

## 第一章 热塑性塑料

### 第一节 聚乙烯

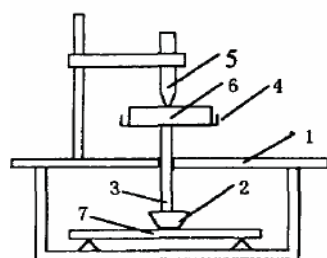
#### 1.1 预备知识

<一>熔体流动指数 (MFI): 在规定的温度和压力下, 试样熔体每 10min 通过标准出料模孔的总重量(克)。单位:g/10min。

MFI 的大小与分子量大小基本成反比

<二>热变性温度 (HDT): 塑料试样在静弯曲负荷作用下, 浸入一种等速升温的液体(或空气)传热介质中, 当试样受热变形, 变形量达到一定时的温度。

<三>维卡温度(维卡软化温度), 是指测定高分子材料在合适的液体传热介质中, 在一定的负荷、一定的等速升温条件下, 试样被 1 毫米 2 压针头压入 1 毫米时的温度



1—试样架; 2—压头; 3—压杆  
4—托盘; 5—位移传感器; 6—砝码  
7—试样条

#### 1.2 聚乙烯的品种与合成条件

<一> 聚乙烯的定义

聚乙烯是乙烯聚合而成的聚合物, 分子式为:

英文为: polyethylene, 缩写为: PE。

<二> 聚乙烯的单体来源

聚乙烯的合成原料为石油，乙烯单体是通过石油裂解而得到的，由于世界上石油资源非常丰富，因此聚乙烯的产量自 20 世纪 60 年代中期以来一直高举首位，约占世界塑料的 1/3。另外，还可以通过乙醇脱水，乙炔加氢，天然气分离等方法得到乙烯。

### 〈三〉 合成方法和品种

最早出现的高压法合成的低密度聚乙烯（LDPE）是英国化学公司 ICI（Imperial Industries Ltd.）在 1933 年发明的，在 1939 年开始工业化生产，随后在世界范围内得到迅速发展。1953 年德国化学家齐格勒（Ziegler）用低压合成了高密度聚乙烯（HDPE），1957 年投入工业化生产。同时投产的还有美国菲利普（Phillips）石油化学公司创造的中压法 HDPE。此后，聚乙烯家族不断有新品种问世，如超高分子量聚乙烯（UHMWPE）、交联聚乙烯（X-PE）和线性低密度聚乙烯（LLDPE）等，并已经得到不同程度的开发和应用。这些品种具有各自不同的结构，在性能和应用方面具有明显的差别。聚乙烯的品种可以是均聚物也可以是共聚物，均聚聚乙烯（如 LDPE，HDPE）的单体是乙烯，而乙烯共聚物（如 LLDPE）是由乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚制得的。

线性低密度聚乙烯（LLDPE 的合成）

线性低密度聚乙烯（LLDPE）是在 20 世纪 70 年代出现的较

新品种。LLDPE 是与少量的  $\alpha$ -烯烃（丙烯，1-丁烯，2-己烯，1-辛烯等均可）在复合催化剂  $\text{CrO}_3 + \text{TiCl}_4$  + 无机氧化剂载体存在下，在 75-90 °C 及 1.4-2.1MPa 条件下进行配位聚合得到的共聚物。共聚物中  $\alpha$ -烯烃的含量较小，一般为 7% -9%。

LLDPE 的聚合工艺主要为低压气相法，工艺简单，工艺流程较短，而且由于其分子链中含有第二个单体，使分子链节组成不规则，因此 LLDPE 比一般的 HDPE 结晶度低。又由于采用了配位聚合，使分子链的支化程度又比一般的 LDPE 支化度大大减少，仅含有短支链，不含长链、其分子结构的规整性介于 LDPE 与 HDPE 之间，密度和结晶度也介于两者之间。

### 1.3 聚乙烯的结构与性能特点（重点）

#### 〈一〉 LDPE、HDPE 和 LLDPE 的链结构

LDPE：存在大量的长支链和短支链。

HDPE：只有少量的短支链。

LLDPE：有较多的短支链，但没有长支链。

聚乙烯为线性聚合物，具有同烷烃相似的结构，属于高分子长链脂肪烃，由于  $-\text{C}-\text{C}-$  链是柔性链，且是线性长链，因而聚乙烯是柔性很好的热塑性聚合物。由于分子对称且无极性基团存在，因此分子间作用力比较小。

聚乙烯分子链的空间排列呈平面锯齿形，其键角为 109.30

°，齿距为  $2.534 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。由于分子链具有良好的柔顺性与规整性，使得聚乙烯的分子链可以反复折叠并整齐堆砌排列形成结晶。

研究表明，高压法得到的低密度聚乙烯每 1000 个碳原子含有 20-30 个侧甲基，而低压法所得的高密度聚乙烯每 1000 个碳原子约含 5 个侧甲基，以上结果说明高压法得到的低密度聚乙烯比高压法所得的高密度聚乙烯含有更多的支链。研究结果还表明除了分子主链的两端含有侧甲基外还有一部分侧甲基是连在乙基支链、丁基支链或更长的支链末端上，这些支链的形成，是在聚合过程当中由于链转移而产生的。

支链的存在会影响到分子链的反复折叠和堆砌成度，导致密度降低，结晶度减小。由于低密度聚乙烯含有较多的长支链因此使得其熔点、屈服点、表面硬度和拉伸模量都较低，而透气性却提高了。

聚乙烯中的长支链的存在会影响其流动性，未支化的聚合物与相同分子量的长链支化的聚合物相比较，后者的熔体黏度比前者低。因此，低密度聚乙烯与高密度相比，其熔融温度低，流动性好。

## 〈二〉 PE 的聚集态结构

在聚乙烯分子中，既有结晶结构，又有无定形结构相互穿插。这对其力学性能有着重大的影响。当晶相含量降低时，

聚乙烯呈现较大的柔性和弹性，有利于在较低温度下加工成型。但其密度、硬度、拉伸强度、软化点、耐溶剂性等则会降低。而当晶相含量增加时，情况则与上相反。聚乙烯的结晶度大小，除因聚合方法不同而不一样外，还受温度、冷却速度等的影响。

聚乙烯分子链规整柔顺，易于结晶。其熔体一经冷却即可出现结晶，冷却速度快，结晶度低。

### 〈三〉支化度对结晶的影响

聚乙烯的密度取决于结晶度，结晶度提高，密度就会增大，而结晶度又与大分子链的支化程度密切相关，而支化程度又取决于聚合方法。因此，高密度聚乙烯由于支化低，因此其结晶度高、密度大，各项力学性能均较高，但韧性较差。而低密度聚乙烯则正好相反，由于其支化程度大，因此结晶度低、密度小，各项力学性能较低，但冲击性能较好。影响聚乙烯力学性能的另一个结构因素就是聚合物的分子量。分子量增大，分子链间作用力就相应增大，所有的力学性能，包括冲击性能都会有所提高。

### 〈四〉PE 的性能

#### 1、 基本性质

聚乙烯无臭、无味、无毒，外观呈乳白色的蜡状固体。其密度随聚合方法不同而异，约  $0.91 \sim 0.96 \text{ g / cm}^3$  之间。

聚乙烯块状料是半透明或不透明状，薄膜是透明的，并随

结晶度的提高而下降。聚乙烯膜的透水率低但透气性较大，比较适合用于防潮包装。聚乙烯易燃，氧指数值仅为 17.4，燃烧时低烟，有少量熔融物落滴，有石蜡气味。聚乙烯是最易燃烧的塑料品种之一。

## 2、力学性能

聚乙烯的力学性能一般，从其拉伸时的应力-应变曲线来看，聚乙烯属手一种典型的软而韧的聚合物材料。聚乙烯拉伸强度比较低，表面硬度也不高，抗蠕变性差，只有抗冲击性能比较好。这是由于聚乙烯分子链是柔性链，且无极性基团存在，分子链间吸引力较小，但是由于聚乙烯是结晶度比较高的聚合物，结晶部分的结晶结构，即分子链的紧密堆砌赋予材料一定的承载能力，所以聚乙烯的强度主要是结晶时分子的紧密堆砌程度所提供的。

PE 的力学性能受密度、结晶度和分子量的影响大，随着这几种指标的提高，其力学性能增大。密度增大，除冲击强度以外的力学性能都会提高。

## 3、应力开裂性

## 4、热性能

聚乙烯的耐热性不高，其热变形温度在塑料材料中是很低的，不同种类的聚乙烯热变形温度是有差异的，会随分子量和结晶度的提高而改善。聚乙烯制品使用温度不高，低

密度聚乙烯的使用温度约在 80℃ 左右。而高密度聚乙烯在无载荷的情况下，长期使用温度也不超过 121℃；而在受力的条件下，即使很小的载荷，它的变形温度也很低。聚乙烯的耐低温性很好，脆化温度可达-50℃ 以下，随分子量的增大，最低可达-140℃。聚乙烯的分子量越高，支化越多，其脆化点越低。

#### 5、耐化学药品性

耐化学药品性聚乙烯属于烷烃类惰性聚合物，具有良好的化学稳定性。在常温下没有溶剂可溶解聚乙烯。聚乙烯在常温下不受稀硫酸和稀硝酸的侵蚀，盐酸、氢氟酸、磷酸、甲酸、乙酸、氨及胺类、过氧化氢、氢氧化钠、氢氧化钾等对聚乙烯均无化学作用。但它不耐强氧化剂如发烟硫酸、浓硫酸和铬酸等。

聚乙烯在 60℃ 以下不溶于一般溶剂，但与脂肪烃、芳香烃、卤代烃等长期接触会溶胀或龟裂。温度超过 60℃ 后，可少量溶于甲苯、乙酸戊醋、三氯乙烯、矿物油及石蜡中，温度超过 100℃ 后，可溶于四氢化萘以及十氢化萘。

聚乙烯具有惰性的低能表面，粘附性很差，所以聚乙烯制品之间，聚乙烯制品与其他材质制品之间的胶接就比较困难。

#### 6、电性能

由于聚乙烯无极性，而且吸湿性很低（吸湿率 < 0.01%），

因此电性能十分优异。聚乙烯的介电损耗很低，而且介电损耗和介电常数几乎与温度和频率无关，因此聚乙烯可用于高频绝缘。聚乙烯是少数耐电晕性好的塑料品种，介电强度又高，因而可用作高压绝缘材料。但是，聚乙烯在氧化时会产生羰基，使其介电损耗会有所提高，如果作为电气材料使用时，在聚乙烯中必须加入抗氧剂

## 7、加工性能

聚乙烯的绝大多数成型都是在熔融状态下进行，比如采用注射、挤出、吹塑、压制等行成型加工。加工时应注意以下几点。

(1) 由于聚乙烯的吸湿性很低 ( $<0.01\%$ )，除了加有吸湿性添加剂外，在成型加工前，原料可以不必干燥。

(2) 在聚乙烯的加工中，选择合适的熔融流动速率相当重要。由于聚乙烯的品级、牌号很多，所以应根据熔体流动速率的大小来选取适当的成型工艺。例如，对于注射成型的聚乙烯制品就要求聚乙烯熔体流动速率要高，分子量分布要窄，长支链要相当小，这样才能提高聚乙烯制品的力学性能。而对于吹塑成型的聚乙烯制品，则要求熔体流动速率要低，分子量分布要宽些，以便有好的流动性，这样制成的制品表面就光滑。

(3) 聚乙烯的结晶能力高，使制品在冷却后的收缩率高。成型时的工艺条件，特别是模具温度及其分布对制品结晶



度的影响很大，如高模温有可能使聚乙烯结晶时间长而使收缩率增大，这样对制品性能的影响就很大。因此，为了保证聚乙烯制品的性能，就要选择合适的操作条件。

(4) 聚乙烯的熔体在空气中容易被氧化，而且温度越高氧化越严重，因此在加工中应尽量避免熔体和氧直接接触，以免发生聚乙烯大分子降解。

(5) 聚乙烯因为存在环境应力开裂性能，因此它在原料存放或成型加工时应避免与脂肪烃、芳香烃、矿物油、醇类等化学药品接触，因为这些物质会造成聚乙烯制品的应力开裂性。

#### 1.4 聚乙烯的应用

聚乙烯是一种质量轻、无毒、具有优良的耐化学腐蚀、优良的电绝缘性以及耐低温性的热塑性聚合物，而且易于加工成型，因此它被广泛地应用于电器工业、化学工业、食品工业、机器制造业及农业等方面。

#### 1.5 聚乙烯的改性——交联 PE

交联聚乙烯是通过化学或辐射的方法在聚乙烯分子链间相互交联，形成网状结构的热固性塑料。无论是低密度聚乙烯或是高密度聚乙烯都可以进行交联。聚乙烯交联后，物理性能和化学性能发生了明显的变化，力学性能和燃烧的滴落现象得到了很大的改善，耐环境应力开裂现象减少甚至消失，因此，交联聚乙烯现已成为日益重要而又普遍使

用的工业聚合物材料，广泛应用于生产电线、电缆、热水管材、热收缩管和泡沫塑料等。

目前，聚乙烯可以通过高能辐射及化学交联等方法来进行交联。

(1)辐射交联在辐射交联的过程中是采用高能射线及快速电子、放射性同位素的照射而使聚乙烯交联的。用此方法得到的交联聚乙烯的交联度与辐射剂量和照射温度有关，最大交联度可达 75 %左右。

用辐射交联法生产的交联聚乙烯具有以下优点：其一是产品质量容易控制，生产效率高，废品率低；其二是交联过程中不需要加入另外的助剂（如自由基引发剂等），保持了材料的洁净性，提高了材料的电气性能，特别适合于化学交联法难以生产的小截面、薄壁绝缘电缆。但是辐射交联也存在一些缺点，如对厚的材料进行交联时需要提高电子束的加速电压，对于像电线、电缆这样的圆形物体的交联需将其旋转或使用几束电子束，以使辐照均匀，而且操作和维护技术复杂，运行中安全防护问题也比较苛刻。

## (2) 过氧化物交联

过氧化物交联是通过过氧化物的高温分解而引发一系列自由基反应，而使聚乙烯发生交联。常用的过氧化物有过氧化异丙苯（DCP），此种交联方式中所采用的过氧化物也可以是过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物等。聚乙烯过氧化物交

联近年来的一个主要发展方向是极性单体接枝到聚乙烯链上。这些极性单体包括马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸胺、丙烯酸酯等。接枝后的聚乙烯与金属、无机填料或其他聚合物(如聚酰胺)之间的相容性得到了改善。

### (3) 硅烷共聚交联法

硅烷交联聚乙烯的方法有两步法 (Sioplas E 法)、一步法 (Monosil R )以及乙烯-硅烷共聚交联法。两步法的原理是首先将乙烯基硅烷在熔融状态下接枝到聚乙烯分子上。在接枝过程中通常要采用有机过氧化物作为引发剂。过氧化物受热分解产生的自由基能夺取聚乙烯分子链上的氢原子,所产生的聚乙烯大分子链自由基就能与硅烷分子中的双键发生接枝反应。接枝后的硅烷可通过热水或水蒸气水解而交联成网状的结构。一步法是在两步法的基础上发展起来的,它是将聚乙烯树脂、硅烷、过氧化物和交联催化剂等直接加入挤出机中,在挤出过程中完成交联反应。此方法中硅烷接枝是关键,接枝成功与否关系到能否生产出高质量的产品。

从工艺流程来看,一步法首先是将聚乙烯、硅烷以及其他全部助剂混合,然后由挤出机挤出,其工艺简单,技术较两步法的先进,引入的杂质较少,因此,目前一步法硅烷交联已被广泛采用。

乙烯-硅烷共聚法(简称共聚法)是在吸取了两步法和一步

法优点的基础上开发而成的。共聚法使用的是与一步法和两步法相同的硅烷一乙烯基三甲氧基硅烷作共聚单体，只是所采用的工艺不同。它是在高压的聚乙烯反应釜中，使乙烯和硅烷发生共聚而制得乙烯-硅烷共聚物。共聚法能够保证共聚硅烷交联聚乙烯高清洁度，而且避免了一步法和两步法在接枝时引入过氧化物残渣的污染问题。更为突出的优点是硅烷共聚物单体的投入，实现的硅烷在聚乙烯分子链上的规则分布，且硅烷的用量可以减少一些。

## 1.6 其它种类的聚乙烯——UHMWPE

### <一>定义

超高分子量聚乙烯的平均相对分子质量在百万以上，通常在可达 100 万~300 万之间，最高可达到 600 万~700 万。超高分子量聚乙烯的简称为UHMWPE，其分子结构和HDPE的基本相同，也为线性结构。超高分子量聚乙烯具有极佳的耐磨性，突出的高模量，高韧性，优良的自润滑性以及耐环境应力开裂性，摩擦因数低，同时还具有优异的化学稳定性和抗疲劳性，对噪声阻尼性良好，是制备齿轮、轴承等摩擦件的优异摩擦材料，而且制造成本低廉，因此被视为一种良好的热塑性工程塑料。超高分子量聚乙烯的制备是采用低压聚合方法，催化剂是 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{TiCl}_4$ ，反应约在 50-90 °C 、1MPa 的条件下进行。超高分子量聚乙烯由于分子量非常高，因此结晶较HDPE 困难，所以超高分子

量聚乙烯的结晶度比一般HDPE 要低，约在 70-85% 的范围内。

## 〈二〉 UHMWPE 结构与性能之间的关系

由于超高分子量聚乙烯的分子量极高，因而它的熔体黏度就极大，熔体流动性能非常差，几乎不流动，处于一种凝胶状态，所以超高分子量聚乙烯不宜采用注射成型，宜于采用粉末压制烧结。近些年来，对于超高分子量聚乙烯的加工，开发出了热塑性的加工方法如挤出、注塑和吹塑等，从而扩大了其应用范围。热塑性成型用的超高分子量聚乙烯是与中分子量聚乙烯、低分子量聚乙烯、液晶材料或助剂共混后，具有了流动性。挤出时可用柱塞式挤出机或同向旋转双螺杆挤出机，以克服摩擦系数低、物料易打滑等缺点。以双螺杆挤出成型为例，挤出温度为 200℃ 左右，螺杆转速为 10 -15r / min 。对于形状简单的制品，可选用单螺杆挤出机，但要采取适当的措施，如加入加工助剂、增大电机功率等。采用普通注塑机时，螺杆和模具需要改进，一般注塑压力为 120MPa 以上，螺杆转速为 40-60r / min ，料筒温度为 180-220℃ ，模具温度为 180-110℃ 。目前，我国采用注射成型的方法，已成功的生产出啤酒罐装生产线用超高分子量聚乙烯托轮、水泵用轴套以及医用人工关节等。现在超高分子量聚乙烯还可采用吹塑成型的方法来生产容器与薄膜等。

由于超高分子量聚乙烯加工时，当物料从口模挤出后，因弹性恢复而产生一定的回缩，并且几乎不发生下垂现象，故为中空容器，特别是大型容器，如为油箱、大桶的吹塑创造了有利的条件。超高分子量聚乙烯吹塑成型还可生产纵横方向强度均衡的高性能薄膜，从而解决了高密度聚乙烯薄膜长期以来存在的纵横方向强度不一致、容易造成纵向破坏的问题。

### 〈三〉 UHMWPE 的应用

超高分子量聚乙烯可以广泛地应用于农业机械、纺织工业、汽车制造业、煤矿、造纸、化工、食品工业等作不粘、耐磨、自润滑的部件，如：导轨、密封圈、轴承、加料斗衬里、滚轮、压滤机等，还可用于与食品接触的材质以及人体内部器官、关节等器件。

近年来还开发了超高分子量聚乙烯纤维。这种纤维的摩擦因数小，耐磨性能优于其他产业用纤维，容易进行各种纺织加工。此外，它还具有优良的耐化学药品性以及不吸水、电磁波透过性好等特点。超高分子量聚乙烯纤维是当今世界上第三代特种纤维，强度高达  $30.8\text{cN/dtex}$ ，比强度是化纤中最高的，又具有较好的耐磨、耐冲击、耐腐蚀、耐光等优良性能。它可直接制成绳索、缆绳、渔网和各种织物（防弹背心和防弹衣、防切割手套等），其中防弹衣的防弹效果优于芳纶。国际上已将超高分子量聚乙烯纤维织成

不同纤度的绳索，取代了传统的钢缆绳和合成纤维绳等。  
超分子量聚乙烯纤维的复合材料在军事上已用作装甲兵器的壳体、雷达的防护外壳罩、头盔等；体育用品上已制成弓弦、雪橇和滑水板等。