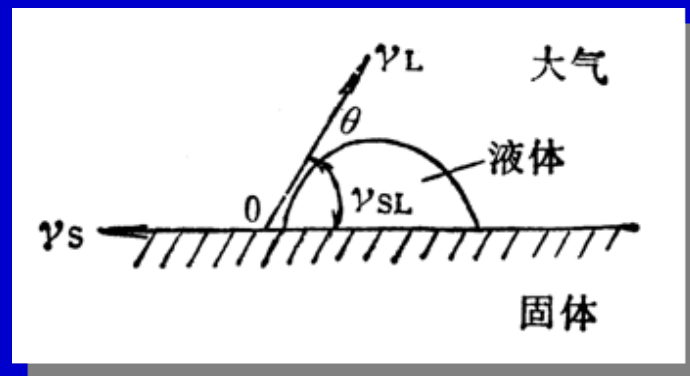


图4-29 液体与固体表面的接触角

由式②可知：液体能润湿固体表面的必要条件是 $\gamma_S + \gamma_L > \gamma_{SL}$ 。由式③可知，接触角越小则粘附功越大。趋于零时液体的表面张力称为临界表面张力，以 γ_C 表示之。



(2) 固体表面的特性

固体表面的结构及性质与固体内部是不同的。固体表面有如下的重要特性。

A. 固体表面由于原子、分子间作用力不平衡，因而都具有吸附性。吸附分为产生化学键的化学吸附和只产生次价结合的物理吸附。

B. 固体表面通常是由气体吸附层、油污尘埃污染层、氧化层等所组成。所以要使胶粘剂润湿表面，必须很好地清洗被粘物表面。

C. 固体表面是不平滑的，而是由凸凹不平的峰谷组成的粗糙表面，即使是镜面，粗糙度亦达 250\AA 以上。因此一般两固体表面间的接触只是点接触，接触面积只有几何面积的1%左右。

D. 固体表面常具有多孔性，如木材、皮革、纸张等材料，即使是金属与玻璃的表面也具有一定的多孔性。



(3) 胶接机理

- ❖ 第一阶段，液态胶粘剂向被粘物表面扩散，逐渐润湿被粘物表面并渗入表面微孔中，取代并解吸被粘物表面吸附的气体，使被粘物表面间的点接触变为与胶粘剂之间的面接触。施加压力和提高温度，有利于此过程的进行。
- ❖ 第二阶段，产生吸附作用形成次价键或主价键，粘合剂本身经物理或化学的变化由液体变为固体，使胶接作用固定下来。
- ❖ 胶粘剂与被粘物之间的结合力，大致有以下几种：
 - a. 由于吸附以及相互扩散而形成的次价结合。
 - b. 由于化学吸附或表面化学反应而形成的化学键。
 - c. 配价键
 - d. 静电吸引力。
 - e. 机械啮合力。



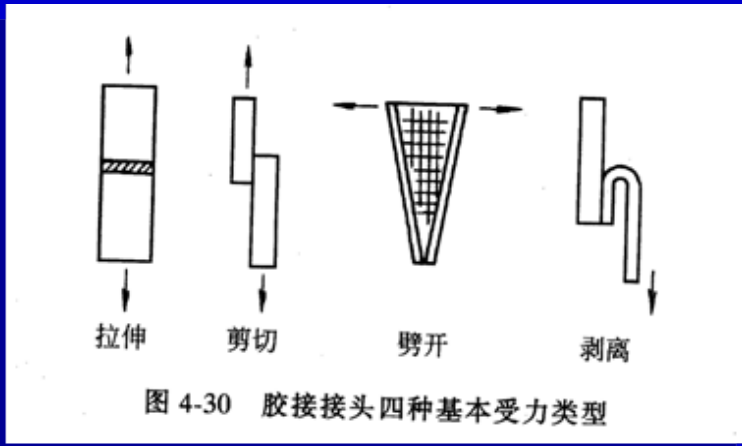
(4) 胶接强度

在外力作用下胶接接头的破坏有四种基本情况:

- a. 胶粘剂本身被破坏, 称为内聚破坏。
- b. 被粘物破坏, 称为材料破坏。
- c. 胶层与被粘物分离, 称为粘附破坏。
- d. 兼有a及c两种情况的称为混合破坏。

一般而言, 当被粘物强度较大而胶接又较好时, a. 、d. 两种情况是主要的破坏形式。可见胶粘剂本身的内聚力及粘附力的大小是决定胶接强度的关键因素。

根据接头受力情况的不同, 胶接强度可分为剪切强度、抗张强度、扯裂(劈裂)强度及剥离强度等, 如图4-30所示。



一般而言，接头的抗拉强度约为剪切强度的2~3倍，劈裂强度的4~5倍，而比剥离强度要大数十倍。

胶接强度的影响因素：

分为胶粘剂分子结构及粘接条件（胶接工艺）两个方面。

胶粘剂分子中含有能与被粘物形成化学键或强力次价结合（如氢键）的基团时，可大幅度提高胶接强度。胶粘剂分子若能向被粘物中扩散，也可提高胶接强度。

外界条件的影响主要有温度、被粘物表面情况、粘附层厚度等。提高温度、被粘物表面有适度的粗糙度则有利于提高胶接强度。粘附层不宜过厚，厚度越大产生缺陷和裂纹的可能越大，因而越不利于胶接强度的提高。被粘物和粘合剂热胀系数不宜相差过大，否则由于产生较大的内应力而使胶接强度下降。合理的胶接工艺可创造最适宜的外部条件而提高胶接强度。





(5) 胶接工艺

胶接工艺一般可分为初清洗、胶接接头机械加工、表面处理、上胶、固化及修整等步骤。

□ 初清洗是将被粘物件表面的油污、锈迹、附着物等清洗掉。然后根据胶接接头的形式和形状对接头处进行机械加工，如表面机械处理以形成适当的粗糙度等。

□ 胶接的表面处理是胶接好坏的关键。常用的表面处理方法有溶剂清洗、表面喷砂、打毛、化学处理等。化学处理一般是用铬酸盐和硫酸溶液、碱溶液等，除去表面疏松的氧化物和其它污物，或使某些较活泼的金属“钝化”，以获得牢固的胶接层。

□ 上胶厚度一般以0.05~0.15mm为宜。

□ 固化时应掌握适当的温度。固化时施加压力有利于胶接强度的提高。



4.4.1.3 胶接剂的选择

不同的材料需选择不同的胶粘剂和不同的胶接工艺条件进行胶接。一般选择的原则为：

- ① 所粘胶材料的性能（材料质地）；
- ② 使用场合（工作环境）；
- ③ 承载强度；
- ④ 价格。

以下简要介绍几类材料胶接时所适用的胶粘剂。



(1) 金属材料

金属材料是高强度材料，在胶接金属时，应考虑载荷、工作环境等条件来选择适当的胶粘剂。对铁和铝，大多数混合型胶粘剂都能适用，铜、锌、镁、钛次之，而银、铂、金适用的胶粘剂甚少。

胶接金属的胶粘剂主要有改性环氧胶、丙烯酸酯胶、改性酚醛胶及聚氨酯胶等。杂环化合物胶种及聚苯硫醚（PPS）也是较好的金属胶粘剂。

由于金属是致密材料，不能吸收水分和溶剂，所以一般不宜采用溶剂型或乳液型胶粘剂。胶接金属时，表面处理至关重要。表4-16为金属与非金属胶接时常选用的胶粘剂。



(2) 塑料、橡胶

胶接塑料用胶粘剂列于表4-17。

橡胶与橡胶胶接可用橡胶胶泥、氯丁胶粘剂等。

橡胶与其它非金属的胶接，一般可视另一材料的情况来选择胶种。

橡胶-皮革可用氯丁胶、聚氨酯胶。橡胶-塑料、橡胶-玻璃及橡胶-陶瓷可用硅橡胶胶种。橡胶-玻璃钢、橡胶-酚醛塑料可用氰基丙烯酸酯、丙烯酸酯等胶种。橡胶-混凝土、橡胶-石材可用氯丁胶、环氧胶、氰基丙烯酸酯胶等。橡胶-金属的胶接一般可选用改性的橡胶胶粘剂，如氯丁-酚醛胶、氰基丙烯酸酯胶等。



(3) 玻璃

用于粘接玻璃的胶粘剂，除考虑强度外还要考虑透明性以及玻璃热胀系数的匹配。作为胶接玻璃的胶粘剂，应含有 $-OH$ ， $>C=O$ ， $-COOH$ 等极性基团并与玻璃有良好的浸润性，常用的有环氧树脂胶、聚醋酸乙烯酯胶、聚乙烯醇缩丁醛、氰基丙烯酸酯胶、有机硅胶、天然的加拿大香脂等。

(4) 混凝土

胶接混凝土一般均采用环氧树脂胶粘剂，对载荷不大的非结构件也可用聚氨酯胶。混凝土与其它材料胶接时常用的胶粘剂列于表4-18。



4.4.1.4 环氧树脂胶粘剂

凡是以环氧树脂为基料的胶粘剂统称为**环氧树脂胶粘剂**，简称为**环氧胶**。环氧胶是当前应用最广泛的胶种之一。环氧胶有很强的粘合力，它对大部分材料如金属、木材、玻璃、陶瓷、橡胶、纤维、塑料、皮革等都有良好的粘合能力，故有“万能胶”之称。

1、环氧胶组成及其作用

一般环氧胶是由环氧树脂、固化剂、各种添加剂组成的。

(1) 环氧树脂

用作胶粘剂的环氧树脂，分子量一般为300~7000，粘度为4~15Pa·s。主要有两类。一类是**缩水甘油基型环氧树脂**，包括常用的双酚A型环氧树脂、环氧化酚醛、丁二醇双缩水甘油醚环氧树脂等。另一类是**环氧化烯烃**，如环氧化聚丁二烯等。

环氧树脂的指标主要是粘度、外观、环氧当量、环氧值等。环氧当量是指含1g环氧基的树脂克数，环氧值是100g环氧树脂内所含环氧基的份数。



(2) 固化剂

环氧树脂固化剂可分为有机胺类固化剂、改性胺类固化剂、有机酸酐类固化剂等。

① 有机胺类

分脂肪胺和芳香胺，常用的有乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、己二胺、间苯二胺、苯二甲胺、三乙醇胺、苜基二甲胺及双氰胺等。

伯胺固化环氧树脂时反应分三个阶段：

第一阶段主要是胺基与环氧基加成，使环氧树脂分子量提高，同时伯胺基转变成仲胺基；

第二阶段主要是仲胺基与环氧基以及羟基与环氧基反应生成支化大分子；

第三阶段是余下的环氧基、胺基和羟基之间的反应，最终生成交联结构。



叔胺类固化机理则不同，叔胺并不参与反应，而是起催化作用，使环氧树脂本身聚合并交联。叔胺用量一般为环氧树脂的5~15%。

伯、仲胺直接参与反应，胺基上的一个氢和一个环氧基反应，如每100g环氧树脂应加入的伯、仲胺固化剂克数 = 环氧值 × 胺的分子量 / 胺中活泼氢的原子数。例如用二乙烯三胺使E-44环氧树脂（环氧值为0.44）固化，则100g E-44需9.6g二乙烯三胺。

② 改性胺固化剂

采用改性胺固化剂可改进与环氧树脂的混溶性，提高韧性、耐候性等。常用的改性胺固化剂有591固化剂（二乙烯三胺与丙烯腈的加成物），703固化剂（乙二胺、苯酚、甲醛缩合物）等。

③ 有机酸酐固化剂

有机酸酐固化剂有：马来酸酐、均苯四酐、桐油改性酸酐等。

与胺类固化剂相比，酸酐类固化剂的固化速度较慢、固化温度较高，但酸酐固化的环氧胶有较好的耐热性和电性能。

其它类型的固化剂还有咪唑类固化剂、低分子量聚酰胺树脂、线型酚醛树脂、脲醛树脂、聚氨酯等。此外尚有潜伏性固化剂，如双氰双胺、胺-硼酸盐络合物等。





(3) 增塑剂和增韧剂

增塑剂主要用来改进低温韧性，一般就是塑料中常用的那些增塑剂。增韧剂多为高分子物，参与固化反应，能大幅度改进环氧胶的韧性。常用的有低分子量聚酰胺、低分子量聚硫橡胶、液体丁腈胶、羧基丁腈胶等。

(4) 稀释剂

稀释剂的加入是为降低粘度。稀释剂分非活性稀释剂（如丙酮、甲苯、苯乙烯等）和活性稀释剂。活性稀释剂是分子中含有环氧基团的低分子物，所以不仅可使胶的粘度下降，还参与固化反应，有时还能改善环氧胶的性能（如韧性）。常用的活性稀释剂有环氧丙烷丁基醚、乙二醇缩水甘油醚、甘油环氧树脂、多缩水甘油醚等。



(5) 填料

填料可降低成本、改进某些性能、降低固化收缩率和热膨胀系数等。常用的填料有石棉纤维、玻璃纤维、云母粉、铝粉、水泥、瓷粉、滑石粉、石英粉、氧化铝、二氧化钛、石墨粉等。

(6) 其它辅料

其它辅料有固化促进剂、防老剂（稳定剂）、偶联剂等。



2、改性环氧胶粘剂

为了提高环氧粘合剂的性能，可对环氧树脂进行增韧和使用环氧树脂合金来改性，下面分别加以介绍。

(1) 增韧环氧树脂粘合剂

常用的增韧方法是加入橡胶进行增韧。用丁腈橡胶、液体丁腈橡胶或端羧基液体丁腈橡胶增韧的环氧树脂是一类粘接强度高、韧性好、适于在 $-60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下工作的结构粘合剂。国产DG-2粘合剂是以双酚A环氧树脂和液态羧基丁腈橡胶反应复合而成的。它是一种高强韧、耐高温、可室温固化的环氧丁腈粘合剂，可粘接铝及铝合金、紫铜、黄铜、不锈钢、碳钢、尼龙及聚四氟乙烯等。还有一种同系列的DG-3S粘合剂可在 $-55\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下长期使用。



(2) 环氧-酚醛粘合剂

由高相对分子质量双酚A型环氧树脂及低相对分子质量酚醛树脂复合而成，是一种耐热性粘合剂。耐油、耐溶剂、耐潮湿性能良好，不过剥离强度较低。一般可在177℃以下长期使用，短期可耐260℃，最高使用温度可达315℃。其耐热性除与两种树脂的品种和配比有关外，还与加入的添加剂（如填料、增强剂、抗氧化剂）有关。其耐热性仅次于杂环聚合物粘合剂，主要用于粘接高温下使用的金属接头。代表性的牌号国外有Epon22（玻璃布基），Epon422J，Met1bond302，Met1bond600，FPL-878，Bloomingle HT424；国产的有KH509，FHJ-12，I-1，CG-I-1等。缺点是性脆，室温下贮存期限较短，一般需冷冻贮运。



(3) 环氧-尼龙粘合剂

它是用可溶性尼龙作为环氧树脂的改性剂，可溶性尼龙和纤维用或成型用尼龙不一样，它能溶解在醇类或混合溶剂中。包括有N-甲基甲氧基尼龙，尼龙6、尼龙66和尼龙610的三元共聚物等。它们和环氧树脂都有相当好的相容性。

在配制粘合剂时，是在热的尼龙醇溶液中，加入环氧树脂，混和均匀，然后冷却至室温，加入双氰胺或多胺类固化剂，可直接浇铸成薄膜，或将它浸涂在玻璃布或尼龙布上制成胶带。

环氧-尼龙粘合剂有优异的剪切和剥离强度，而且在超低温下仍能保持其力学性能，但因为尼龙分子中的酰胺键易水解，耐湿热老化性极差。主要用于飞机上蜂窝夹层结构的粘接，也可用于需要高剥离强度及耐冲击性能好的金属-金属粘合。



(4) 环氧-聚硫粘合剂

环氧-聚硫是由环氧树脂和聚硫橡胶组成的**双包装型粘合剂**。改性环氧树脂用的聚硫橡胶一般为低相对分子质量粘稠液体，其相对分子质量为800~30009

聚硫橡胶的硫醇基（—SH）可以和环氧树脂的环氧基发生化学反应。但在室温下这种反应进行得极慢，所以混合物中必须引入固化催化剂，如多乙烯多胺、叔胺等，才有显著的效果，加热固化可使反应更加完全。由于固化物中有聚硫橡胶的柔性链段，因而使环氧—聚硫粘合剂的强度（如剪切、剥离等）及耐介质性能比未改性环氧胶有明显的改进，但高温性能较差。

环氧-聚硫粘合剂主要在土木、建筑工程中应用，如新旧混凝土的粘接、高速公路、桥梁、楼房、水坝、机场跑道、人行道、地板等密封与维修。此外，也用于高层建筑内墙装饰品粘接，以及汽车防风玻璃和机车窗条等的粘接。