

“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# 聚乙烯树脂 及其应用

■ 张师军 乔金樑 主编



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# 聚乙烯树脂 及其应用

■ 张师军 乔金樑 主编



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了聚乙烯树脂及其应用的相关知识,包括聚乙烯树脂的生产,聚乙烯树脂的结构、性能及其改性,聚乙烯树脂的加工方法,聚乙烯塑料制品及对原料树脂的要求,聚乙烯树脂生产和使用的安全与环保,聚乙烯树脂的最新技术发展及展望。

本书适合从事聚乙烯树脂科研、开发、生产的技术人员和管理人员使用,也可供大专院校相关专业师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚乙烯树脂及其应用/张师军,乔金樑主编. —北京:  
化学工业出版社, 2011. 8  
(合成树脂及应用丛书)  
ISBN 978-7-122-11298-9

I. 聚… II. ①张… ②乔… III. ①聚乙烯-生产  
②聚乙烯-应用 IV. TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 089613 号

---

责任编辑: 王苏平

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 尹琳琳

---

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 27 字数 522 千字 2011 年 11 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: 72.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2011—32 号

## Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月



聚乙烯 (PE) 是世界通用合成树脂中产量最大的品种, 在合成材料中占有举足轻重的地位。目前我国已经成为世界最大的聚乙烯进口国和第二大消费国。2008~2011 年间, 亚太地区的聚乙烯新项目主要位于中国、印度和韩国, 中国将继续成为其增长动力的源泉。中国正成为世界上最大的聚乙烯薄膜和包装袋出口国, 大量供应北美、西欧和日本等世界各地。

聚乙烯树脂需求的快速增长一是得益于世界经济的全球化和经济的稳定增长以及新的应用领域的开辟; 二是得益于聚乙烯技术上的突破和进展。本书正是立足于聚乙烯树脂相关的大量专业知识和现有技术背景, 同时又对聚乙烯树脂的生产、加工、应用等的新进展、新方向进行比较全面广泛而又专业细致的介绍和说明。书中涵盖了聚乙烯树脂和其加工的各方面问题, 包括聚乙烯树脂生产技术、结构性能、表征方法、加工方法、制品成型以及目前受到广泛关注的环保和安全问题。为帮助读者了解聚乙烯树脂生产、加工技术及应用领域的最新动态, 本书用相当一部分篇幅对聚乙烯树脂的新进展进行了介绍。本书既面向希望对聚乙烯树脂领域有所了解的读者, 又对从事聚乙烯研究和生产工作及需要进一步深入了解聚乙烯最新情况的专业人士有所助益。

书中第 1 章为概论; 第 2 章主要对聚乙烯树脂生产技术进行了详细介绍, 其中包括催化剂、聚合过程、生产设备等方面的内容; 在第 3 章中, 对聚乙烯树脂的表征方法、结构与性能的关系做了专业而详细的阐述; 第 4 章和第 5 章全面概括了聚乙烯树脂的加工成型方法以及对应所需原料树脂, 其中包括很多近年聚乙烯树脂加工技术的最新突破; 第 6 章涉及目前受到业内人士和政府部门广泛关注的树脂环保和安全问题; 第 7 章综合完整地介绍了聚乙烯树脂最新技术发展, 并对其进行了展望, 同时读者也可在每章中看到相关的技术最新进展。

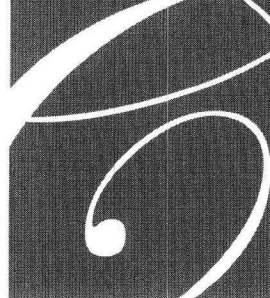
本书由中国石化北京化工研究院从事聚乙烯树脂相关研究的科研人员编写。由张师军、乔金樑主编, 共分 7 章。张师军、吕明福编写第 1 章; 周俊岭、王世波、于鲁强、张师军、吕明福

编写第2章；王良诗、唐毓婧、任敏巧、尹华编写第3章；张师军、吕明福、杨庆泉、尹华编写第4章、第5章；魏若奇、杨勇编写第6章；刘轶群编写第7章。附录一、二由尹华编写；附录三由吕明福、周俊岭、王世波编写；附录四由于鲁强编写。全书由吕明福、刘轶群、尹华、杨勇、徐萌、徐凯进行初校。本书的审稿工作由洪定一教授负责，参加审稿人员有吕立新、金茂筑、马因明、胡炳镛教授。

希望这本书能给读者带来帮助。由于作者水平有限及各章执笔人员不同，编写风格可能会有少许变化。书中难免有疏漏不当之处，欢迎广大读者提出批评并提出建议。

**张师军**

**2011年1月18日于北京**



## 第 1 章 概论 1

1.1 聚乙烯树脂的发展历史 .....	1
1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发 .....	1
1.1.2 高密度聚乙烯的开发 .....	2
1.1.3 共聚聚乙烯的开发 .....	3
1.2 聚乙烯树脂的特性 .....	4
1.2.1 聚乙烯树脂的物理力学性能 .....	5
1.2.2 聚乙烯树脂的电性能 .....	6
1.2.3 聚乙烯树脂的化学性能 .....	6
1.2.4 聚乙烯树脂的渗透性能 .....	7
1.2.5 聚乙烯树脂的热裂解及稳定作用 .....	7
1.3 聚乙烯树脂的分类及应用领域 .....	8
1.3.1 高密度聚乙烯 .....	8
1.3.2 低密度聚乙烯 .....	9
1.3.3 线型低密度聚乙烯 .....	10
1.3.4 茂金属线型低密度聚乙烯 .....	11
1.3.5 聚乙烯弹性体 .....	11
参考文献 .....	12

## 第 2 章 聚乙烯树脂的生产 14

2.1 引言 .....	14
2.2 单体与催化剂 .....	14
2.2.1 单体的种类 .....	14
2.2.2 乙烯聚合催化剂的种类及作用 .....	16
2.3 聚合反应、工艺与工程 .....	39
2.3.1 乙烯聚合反应原理 .....	39
2.3.2 聚乙烯生产工艺与工程 .....	42
2.4 助剂、造粒与包装 .....	58
2.4.1 聚乙烯树脂常用助剂 .....	58
2.4.2 聚乙烯树脂的造粒与包装 .....	72
2.5 聚乙烯生产设备与控制系统 .....	75
2.5.1 聚乙烯生产设备改进 .....	75
2.5.2 聚乙烯生产先进控制技术 .....	76



2.6 生产技术的新进展 .....	76
2.6.1 高密度聚乙烯生产技术进展 .....	77
2.6.2 低密度聚乙烯生产工艺进展 .....	77
2.6.3 线型低密度聚乙烯生产工艺进展 .....	78
2.6.4 茂金属线型低密度聚乙烯生产工艺进展 .....	79
2.6.5 POE 生产工艺进展 .....	80
参考文献 .....	80

### **第3章 聚乙烯树脂的结构、性能及其改性**————— **84**

3.1 引言 .....	84
3.2 聚乙烯树脂的结构与性能 .....	89
3.2.1 聚乙烯形态 .....	89
3.2.2 结晶 .....	96
3.2.3 聚乙烯性能 .....	102
3.3 聚乙烯树脂的微观结构表征 .....	136
3.3.1 聚乙烯分子链结构 .....	136
3.3.2 聚乙烯的凝聚态结构 .....	152
3.3.3 聚乙烯的熔体流变性能 .....	159
3.4 聚乙烯树脂的改性 .....	165
3.4.1 化学改性 .....	165
3.4.2 物理改性 .....	168
3.4.3 其他改性方法 .....	170
3.5 聚乙烯树脂的主要牌号 .....	171
参考文献 .....	171

### **第4章 聚乙烯树脂的加工方法**————— **176**

4.1 引言 .....	176
4.1.1 聚乙烯树脂在不同温度下的三态变化 .....	176
4.1.2 聚乙烯树脂的流变性能 .....	177
4.1.3 聚乙烯的热力学性质与聚集态结构 .....	179
4.1.4 聚乙烯在挤出系统中的结构变化 .....	181
4.2 注塑 .....	182
4.2.1 注塑设备 .....	182
4.2.2 注塑加工工艺 .....	183
4.2.3 聚乙烯的注塑工艺特点及模具 .....	185
4.3 挤出 .....	190
4.3.1 挤出成型的分类和特点 .....	191
4.3.2 聚乙烯管材的挤出成型 .....	192
4.3.3 聚乙烯波纹管的加工 .....	201

4.3.4	片/板材加工 .....	203
4.3.5	电线电缆挤出包覆成型 .....	205
4.4	纺丝 .....	206
4.4.1	长纤维的加工 .....	206
4.4.2	短纤维的加工 .....	210
4.4.3	纤维非织造布的加工 .....	211
4.4.4	超高分子量聚乙烯的凝胶纺丝工艺 .....	214
4.5	聚乙烯薄膜加工工艺 .....	216
4.5.1	挤出吹膜法 .....	216
4.5.2	聚乙烯流延膜 .....	222
4.6	中空成型 .....	225
4.6.1	挤出吹塑 .....	226
4.6.2	注射吹塑 .....	232
4.6.3	拉伸吹塑 .....	236
4.6.4	滚塑 .....	237
4.6.5	其他中空成型 .....	239
4.7	聚乙烯发泡成型 .....	240
4.7.1	发泡工艺简介 .....	240
4.7.2	泡沫塑料形成机理 .....	242
4.7.3	聚乙烯发泡用助剂 .....	243
4.7.4	交联聚乙烯发泡工艺 .....	247
4.7.5	聚乙烯泡沫塑料加工成型 .....	250
4.7.6	微孔发泡聚乙烯 .....	252
4.8	聚乙烯加工工艺的新进展 .....	254
4.8.1	概述 .....	254
4.8.2	聚乙烯用助剂的进展 .....	254
4.8.3	聚乙烯加工机械的进展 .....	257
4.8.4	计算机技术在聚乙烯加工中的应用 .....	263
	参考文献 .....	267

## 第5章 聚乙烯塑料制品及对原料树脂的要求—— 269

5.1	注塑制品 .....	269
5.1.1	聚乙烯注塑制品及其对原料树脂的要求 .....	270
5.1.2	聚乙烯注塑中的常见问题 .....	271
5.2	挤出制品 .....	272
5.2.1	聚乙烯管材制品及其对原料树脂的要求 .....	272
5.2.2	国内外聚乙烯管材专用料的生产、开发现状 .....	275
5.2.3	聚乙烯管材挤出成型工艺控制 .....	279
5.2.4	聚乙烯板材制品及其对原料树脂的要求 .....	283

5.2.5	聚乙烯电线/电缆及其对原料树脂的要求	283
5.3	聚乙烯纤维	286
5.3.1	熔纺法聚乙烯纤维	286
5.3.2	聚乙烯膜裂纤维与薄膜丝带	287
5.3.3	超高分子量聚乙烯纤维	287
5.4	薄膜制品	289
5.4.1	聚乙烯薄膜对原材料的要求	289
5.4.2	聚乙烯薄膜各种应用对原料的要求	293
5.5	中空成型制品	299
5.5.1	挤出吹塑制品	299
5.5.2	注射吹塑制品	300
5.5.3	拉伸吹塑制品	300
5.5.4	滚塑制品	300
5.6	发泡制品	301
5.6.1	发泡制品对原料树脂的要求	301
5.6.2	聚乙烯泡沫塑料的改性	302
5.6.3	发泡制品的应用	308
	参考文献	311

## 第6章 聚乙烯树脂生产和使用的安全与环保 313

6.1	聚乙烯树脂的毒性及使用安全	313
6.1.1	高压(低密度)聚乙烯	313
6.1.2	低压(高密度)聚乙烯	315
6.1.3	中压聚乙烯	315
6.1.4	其他类型聚乙烯	316
6.2	聚乙烯树脂安全数据信息	317
6.3	聚乙烯树脂生产和加工中的安全与防护	318
6.3.1	聚乙烯反应物料的安全特性及防护措施	318
6.3.2	低压聚乙烯的安全生产与防护	318
6.3.3	高压聚乙烯的安全生产与防护	320
6.4	聚乙烯树脂生产产生的污染及其处理	323
6.5	聚乙烯树脂及其复合材料的回收利用	324
6.5.1	聚烯烃材料的环境适应性	325
6.5.2	聚乙烯回收料的主要来源	325
6.5.3	回收利用前的准备工作	327
6.5.4	聚乙烯回收料的分选净化技术	330
6.5.5	聚乙烯回收料物理法循环利用技术	330
6.5.6	聚乙烯回收料化学法循环利用技术	333
6.5.7	能量再生技术	335

6.5.8 可环境降解的聚烯烃 .....	336
6.6 聚乙烯树脂的卫生环保检测认证及方法 .....	341
6.6.1 食品包装用聚乙烯材料 .....	342
6.6.2 管材用聚乙烯材料 .....	345
6.6.3 医用聚乙烯材料 .....	347
6.6.4 聚乙烯的 FDA 检测与认证 .....	348
6.6.5 RoHS 检测与认证 .....	350
6.6.6 PAHs 检测与认证 .....	352
参考文献 .....	353

## 第 7 章 聚乙烯树脂的最新技术发展及展望—— 355

7.1 概况 .....	355
7.2 基于单中心催化剂的聚乙烯树脂技术进展 .....	356
7.2.1 茂金属聚乙烯产品 .....	356
7.2.2 非茂金属聚乙烯产品 .....	360
7.3 聚乙烯生产工艺的新进展 .....	367
7.3.1 气相工艺 .....	367
7.3.2 淤浆工艺进展 .....	372
7.3.3 溶液工艺进展 .....	376
7.3.4 高压法低密度聚乙烯工艺的新进展 .....	378
7.4 聚乙烯树脂加工应用技术新进展及其展望 .....	379
7.4.1 微层共挤出加工技术 .....	379
7.4.2 微孔发泡加工技术 .....	381
7.4.3 基于拉伸流变的塑料加工装置 .....	382
参考文献 .....	384

## 附录—— 387

附录一 聚乙烯树脂主要牌号表（按生产工艺分） .....	387
附录二 中国聚乙烯树脂主要加工应用厂商与关键加工设备制造商 .....	396
附录三 聚乙烯树脂用添加剂、催化剂的生产商 .....	397
附录四 我国聚乙烯工业装置 .....	415

# 第1章 概 论

聚乙烯树脂 (PE) 是由乙烯加聚而成的高分子化合物, 在分子结构中仅含有 C、H 两种元素, 作为塑料的聚乙烯, 相对分子质量要达到 1 万以上。聚乙烯是通用合成树脂中产量最大的品种<sup>[1~4]</sup>, 其品种主要包括低密度聚乙烯 (LDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、分子量和支链可控的茂金属线型低密度聚乙烯 (m-LLDPE) 以及一些具有特殊性能的产品。

PE 也是通用合成树脂中应用最广泛的品种之一, 主要用来制造薄膜、电线电缆、纤维、管材、注塑制品和涂层等<sup>[5]</sup>。随着新应用领域的不断出现和对传统包装材料的逐步替代, 聚乙烯总需求量将继续增加, 预计未来 5 年的年增长率约为 5%。

## 1.1 聚乙烯树脂的发展历史<sup>[6~9]</sup>

### 1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发

早在 1898 年, 德国化学家 Hans von Pechmann 在加热重氮甲烷时意外得到了一种白色蜡状物, 他的同事 Eugen Bamberger 和 Friedrich Tschirner 将这种含有长—CH<sub>2</sub>—链的物质命名为聚亚甲基, 虽然严格来说聚亚甲基与线型聚乙烯在结构上有所区别: 聚亚甲基中所含碳原子数没有规定, 而聚乙烯中碳原子数必然是偶数, 但人们还是将 Pechmann 看做是聚乙烯合成的第一人。

1933 年, 英国帝国化学工业公司 (ICI) 超高压反应研究小组在 2000atm、170℃ 条件下, 进行乙烯和苯乙醛反应时, 在反应器壁上发现少量的白色蜡状物, 这就是聚乙烯。荷兰阿姆斯特丹大学的 Michels 教授发明了 3000atm 的压缩机, 使上述高压聚合技术得以在工业上实现。1934 年 Faweett 和 Gibson 首次对该技术作了报道, 1937 年发表了聚乙烯生产的专利, 尔后 ICI 公司研究了使用微量氧作引发剂以制备高压聚乙烯的方法, 并

对其产品用途也着手进行研究。该种聚乙烯通常是在 1500~3000atm、150~300℃ 的高温高压条件下，乙烯经游离基引发聚合生成的，所以用这种方法生产的聚乙烯通常叫做高压聚乙烯，但现在这种聚乙烯也能在较低压力条件下合成，所以高压聚乙烯的叫法已不够确切，下面采用低密度聚乙烯的叫法，简称 LDPE。1937 年，ICI 公司连续生产高压聚乙烯的中试装置开始运转，并对采用高压聚乙烯制造的 1 英里 (1.6093km) 长的海底电缆的绝缘性能进行了试验，证明高压聚乙烯符合电能损耗较低的要求。于是 ICI 公司于 1939 年完成了百吨规模 LDPE 的工业生产装置，并将其用做电缆和雷达的绝缘材料。

在第二次世界大战期间的 1941 年，根据同盟国间专利共同协定，ICI 公司将作为重要军需物资的 LDPE 的制造技术和应用技术交给了美国。美国首先引进 ICI 技术的是杜邦公司 (Du Pont)，美国联合碳化物公司 (UCC) 也随之通过技术转让形式引进了 ICI 公司的 LDPE 技术，并均于 1943 年开始投产。

第二次世界大战结束后的 1952 年，反托拉斯法的实施取消了 ICI、Du Pont 和 UCC 的 3 家公司对 LDPE 产品的垄断权。美国的 Eastmen、National Distillers、Dow Chem 公司，意大利的 Montecatini 公司，法国的 Ethylene Plastique 公司，荷兰的 DSM 和日本的住友公司等先后组织起聚乙烯的生产。

### 1.1.2 高密度聚乙烯的开发

与低密度聚乙烯比较，高密度聚乙烯诞生的历史较短。在发展高压法聚乙烯的同时，世界各国对能否采用较低压力制备聚乙烯的问题给以较大关注。从 1950 年起，探讨低压聚合方法的工作便分别由联邦德国、美国的 3 家公司研究小组开始进行深入研究。

1951 年，美国飞利浦 (Phillips) 公司的 Robert Bank 和 John Hogan 研究小组，在以制备合成汽油为目的的研究过程中，采用氧化铬作为催化剂制备出高密度的高分子量乙烯聚合物，并证明这种在低压低温聚合工艺下制得的 HDPE，与原 LDPE 的工艺相比，其工艺特点是在较温和的温度和压力 (3.4MPa) 下，在热的烃溶剂中用载体氧化铬催化剂使乙烯聚合的，该种聚乙烯的特点是具有较高的密度和线型结构。飞利浦公司于 1954 年将其研究成功的报告公之于世，进而在 1957 年投入工业生产。在同一年代，美国美孚公司 (Standard Oil) 采用载体氧化钼催化剂用类似工艺在较温和的温度和压力下使乙烯聚合成 HDPE，但其研究仅仅停留在小试验阶段。

德国化学家 Karl Ziegler 早年曾对有机金属化合物与烯烃、二烯烃之间的反应进行过长时间的基础研究。第二次世界大战后，他在联邦德国仍继续进行这一工作。他偶然发现来自不锈钢反应器的痕量镍与三乙基铝化合形成

的催化剂，可以使乙烯二聚成丁烯，从而研究不同过渡金属形成类似或更有效催化剂对乙烯聚合的可能性。1953年，Ziegler发现用锆钛络合催化剂可以使乙烯在低温、低压条件下（一般为60~80℃、1MPa）聚合而获得聚乙烯。新的聚乙烯熔点比采用传统方法制备的聚乙烯要高出30℃，并且刚性和强度都有所提高。因为新制备的聚乙烯具有高密度的特点，故而被命名为高密度聚乙烯（HDPE），Ziegler并因此而获得了诺贝尔奖。

Ziegler在1953年获得HDPE的专利。与先前的LDPE相比，HDPE具有较高的硬度、强度和软化温度，再加上采用低温、低压工艺操作，危险性较小，引起工业界的广泛重视。意大利的Montecatini公司率先进行工业化生产，此后在1955年联邦德国的Hoechst公司、法国的Rhone-Poulenc S. A.公司也开始工业化生产，美国则在1957年后实现了工业化生产。

### 1.1.3 共聚聚乙烯的开发

由于HDPE比LDPE的结晶度高很多，采用原有模塑LDPE的设备处理HDPE时，当制品冷却固化时会产生更多收缩，并由于冷却不均匀或外廓不规则导致收缩不均匀使制品翘曲，对大件制品翘曲尤其显著；易于环境应力开裂是早期HDPE的另一大缺点。因此人们开始研究解决上述问题的方案。

在20世纪50年代后期，工业上就开始采用乙烯和少量第二单体共聚制备HDPE来阻滞HDPE结晶速率，以降低制品在冷却时的收缩率。少量 $\alpha$ -烯烃共聚单体的加入能够大幅度地提高HDPE树脂的韧性，并改善树脂耐环境应力开裂的能力，使其能够适应不同的外部环境，并可与多种化学品直接接触，这就大大拓展了HDPE的产品范围，如家用和工业用容器、注塑器皿和部件、薄膜和片材、管材、电线电缆等，使HDPE真正成为聚乙烯的主要品种。由于HDPE主要是在低压下催化聚合而成的，故而又称为低压聚乙烯。

随着 $\alpha$ -烯烃的含量增加，可以制备出含有较多短支链的线型聚乙烯，这些由于共聚单体的添加而形成的短支链会阻碍PE的结晶，并使聚乙烯产品的密度降低到通用LDPE密度的范围。在乙烯聚合工业中，常用的 $\alpha$ -烯烃主要有1-丁烯、1-己烯和1-辛烯这三种。共聚单体中乙烯基团的碳原子结合到主链中，其余碳原子作为侧基形成短支链，与传统自由基引发的具有支化结构的LDPE不同，这种用催化聚合制得的是具有线型结构的低密度聚乙烯，因而命名为LLDPE。LLDPE的出现，表明在低压下也可制备低密度聚乙烯，又称LP-LDPE。而传统在高压下制得的低密度聚乙烯称为HP-LDPE，用以避免两种低密度聚乙烯在命名上的混淆。与HP-LDPE相比，LLDPE具有更好的力学性能，采用其制备的薄膜具有更高的撕裂强度，和

HDPE 薄膜相比,LLDPE 薄膜具有更好的透明性。

再进一步提高共聚单体含量,就会使其密度低于或远低于低密度聚乙烯的范围,因而命名为很低密度聚乙烯(VLDPE)和超低密度聚乙烯(ULDPE)。这些材料的特点是更加柔韧且弹性更好,可单独应用或作为抗冲或透明剂加入到其他材料中。

采用 Ziegler 催化剂制备的 LLDPE 存在支链分布不均匀的状况,这主要是  $\alpha$ -烯烃和乙烯的反应速率的不同所引起的。因此,结合到聚合物中的量与进料中的化学组成是不同的。由于在催化表面上活性位的差别,使某些分子比其他分子具有高得多的共聚单体含量,一般来说,共聚单体更趋于结合到低分子上,所以 Ziegler 型 LLDPE 常是低支化度的高分子量聚乙烯和高支化度的低分子量聚乙烯的掺混物,性能并不尽如人意。人们为此开发出了单活性中心的催化剂,其中包括茂金属催化剂和后过渡金属单活性位络合催化剂,采用该类催化剂可以制备出具有很窄的分子量分布及很窄的组分分布的聚乙烯。茂金属并不是一种新化合物,早在 1950 年就合成出第一个茂金属化合物——二茂铁,然而当时并未对茂金属的催化特性进行深入研究。直到 1980 年,德国汉堡大学 Kaminsky 教授发现三甲基铝的部分水解产物三甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂,可使茂金属催化烯烃聚合的活性大大提高,之后均相烯烃聚合催化剂的研究和开发得到了迅猛发展,并由 Exxon 公司于 1991 年 6 月率先实现工业化,采用 Exxpol(高压离子聚合工艺)的工艺技术开发了 40 多种不同等级的聚乙烯产品投放到电线电缆和医用市场。

和在低压下用催化聚合工艺使乙烯与  $\alpha$ -烯烃进行共聚不同,Du Pont 公司在 20 世纪 60 年代提出了乙烯与极性共聚单体聚合生成共聚聚乙烯的路线。这种共聚改性只能在高压聚合装置中进行,因为极性共聚单体会毒害 Ziegler 催化剂,使其丧失乙烯聚合的能力。典型的极性共聚单体主要包括乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等,共聚物的性能取决于相态和极性共聚单体间的相互作用,由于 HP-LDPE 本质上是高度支化的,使共聚单体效应趋于复杂化,一般来说,当共聚单体的含量高于 5% 时,才有较显著的效果。

## 1.2 聚乙烯树脂的特性<sup>[10~15]</sup>

聚乙烯树脂是一类由多种工艺方法生产的、具有多种结构和特性的大宗系列品种,是以乙烯为主要组分的热塑性树脂。按照生产工艺和树脂的密度,习惯上将聚乙烯树脂主要分为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线型低密度聚乙烯三大类。不同品种聚乙烯树脂的性能也有所不同,有时甚至会差别较大。



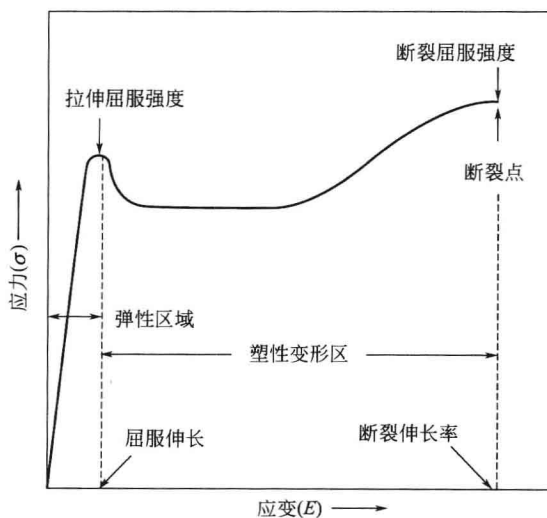
## 1.2.1 聚乙烯树脂的物理力学性能

表 1-1 中给出了典型的 LDPE、HDPE 和 LLDPE 的物理力学性能，从中可以看出，不同种类聚乙烯树脂的性能差别较大。就总体而言，LLDPE 的性能介于 LDPE 和 HDPE 之间。

■表 1-1 几种聚乙烯树脂种类的力学性能对比

项 目	LDPE	HDPE	LLDPE
拉伸强度/MPa	6.9~13.8	20.7~27.5	24.1~31
断裂伸长率/%	300~600	600~700	100~1000
邵氏硬度	41~45	44~48	60~70
最高使用温度/°C	80~95	90~105	110~130
耐环境应力开裂 (ESCR)	好	高	差到好

拉伸性能是用来表征聚合物的常用物理力学性能，从拉伸试验可以得到拉伸屈服强度、拉伸断裂强度、断裂伸长率和拉伸屈服模量等一系列参数。聚乙烯树脂属于半结晶性聚合物，其典型的应力-应变曲线如图 1-1 所示。



■图 1-1 聚乙烯树脂的典型应力-应变曲线

从图 1-1 可以看出，在低应力下聚乙烯树脂的形变是弹性的，随着形变增大，应力也随之增大直至屈服点。当形变继续增大时，体系会出现黏弹性形变，此时应力也逐渐衰减，当达到一限定值后就基本保持恒定，试样形变部分出现细颈，随着细颈形成过程，整个测量段的截面积逐渐缩小，直到缩成几乎均匀的截面。进一步拉伸时，应力会又逐渐提高直至试样破坏，此时的应力及伸长率又称为拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率。按照测试标准规