

通用塑料 工程化改性及其应用

贾润礼 梁丽华 编著

General Plastics Engineering
Modification and Application



化学工业出版社

通用塑料工程化改性及其应用

贾润礼 梁丽华 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要对通用塑料的工程化改性技术进行了介绍,具体包括增强改性、共混改性、接枝及交联改性、阻燃改性、抗静电改性、导电和电磁屏蔽改性、功能化改性及其他改性技术等。对每种改性技术,详细论述了改性机理、改性方法、改性配方、应用和具体实例。实用性和参考性较强。

可供从事塑料改性技术研究和开发的各类技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

通用塑料工程化改性及其应用/贾润礼,梁丽华
编著. —北京:化学工业出版社,2016.5
ISBN 978-7-122-26692-7

I. ①通… II. ①贾…②梁… III. ①塑料-改性
IV. ①TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 066092 号

责任编辑:赵卫娟
责任校对:吴 静

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张18¼ 字数450千字 2016年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

塑料工业的快速发展人所共知，通用塑料的普及应用和技术进步支撑起庞大的通用塑料材料和中低端塑料制品市场。在近几年不太景气的大环境下，我们常能看到和听说一些让人振奋的行业内技术进步事例，也曾感叹过创新无处不在。然而，通用塑料行业领域也存在一些问题，如大部分原材料的低端应用很大程度上影响着改性技术进步以及已有技术的推广应用；一些通用树脂新牌号长期推广不开甚至不得不停产退出市场；大众化牌号的树脂产能快速扩张已明显过剩，树脂新的用途开辟不足；PS 和 PVC 树脂新增牌号太少；部分建材产品被钢、铝制品替代；通用塑料制品市场行为仍以价格竞争为主。笔者认为，虽然通用塑料领域面临诸多困难，但在全球经济低迷和石油价格大幅波动的大环境下，通用塑料及其制品仍有价格低和价格相对稳定的优势，仍可支撑巨大市场需求。基于对国内现有通用塑料改性技术的了解，仅现有技术的推广应用就可推动通用塑料向工程化和高性能化发展，展现出巨大的市场潜力，开辟高档通用塑料制品并能替代部分工程塑料（如 PVC 经简单改性替代阻燃 ABS）。因此，编写了这本书，汇集了多年来的行业技术和研究成果以及作者 20 多年来的相关工作经验。

本书围绕 PE、PP、PVC、PS 树脂的工程化、高性能化及功能化改性内容进行阐述，EVA 树脂因属于弹性体不适宜工程化改性，故在书中只作为改性材料。内容覆盖填充、增强（包括长纤维增强）、阻燃抗静电、导电、电磁屏蔽、木塑、化学改性（接枝、交联、共交联）、共混等。本书在简介各种改性机理的基础上介绍了大量配方实例，便于实际应用。

考虑到有些技术成果出现虽已经多年，但仍有应用潜力或价值，本书也加以保留引用。如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为无卤阻燃剂应用在聚烯烃中的技术在十多年前就已成熟，但在 2015 年才得到爆发性应用。本书引用了大量资料甚至有部分内部资料，谨此向原作者致以诚挚谢意，也希望本书及书中涉及的各项技术能为促进通用塑料行业发展和改性技术进步起到一些作用。

本书参编人员有赵鑫磊、贾怡昀、王燕、刘建卫、刘志伟、郝建淦、焦高建、张剑平、陈雪雪、曾尤东。全书由贾润礼、梁丽华统稿。

由于水平有限，书中不妥之处，敬请批评指正。

编者

2016 年 3 月 23 日于太原

目录

CONTENTS

第1章 通用塑料工程化改性及其加工

1.1 通用塑料概况	1
1.1.1 PE	1
1.1.2 PP	6
1.1.3 PVC	12
1.1.4 PS	17
1.2 通用塑料工程化改性概况	19
1.2.1 工程化改性目的	20
1.2.2 改性加工常用设备	20
1.2.3 改性加工工艺流程	36

第2章 通用塑料的增强改性及应用

2.1 玻璃纤维增强改性	47
2.1.1 技术概况	48
2.1.2 玻璃纤维增强通用塑料实例	53
2.1.3 长玻璃纤维增强通用塑料	55
2.2 碳纤维增强改性	61
2.2.1 技术概况	61
2.2.2 碳纤维增强通用塑料配方实例	66
2.2.3 长碳纤维增强通用塑料	68
2.2.4 长碳纤维增强通用塑料专用母料和专用料实例	68
2.3 无机短纤维增强通用塑料	69
2.3.1 无机短纤维简介	69
2.3.2 无机短纤维增强技术要点及应用实例	73
2.4 用晶须改性	75
2.4.1 晶须概况	75
2.4.2 晶须改性通用塑料实例	76
2.5 用化纤自增强改性	79
2.5.1 化纤自增强机理	79

2.5.2 化纤自增强实例	79
---------------------	----

第3章 通用塑料与工程塑料的共混改性及应用

3.1 技术概况	84
3.1.1 共混改性的目的	84
3.1.2 共混改性的主要方法	85
3.2 通用塑料与通用工程塑料的共混改性	85
3.2.1 PE与通用工程塑料共混改性	85
3.2.2 PP与通用工程塑料共混改性	88
3.2.3 PVC与通用工程塑料共混改性	92
3.2.4 PS与通用工程塑料共混改性	94
3.3 通用塑料与特种工程塑料的共混改性	96
3.3.1 PE与特种工程塑料共混改性	97
3.3.2 PP与特种工程塑料共混改性	98
3.3.3 PVC与特种工程塑料共混改性	99
3.3.4 PS与特种工程塑料共混改性	100

第4章 通用塑料接枝改性与交联改性

4.1 通用塑料的接枝改性	103
4.1.1 技术概况	103
4.1.2 PE的接枝改性	107
4.1.3 PP的接枝改性	111
4.1.4 PS的接枝改性	117
4.2 通用塑料的交联改性	120
4.2.1 技术概况	120
4.2.2 PE的交联改性	123
4.2.3 PP的交联改性	127
4.2.4 PVC的交联改性	131
4.2.5 PS的交联改性	138

第5章 通用塑料在工程化改性时的阻燃技术及应用

5.1 通用塑料燃烧特点与机理	143
5.1.1 通用塑料燃烧过程	143
5.1.2 PE燃烧机理及特点	144
5.1.3 PP燃烧机理及特点	145
5.1.4 PVC燃烧机理及特点	145
5.1.5 PS燃烧机理及特点	146
5.2 通用塑料用阻燃剂	146

5.2.1 阻燃剂的分类 146

5.2.2 阻燃剂的阻燃机理 147

5.3 PE 的阻燃 152

5.3.1 用于 PE 的阻燃剂 152

5.3.2 PE 阻燃实例及配方 153

5.4 PP 的阻燃..... 158

5.4.1 用于 PP 的阻燃剂 158

5.4.2 PP 阻燃实例及配方 159

5.5 PVC 的阻燃 163

5.5.1 用于 PVC 的阻燃剂和抑烟剂 163

5.5.2 PVC 阻燃实例及配方 167

5.6 PS 的阻燃..... 168

5.6.1 用于 PS 的阻燃剂..... 168

5.6.2 PS 阻燃实例及配方 169

5.7 纤维增强时的阻燃改性 171

5.7.1 木纤维增强时的阻燃改性..... 171

5.7.2 芳纶纤维增强时的阻燃改性 172

5.7.3 纤维增强时阻燃改性实例及配方 172

5.8 填充时的阻燃改性 175

5.8.1 钙塑板阻燃 175

5.8.2 填充时阻燃改性实例及配方 175

5.9 与工程塑料共混时的阻燃改性 178

第6章 通用塑料在工程化改性时的抗静电技术及应用 / ○

6.1 抗静电改性技术概况 182

6.2 抗静电剂 183

6.2.1 抗静电剂分类 183

6.2.2 抗静电剂结构特性 188

6.2.3 抗静电剂作用机理 189

6.3 导电填料 190

6.3.1 炭类导电填料 190

6.3.2 金属类导电填料 191

6.4 结构型导电高分子材料 192

6.4.1 基本特征 192

6.4.2 基本类型 192

6.5 PE 抗静电改性 193

6.5.1 PE 用抗静电剂..... 193

6.5.2 PE 抗静电改性实例及配方 194

6.6 PP 抗静电改性..... 197

6.6.1	PP 用抗静电剂	197
6.6.2	PP 抗静电改性实例及配方	198
6.7	PVC 抗静电改性	200
6.7.1	PVC 用抗静电剂	200
6.7.2	PVC 抗静电改性实例及配方	201
6.8	PS 抗静电改性	204
6.8.1	PS 用抗静电剂	204
6.8.2	PS 抗静电改性配方	205

第7章 基于导电和电磁屏蔽要求的改性及应用

7.1	电磁屏蔽用塑料概况	207
7.1.1	电磁屏蔽原理	207
7.1.2	表层导电型电磁屏蔽塑料	208
7.1.3	填充型电磁屏蔽塑料	209
7.1.4	结构型电磁屏蔽塑料	212
7.2	导电聚烯烃改性料	212
7.2.1	导电聚烯烃简介	212
7.2.2	导电聚烯烃改性实例及配方	213
7.3	导电 PVC 改性料	216
7.3.1	导电 PVC 简介	216
7.3.2	导电 PVC 改性实例及配方	217
7.4	导电 PS 改性	219
7.4.1	导电 PS 改性实例	219
7.4.2	导电 PS 改性配方	220

第8章 基于工程要求的其他改性

8.1	通用塑料的高硬度、高光泽及耐划伤改性	222
8.1.1	通用塑料的高硬度改性	222
8.1.2	通用塑料的高光泽改性	224
8.1.3	通用塑料的耐划伤改性	225
8.2	通用塑料的高导热改性	226
8.2.1	提高导热性能的途径	227
8.2.2	导热塑料的分类	227
8.2.3	通用塑料高导热改性实例	229
8.3	通用塑料的低收缩改性	230
8.3.1	影响通用塑料注塑成型收缩率的主要因素	230
8.3.2	减少收缩的主要措施	231
8.3.3	低收缩改性实例	233
8.4	通用塑料的耐磨改性	233

8.4.1	塑料的磨损过程	233
8.4.2	通用塑料耐磨改性方法	234
8.4.3	通用塑料耐磨改性实例	235
8.5	通用塑料的抗蠕变改性	236
8.5.1	蠕变及其规律	236
8.5.2	通用塑料抗蠕变改性实例	236

第9章 通用塑料的功能化改性

9.1	抗菌改性	239
9.1.1	抗菌剂和抗菌机理	239
9.1.2	PE 抗菌改性	241
9.1.3	PP 抗菌改性	243
9.1.4	PS 抗菌	244
9.1.5	PVC 抗菌	244
9.2	耐候改性	246
9.2.1	光稳定剂及其作用机理	246
9.2.2	PE 耐候改性	249
9.2.3	PP 耐候改性	254
9.2.4	PS 耐候改性	256
9.2.5	PVC 耐候改性	257
9.3	改善透光性	260
9.3.1	成核剂改性透光性	260
9.3.2	共混改性透光性	261
9.3.3	透明填充改性	261
9.3.4	透明改性配方实例	262
9.4	磁化	263
9.4.1	影响磁性塑料性能的因素	264
9.4.2	磁化改性配方实例	264
9.5	表面导电	265
9.5.1	表面导电技术	265
9.5.2	表面导电配方实例	266
9.6	减重	267
9.6.1	热膨胀微球减重	267
9.6.2	空心玻璃微珠填充减重	268
9.7	提高电性能	269
9.7.1	以电缆用绝缘 PE 的交联为例介绍	269
9.7.2	交联改性实例	271
9.8	消音减震	274
9.8.1	吸声机理	274

9.8.2 吸声材料	274
9.8.3 吸声材料配方实例	275
9.9 木塑材料	277
9.9.1 木塑材料的特点	277
9.9.2 木塑材料面临的问题	277
9.9.3 木塑材料实例	278

第1章 通用塑料工程化改性及其加工

1.1 通用塑料概况

通用塑料一般是指产量大、用途广、成型性好、价格便宜的塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。通用塑料技术成熟、价格低廉、成型方便,产量和用量占全部塑料的80%以上,广泛应用于建筑、电器、纺织、化工、汽车、船舶、飞机、农业、国防,以及人们生活的方方面面。我国通用塑料中低档产品多,高技术含量和高附加值产品少。依据不同用途,通过不同途径,有针对性地对通用塑料进行工程化改性,可以提高其强度、韧性,改善制品的耐高低温性,增强耐环境老化性能,从而满足多层次工程化应用要求,进一步扩大应用领域,降低材料成本等。因此,通用塑料工程化改性及应用,是当前材料开发中的一个重要方向。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物属于热塑性弹性体,对其进行工程化改性意义不大,因此本书所述通用塑料工程化改性主要针对聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯。

1.1.1 PE

聚乙烯(polyethylene, PE),最先由英国ICI公司发明,是通用塑料中产量最大的品种。PE原料来源丰富,价格较低,具有优异的电绝缘性和化学稳定性,品种较多,可满足不同的性能要求,自问世以来发展迅速,是应用最广泛的品种之一。PE易于加工,适用于注塑、挤出、吹塑、中空成型、喷涂、旋转成型、涂覆、发泡、热成型、热熔焊接等成型加工。2010年全球PE产能约为8934.7万吨/年,2015年全球PE总产能将达到约10924.9万吨/年,2010~2015年全球PE产能的年均增长率为4.1%。产能增长主要集中在亚太、中东和欧洲地区。近年来,我国PE工业发展较快,自2008年进入产能扩张高峰期,产量从2008年的689.5万吨增长至2012年的1075万吨,年均增长率为11.7%。2012年我国PE表观消费量为1835万吨,同比增长6.2%,主要应用于吹塑制品、薄膜与板材制品、注塑制品、管材制品、纤维、挤出涂覆、电线电缆和其他等领域。PE的加工成型绝大多数都是在熔融状态下进行的,常用挤出、注塑、吹膜、压制等方法进行成型加工。

PE是由乙烯加聚而成的聚合物,分子结构中仅含C、H两种元素,是树脂中分子结构最简单的一种。作为塑料使用的PE,其平均分子量要在1万以上,聚合条件不同,实际平均分子量可从1万至数百万不等。PE聚合可以在高压、中压和低压下进行,按合成工艺可把PE分为高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯。高压聚乙烯的分子结构与中压、低压聚乙烯相比,支链数目较多,结晶度和密度都比较低,而中压和低压聚乙烯的分子接近线型结构,结晶度和密

度都比较高,又把高压聚乙烯称为低密度聚乙烯(LDPE)、低结晶度聚乙烯和支链聚乙烯。中压和低压聚乙烯则被称为高密度聚乙烯(HDPE)、高结晶度聚乙烯、线型聚乙烯。除了按合成工艺分类外,工业上还常按照 PE 常温下的密度高低(见表 1-1)和 PE 的平均分子量大小(见表 1-2)分类。有时,人们把超高分子量聚乙烯(UHMWPE)也归类为 PE,它因特殊的优越性能在工程上得到广泛应用。

表 1-1 PE 按密度分类

密度/(g/cm ³)	分类名称	密度/(g/cm ³)	分类名称
<0.900	超低密度聚乙烯	0.925~0.941	中密度聚乙烯
<0.910	极低密度聚乙烯	0.941~0.965	高密度聚乙烯
0.910~0.925	低密度聚乙烯		

表 1-2 PE 按分子量分类

平均分子量	PE 分类	
1000~12000	低分子量 聚乙烯	密度为 0.90g/cm ³ ,低分子量 LDPE 密度为 0.95g/cm ³ ,低分子量 HDPE
<110000	中分子量 PE	
110000~250000	高分子量 PE	
250000~1500000	超高分子量 PE	

1. 1. 1. 1 LDPE

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

由于高压自由基聚合历程易发生链转移,得到的聚合物存在大量支链结构,这种结构特征使其具有透明、柔顺、易于挤出等特定性能。通过控制平均分子量、结晶度和分子量分布,可以获得多种用途的 LDPE 树脂。塑料工业中采用熔体流动速率(MFR)作为平均分子量的量度,熔体流动速率的值与平均分子量的大小成反比,它影响着树脂加工流动性和最终产品的变形难易等性能。不同牌号 LDPE 的 MFR 差异可以很大(MFR=0.2~80g/10min),降低熔体流动速率可使强度提高,但同时降低了流动性。分子量分布(即多分散性)被定义为重均分子量与数均分子量之比值。在塑料工业中,分子量分布在 3~5 称为窄分布,在 6~12 为中等分布,大于 13 即为宽分布。分子量分布主要影响与流动有关的性质,平均分子量相同时,具有较宽分布的树脂表现出更好的加工流动性。分子量分布也影响低 LDPE 的使用性能,但是这种影响通常由于平均分子量的变化而变得不显著。

LDPE 分子结构为主链上带有长、短不同支链的非线型,在主链上每 1000 个碳原子中带有 20~30 个乙基、丁基或更长的支链。LDPE 的结晶度与树脂中支链的含量有关,结晶度通常为 30%~40%,结晶度提高使 LDPE 的刚性、耐化学药品性、阻隔性、拉伸强度和耐热性增加,而冲击强度、撕裂强度和耐应力开裂性能降低。

由于 LDPE 的化学结构与石蜡烃类似,不含极性基团,具有良好的化学稳定性,对酸、碱和盐类水溶液具有耐腐蚀作用。它的电性能极好,具有电导率低、介电常数低、介电损耗角正切值低以及介电强度高特性,但 LDPE 耐热性能较差,且不耐氧和光老化,为了提

高其耐老化性能，通常要在树脂中加入抗氧剂和紫外线吸收剂等。LDPE 具有良好的柔软性、延伸性和透明性，但机械强度低于 HDPE 和 LLDPE。

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

1. 1. 1. 2 HDPE

HDPE 是在较低的压力下（0.3~10MPa），将乙烯单体进行聚合。HDPE 的分子结构与 LDPE 相同，只是在分子链上没有长支链，仅有数量不多的短支链，因而其特性与 LDPE 相似。根据分子量的不同，HDPE 可分为：中等分子量高密度聚乙烯，重均分子量（ M_w ）小于 11 万；高分子量高密度聚乙烯， $M_w=11$ 万~25 万；特高分子量高密度聚乙烯， $M_w=25$ 万~150 万；超高分子量高密度聚乙烯， $M_w\geq 150$ 万。HDPE 牌号及性能见表 1-3。

表 1-3 HDPE 牌号及性能

项目		熔体流 动速率 /(g/10min)	密度 /(g/cm ³)	拉伸强度 /MPa	屈服强度 /MPa	断裂伸 长率/%	定伸应力 /MPa	脆化温度 /℃	分子量 分布	共聚单体 及聚合物 类别
测试方法(ASTM)		D1238	D1505	D638	D638	D638		D746		
牌号	DMD7030	30	0.959	25.48	24.20	10	911.4	-50		均聚
	DMD7008	8	0.957	26.95	25.48	300	930.1	-50	中等	
	DMD7904	4	0.951	32.54	21.36	300	676.2	-70	中等	C3 共聚
	DMD6130	0.15	0.956	24.99	24.20	250	744.8	-60	宽	C4 共聚
	DMD5140	0.7	0.957	25.97	24.50	250	862.4	-50		均聚
	DGD6158	0.9	0.958	27.44	25.97	250	844.8	-50	宽	C4 共聚
	DGD6093	0.16	0.953	24.50	23.03	250	686	-60	窄	
	DGD3190	0.1	0.953	24.01	22.54	300	617.4	-70	窄	
	DGD6084	0.35	0.958	25.67	24.50	250	862.4	-50	宽	
	DGDI155	0.04	0.953	24.50	23.03	250	686	-60		
	DGD3479	0.15	0.949	22.05	22.05	250	586	-50		

- ① HDPE 是无臭无味白色粉末或白色半透明颗粒状固体。
- ② HDPE 均聚物密度为 0.941~0.967g/cm³，含少量丙烯、1-己烯、1-丁烯的共聚物，密度为 0.950~0.959g/cm³。
- ③ HDPE 是结晶型热塑性塑料，结晶度比 LDPE 高，可达 75%~90%。
- ④ HDPE 的性能同密度、分子量及分子量分布有关。随密度的提高，HDPE 的拉伸强度、韧性、软化温度、耐化学性提高，而低温冲击强度、伸长率、渗透性、耐应力开裂性降低；分子量提高，机械强度提高，熔点提高，而柔软性下降。
- ⑤ HDPE 刚度、拉伸强度、抗蠕变性等优于 LDPE；伸长率、韧性、冲击强度、电绝缘性能和耐寒性虽然很好，但不如 LDPE。
- ⑥ HDPE 的透明性、耐环境应力开裂性不如 LDPE。耐化学性能优良，与大部分有机酸和无机酸不反应。在室温下不溶于任何已知的有机溶剂，但在温度高于 80~100℃时，大部分 HDPE 可溶解在一些芳烃、脂肪烃和卤代烃中。

⑦ 具有优良的阻湿性，流动性好，易加工成型。

⑧ 电绝缘性能好，易带静电，表面涂覆和印刷应预先进行表面处理，使表面能由 $31 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 提高到 $40 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ ，才能有较好的黏附力。HDPE 的电阻率为 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

⑨ 易燃烧，且有烧滴现象，火焰中有蜡烛味，几乎无烟尘、无色。

⑩ 高密度聚乙烯长期使用温度在 80°C ，耐低温性能好，可在 -40°C 的低温而不脆裂，脆化温度为 -65°C 。熔点为 $126 \sim 136^\circ\text{C}$ 。

1.1.1.3 MDPE

中密度聚乙烯 (MDPE) 是在合成过程中用 α -烯共聚，控制密度而成。1970 年美国用浆液法制出，其合成工艺采用 LLDPE 的方法， α -烯常用丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等，其用量多少影响密度大小，一般 α -烯烴用量为 5% (质量分数) 左右。MDPE 分子主链中平均每 1000 个碳原子中引入 20 个甲基支链，或 13 个乙基支链，其性能变化由支链多少及长短不同而定。共聚可使其晶体中片晶的连接链增多。

MDPE 能长期保持耐环境应力开裂性能及强度，刚性、耐磨性、透气性介于 LDPE 和 HDPE 之间，表面硬度比 LDPE 高，拉伸强度较 HDPE 低。MDPE 的密度为 $0.926 \sim 0.953 \text{ g/cm}^3$ ，结晶度为 70%~80%，平均分子量为 20 万，拉伸强度 $8 \sim 24 \text{ MPa}$ ，断裂伸长率为 50%~600%，熔融温度为 $126 \sim 135^\circ\text{C}$ ，熔体流动速率为 $0.1 \sim 35 \text{ g/10min}$ ，热变形温度 (0.46 MPa) $49 \sim 74^\circ\text{C}$ 。

MDPE 可用挤出、注射、吹塑、滚塑、旋转、粉末成型等加工方法，生产工艺参数与 HDPE 和 LDPE 相似，常用于生产管材、薄膜、中空容器等。

传统的 MDPE 的薄膜成型性较差，纵横向强度不均匀，在薄膜生产中使用量不大。使用双峰技术生产的 MDPE，可大大提高其力学性能和成型加工性能。双峰 MDPE 是乙烯和 α -烯采用双峰技术生产的中密度线型 PE，在分子量分布范围内，会出现两个峰值，可使 PE 的分子量分布范围变宽，使 PE 既具有较高力学性能，又具有较好的成型加工性，可用于生产单层和多层 (共挤) 薄膜。

双峰 MDPE 具有较好的力学性能和刚性，其落锤冲击强度及拉伸强度都较高，它的柔软性又使其可以在寒冷的条件下使用。它具有良好的挤出特性和拉伸性能，在较高的吹胀比 (>2) 的条件下，也具有较好的膜泡稳定性和纵横向力学性能平衡。具有较高的封口强度和热黏性。不过，双峰 PE (包括低密度及中密度) 薄膜的雾度较高，透明性差。

1.1.1.4 LLDPE

线型低密度聚乙烯 (LLDPE)，是乙烯与 α -烯 (如 1-丁烯，1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等) 共聚而成的低密度聚乙烯。

LLDPE 的密度为 $0.920 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ ，与 LDPE 属于同一密度范围，二者区别在于分子结构。LDPE 带有长支链，LLDPE 的主链上带有很短的支链，因此 LLDPE 的分子链堆积较为密集，结晶度较高。在力学性能方面，LLDPE 拉伸强度比普通 LDPE 高 50%~70%，伸长率高 50% 以上，耐冲击强度、穿刺强度及耐低温冲击性能均比 LDPE 好，这些优点在薄膜的应用中尤为突出，用 LLDPE 制造薄膜可在达到同样强度的情况下减少薄膜厚度。在物理性能方面，在相同密度情况下，LLDPE 的熔点比 LDPE 高，使用温度范围宽，允许使用温度比 LDPE 高 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ ，抗环境应力开裂性、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。

LLDPE 可采用挤出、注射、吹塑、旋转成型等加工方法制造薄膜、管材、电线电缆包覆材

料和中空容器等。注射成型时，可选用熔体流动速率较高的 LLDPE，以缩短加工周期，又不降低制品性能。由于 LLDPE 熔点较高，模塑制品可在较高温度下脱模，既快又洁净，因此，LLDPE 注射速度可比 LDPE 快 10%左右。旋转成型时，气相法 LLDPE 细颗粒料可直接用于加工而不必磨细。加工温度范围比 LDPE 宽（290~340℃），熔体流动性好，可提高制品合格率。由于 LLDPE 的分子量分布窄，支链很短，其剪切黏度对剪切速率的敏感性小。当熔体被拉伸时，在所有的应变速率下 LLDPE 都具有较低的黏度，不像 LDPE 那样在拉伸时发生应变硬化现象。主要因为当形变速率增加时，LDPE 由于链缠结而使黏度有很大上升，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。

如果用己烯或辛烯代替丁烯与乙烯共聚，LLDPE 的耐冲击和耐撕裂性能将获得更大的改善，但其薄膜的透明度和光泽度都较差，原因在于较高的结晶度使薄膜表面变得较为粗糙。将 LLDPE 与少量 LDPE 共混可改进其透明度。LLDPE 的抗环境应力开裂性能较好，要比 LDPE 高几十倍，比 HDPE 还好，所以 LLDPE 运用于要求耐高抗环境应力开裂的盛洗涤剂或油性食品的容器。

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 LLDPE 用量的 65%~70%。注塑和旋转成型容器类制品也是 LLDPE 的重要应用领域，主要是利用其优异的抗环境应力开裂特性。

1. 1. 1. 5 不同 PE 的性能比较

LDPE、MDPE 和 HDPE 性能对比见表 1-4。

表 1-4 LDPE、MDPE 和 HDPE 性能对比

性能	低密度	中密度	高密度	
			MFR>1g/10min	MFR=0
密度/(g/cm ³)	0.910~0.925	0.926~0.940	0.941~0.965	0.945
平均分子量	约 3×10 ⁵	约 2×10 ⁵	约 1.25×10 ⁵	(1.25~2.5)×10 ⁶
折射率	1.51	1.52	1.54	—
透气速度(相对值)	1	1 1/3	1/3	—
断裂伸长率/%	90~800	50~600	15~100	—
邵尔硬度	41~50	50~60	60~70	55(洛氏)
冲击强度(悬臂梁,缺口)/(J/m)	>853.4	>853.4	80~1067	>1067
拉伸强度/MPa	6.9~15.9	8.3~24.1	21.4~37.9	37.2
拉伸弹性模量/MPa	117.2~241.3	172.3~379.2	413.7~1034	689.5
连续耐热温度/℃	82~100	104~121	121	—
热变形温度(0.46MPa)/℃	38~49	49~74	60~82	73
比热容/[J/(kg·K)]	2302.7	—	2302.7	—
结晶熔点/℃	108~126	126~135	126~136	135
脆化温度/℃	-80~-55	—	-140~-100	<-137
溶体流动速率/(g/10min)	0.2~30	0.1~4.0	0.1~4.0	0
线膨胀系数/K ⁻¹	(16~18)×10 ⁻⁵	(14~16)×10 ⁻⁵	(11~13)×10 ⁻⁵	7.2×10 ⁻⁵
热导率/[W/(m·K)]	0.35	—	0.46~0.52	—

续表

性能	低密度	中密度	高密度	
			MFR>1g/10min	MFR=0
耐电弧性/s	135~160	200~235	—	—
相对介电常数	2.25~2.35	2.25~2.35	2.30~2.35	2.34
			2.30~2.35	2.30
介电损耗角正切	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<3×10 ⁻⁴
			<5×10 ⁻⁴	<2×10 ⁻⁴
体积电阻率(RH50%,23℃)/Ω·cm	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶
介电强度/(kV/mm)短时	18.4~28.0	20~28	18~20	28.4
	16.8~28.0	20~28	17.6~24	27.2

1.1.2 PP

聚丙烯（polypropylene，PP），五大通用塑料之一，是一种性能优良的热塑性合成树脂，具有密度小、无毒、易加工、抗冲击、抗弯曲、电绝缘性好等优点，是通用树脂中耐热性最好的产品。可用注塑、挤出、中空吹塑、熔焊、热成型、机加工、电镀、发泡等成型加工方法制得不同制品。在汽车工业、家用电器、电子产品、包装材料、建材及家具等方面具有广泛的用途，发展前景广阔。2013 年全球 PP 产能增加 275 万吨；产量为 5574 万吨，同比增加 2.9%；截至 2013 年 12 月底，我国 PP 的总生产能力达到 1452.7 万吨/年，超过美国成为世界上最大的 PP 生产国家。

1.1.2.1 PP 的分类和应用

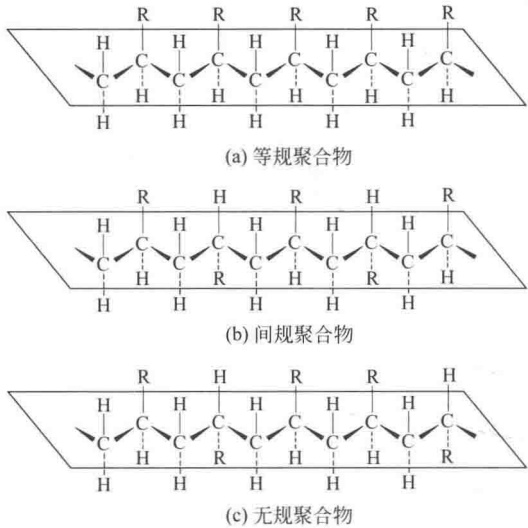


图 1-1 PP 的光学异构体

PP 有多种分类方法，通常分为均聚物和共聚物，均聚物又可分为等规 PP、无规 PP 和间规 PP 三类（见图 1-1），通常人们所说的 PP 树脂是指等规 PP，无规 PP 和间规 PP 消费量很低。共聚物又可分为无规共聚物和多相共聚物，无规共聚物是指含少量乙烯、丁烯的二元或三元无规共聚物；多相共聚物又称抗冲共聚物，是指在 PP 均聚或无规共聚物的连续相中存在分散相的聚合物材料。PP 具有优异的加工性能，可采用常规热塑性塑料加工方法进行成型加工，如挤出、注塑、热成型、发泡等。

1.1.2.2 PP 的结构

由于甲基的位阻效应，PP 碳链不是

呈锯齿形结构,而是呈螺旋形结构,三个结构单元为一周期,左旋右旋都有。甚至同一分子链上一段为右旋而另一段为左旋,左右的变化对结晶有影响,从而对其性能产生影响。

从 PP 的结构可以看出,每个结构单元有一个叔碳原子,叔碳原子容易受到氧的进攻,发生氧化断链反应,所以 PP 的耐老化性很差。若树脂中不加光、氧稳定剂,则难以作为材料使用。由于分子链甲基的引入,增大了分子链的僵硬性,故 PP 的熔融温度比 PE 高。PP 分子链是三重螺旋结构,链段表现出缩短现象,大分子链的柔顺性比 PE 差,耐寒性不如 PE,一般在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 即发生脆折现象。

PP 的晶体结构一般认为是球晶,结晶度和球晶大小对其性能影响较大,成型加工时可通过控制冷却速率、加入成核剂等方法进行控制。一般来说,球晶小则透明性、柔性好,但耐热性、刚性则差些。

PP 的分子量增大,熔体黏度、冲击强度增大,但屈服强度、刚度和软化点下降。原因在于高分子量的 PP 不如分子量较低的 PP 易于结晶。PP 分子量大小可用熔体流动速率表示,一般工业上用 PP 的熔体流动速率为 $0.1\sim 30\text{g}/\text{min}$ 。

1.1.2.3 PP 的主要性能

(1) 密度

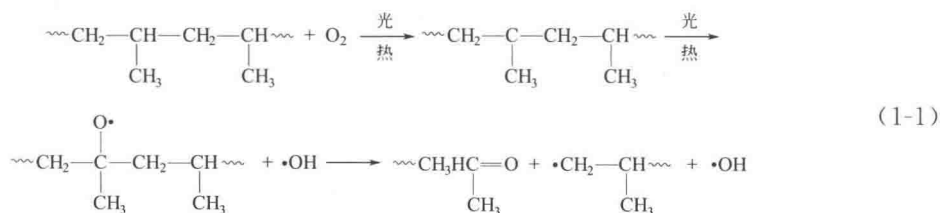
等规 PP 的典型密度为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$,是最轻的热塑性塑料之一,仅次于聚 4-甲基-1-戊烯 ($0.83\text{g}/\text{cm}^3$) 而居第二位。随着结晶度的变化 PE 的密度会有较大变化,而 PP 则不同,各种等规 PP 均聚物和共聚物之间的密度变化很小,无规共聚物的密度稍小于均聚物的密度。

(2) 力学性能

PP 的拉伸强度比 PE、PS 等塑料大,特别是当温度超过 80°C 时,PP 的拉伸强度随温度上升而下降较少,即使在 100°C ,仍保留常温下拉伸强度的一半。PP 的刚性与等规度、分子量、结晶度等有关,等规度大则刚性大,在同一等规度时,分子量低而结晶度高时刚性大。PP 的抗冲强度在室温时比较大,但低温抗冲性差,即具有低温脆性。其表面硬度不及 PS 和 ABS,但比 PE 高,且有优良的表面光泽,表面硬度随等规度的提高及分子量的降低而增加。PP 的独特性能之一是具有很好的耐弯曲疲劳性。由 PP 制成的活络铰链,能经受几十万次的折叠弯曲而不破坏。

(3) 化学性能

PP 能耐 80°C 以下的酸、碱、盐溶液及很多有机溶剂(发烟硫酸、硝酸除外),加热可溶于甲苯。在加工和使用过程中易受光、热、氧的作用,不加稳定剂的 PP 耐老化性很差。PP 产生热氧老化时会导致分子链发生降解,材料溶解度上升,力学性能下降,甚至发生粉化。此过程中首先生成氢过氧化物,然后分解成羰基,导致主链断裂,见式 (1-1):



$\bullet\text{OH}$ 自由基继续与叔氢原子反应,引起连锁反应。