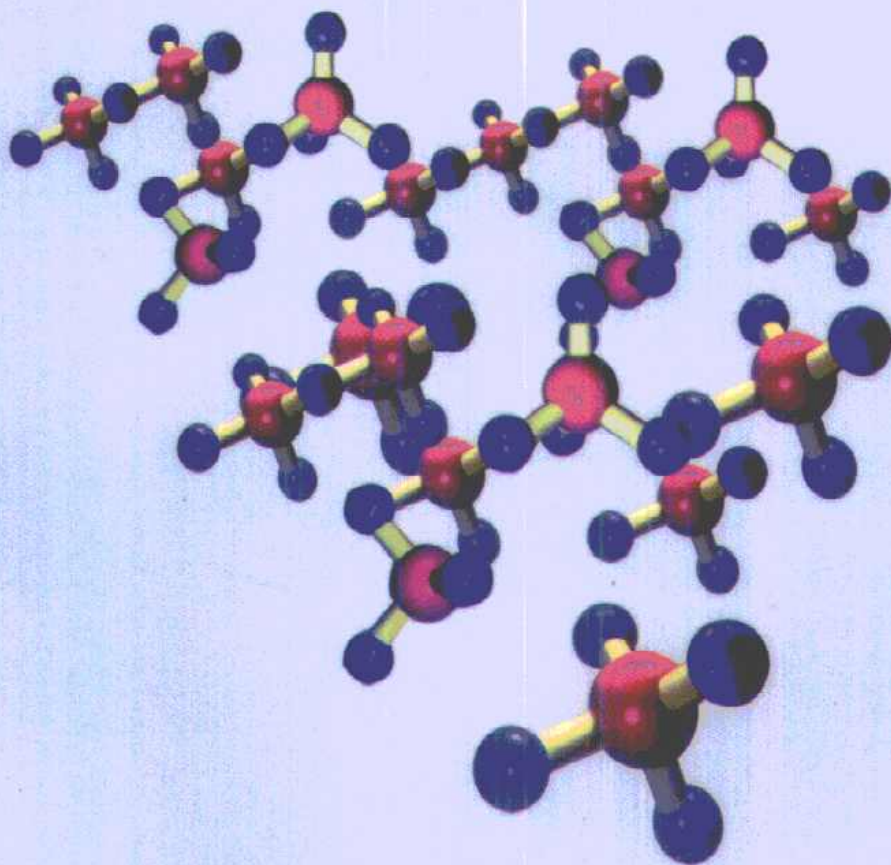


· 高等学校专业教材 ·

聚合物材料

高分子材料与工程专业系列教材

凌 绳 王秀芬 吴友平 编著



TR324-43

L66

001

高等学校专业教材
高分子材料与工程专业系列教材

聚 合 物 材 料

凌绳 王秀芬 吴友平 编著



A0927908

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物材料/凌绳, 王秀芬, 吴友平编著. —北京:
中国轻工业出版社, 2000.6
高等学校专业材料
ISBN 7-5019-2627-1

I. 聚... II. ①凌... ②王... ③吴... III. 高
聚物-工程材料-高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 20183 号

责任编辑: 王 淳 责任终审: 劳国强 封面设计: 崔 云
版式设计: 丁 夕 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 三河市宏达印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 18

字 数: 410 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2627-1/TQ·189 定价: 35.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

材料是人类生活和生产的基础，它与能源、信息并列为现代科学的三大支柱。一个国家材料的品种和产量是直接衡量其科学技术、经济发展水平和人民生活水平的重要标志之一。

当今世界正处于材料革命的进程之中。新材料的出现直接影响国家的工业发展和经济繁荣。令人瞩目的高科技成就如宇宙飞船、超大规模集成电路、隐形飞机、通讯光缆等都是新材料发展的产物。

高分子材料相对于传统材料如水泥、玻璃、陶瓷和钢铁而言是后起的材料，但其发展速度及应用的广泛性却大大超过了传统材料。可以说高分子材料已不再是传统材料的代用品，已成为工业、农业、国防和科技等领域的重要材料。高分子材料无所不在，广泛渗透于人类生活的各个方面，在人们生活中发挥着巨大的作用。前不久美国宇航局在费城召开的会议中指出，新材料的主要内容包括聚合物、复合材料、磁性材料、半导体材料、光学纤维和陶瓷。这些材料中，除半导体材料外，均涉及高分子材料，可见高分子材料在当代及未来国际竞争中占有相当重要的地位。

人们使用高分子材料已有很长的历史，自然界的天然产物，如木材、皮革、橡胶、棉、麻、丝、淀粉以及硅酸盐等都是高分子材料。天然橡胶是人们最早发现的天然高分子材料之一，硝化纤维素是首先工业化的改性天然高分子材料，完全人工合成的高分子材料则首先是从酚醛树脂开始。自此，合成并工业化生产的高分子材料种类迅速扩大，各种通用高分子材料相继问世。随着科学技术的进步和经济的发展，高强度、高韧性、耐高温、耐极端条件等高性能的高分子材料发展十分迅速，为电子、宇航工业等提供了必需的新材料。目前，高分子材料正向功能化、智能化、精细化方向发展，使其由结构材料向具有光、电、声、磁、生物医学、仿生、催化、物质分离及能量转换等效应的功能材料方向扩展，如分离材料、导电材料、智能材料、贮能材料、换能材料、纳米材料、光导材料、生物活性材料、电子信息材料等的发展都表明了这种发展趋势。与此同时，在高分子材料的生产加工中也引进了很多先进技术，如等离子体技术、激光技术、辐射技术等。而结构与性能关系的研究也由宏观进入微观（分子水平）；从定性进入半定量或定量；由静态进入动态，正逐步实现在分子设计水平上合成并制备达到所期望功能的新材料。

高分子材料科学的迅速发展，使其与其它许多学科相互交叉渗透，交叉渗透的结果又大大加快了高分子材料的发展。例如：在与化学工程的交叉渗透中，使用膜分离技术可制取用传统方法无法得到的超纯物质；在与现代物理的交叉渗透中，高分子材料的结构、成分分析又依赖于现代物理的许多研究方法和仪器设备的改进，而采用现代物理技术对高分子材料进行特殊加工将会解决许多传统技术难以解决的课题。高分子光导体、高分子液晶的发现也极大地丰富了物理学的理论，如美国科学家 De Gennes 也正是由于他在液晶及其它高分子物理领域的突出贡献而获得了 1991 年的诺贝尔物理学奖；在与生物工程、医学的交叉渗透中，高分子材料亦是最有希望解决与活体之间的生物相容性、组织相容性以及免疫反应的有效材料。并且缓释材料也为药物科学开辟了新的天地。而仿生材料的出现使合成高分子与生物高分子之间的界限变得更为模糊；在与微电子工程的交叉渗透中，高分子抗蚀剂是制造超大规模

模集成电路的关键材料。总之，高分子学科将在新技术革命中更广泛地与相关学科相互交叉融合，推动社会生产力的快速发展。

高分子材料的分类方法有多种。例如，按来源可分为天然高分子材料和合成高分子材料；按大分子主链结构可分为碳链高分子材料、杂链高分子材料、无机高分子材料及元素有机高分子材料等；根据性能和用途，可分为橡胶、塑料、纤维、粘合剂、涂料、功能高分子材料、生物高分子材料等。后者最为常用，本书主要采用这一分类方法编写，同时将天然高分子材料和无机高分子材料单独设章，力图全面地介绍各种高分子材料。

材料科学的发展对人才培养不断提出新的要求，要求从事高分子领域工作的人员必须从过去的窄专业向宽专业的方向转变。社会的发展使得高分子学科，不仅需要培养懂得塑料、橡胶、纤维或涂料等知识和技能的专门人材，更需要熟悉高分子材料各个领域、甚至高分子材料科学发展前沿的高水平人材。

本书为高分子材料与工程专业系列教材之一，可作为高等院校高分子材料与加工等相关专业的本科生的教科书和研究生的参考书，对从事高分子材料生产、加工、应用及研究的工程技术人员也有重要的参考价值。

全书共分九章，第1章、第2章、第4章和第9章由凌绳编写；第3章和第5章由吴友平编写；第6章、第7章和第8章由王秀芬编写。

全书由金关泰主审，由凌绳统稿。

由于编者水平及时间所限，书中不足或不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

作者 2000年3月

第1章 通用塑料

1.1 概 述

1.1.1 塑料的类型与特性

塑料是以合成树脂为主要成分，在一定条件（温度、压力等）下可塑成一定形状并在常温下保持其形状的材料。这些材料经过成型加工，可制成具有特定形状又具有实用价值的塑料制品。

作为高分子材料主要品种之一的塑料，目前常用的就有 50 多种，世界上总共有 300 多种。对塑料有各种不同的分类方法，最常用的有以下三种：

①按塑料组分的数目，可分为单一组分塑料和多组分塑料。单一组分塑料基本上为合成树脂，仅含有少量的助剂，如染料、润滑剂等，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯塑料等。多组分塑料除含有合成树脂外，还含有较多的助剂，如增塑剂、稳定剂、填料、改性剂等，如聚氯乙烯、酚醛塑料等；

②按塑料受热后形态性能表现，可分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料可在特定的温度范围内反复加热软化、冷却固化，因此加工成型方便，有利于塑料制品的再生。这类塑料的力学性能较好，但刚性和耐热性较差。热塑性塑料占塑料总产量的 70% 以上，大吨位的品种有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等。热固性塑料是在特定温度下将单体或预聚体加热使之流动，并交联生成不熔不溶的塑料制品。交联聚合物受热后只能分解，不能再回复到可塑状态。这类塑料具有耐热性高、在负荷下不易变形的特点。热固性塑料的主要品种有酚醛塑料、氨基塑料、不饱和聚酯等；

③按塑料的使用范围与用途，可分为通用塑料和工程塑料。通用塑料的产量大、价格较低、性能一般，主要用作非结构材料，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。工程塑料具有更高的力学性能，能经受较宽的温度变化范围和较苛刻的环境条件，可以用于工程中作为力学构件。工程塑料是 20 世纪 50 年代后发展的新的塑料品种，最初，它们大多数是为了某一特定用途而开发的，因此产量小、价格贵。主要品种有聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯等。由于工程塑料的综合性能优异，其使用价值远远超过通用塑料，发展速度也非常快。20 世纪 60 年代，随着宇航事业发展的需要，又研究生产了耐热性高，能长期在 150℃ 以上使用的工程塑料品种，通常又称为特种工程塑料，如聚酰亚胺、聚砜、聚苯硫醚等。随着科学技术的迅速发展，对高分子材料性能的要求越来越高，工程塑料的应用领域不断开拓，产量逐年增大，工程塑料与通用塑料之间的界限变得模糊，难以截然分开。某些通用塑料，如聚丙烯等，经改性后也可作为结构材料使用。又如 20 世纪 80 年代开发的超高相对分子质量聚乙烯，相对分子质量在 100 万~300 万，也是用于工程上的高分子材料。

本章主要介绍产量大、应用广泛的通用型热塑性塑料和热固性塑料。工程塑料的各品种将在第 2 章叙述。

塑料是一类重要的高分子材料，而且塑料材料品种繁多，性能差别较大。与其它材料相比，这些材料具有共同的特性，主要表现在：

①质轻。塑料的相对密度一般为 0.9~2.3，各种泡沫塑料的相对密度在 0.01~0.05 之间。在要求减轻自重的用途中，塑料材料有着特殊的重要意义；

②电气绝缘性好。塑料的介电常数常常在 2 左右，体积电阻率高达 $10^{16} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ ，介电损耗低到 10^{-4} ，而且耐电弧性优良，可以与陶瓷、橡胶或其它绝缘材料媲美，可作为电气绝缘材料和电容器介质材料；

③力学强度范围宽。塑料材料有宽广的力学强度范围：从柔顺到坚韧、从刚到脆。不同的塑料材料的拉伸强度差别很大，可从 (10~50) MPa，甚至更高。塑料的比强度接近或超过传统的金属材料的比强度。因此，塑料具有广泛的应用领域；

④优良的防腐蚀性。一般塑料都有较好的化学稳定性，对酸、碱、盐溶液、蒸汽、水和有机溶剂具有不同的稳定性，超过了许多金属及其合金材料。因此，塑料广泛地用作防腐材料；

⑤隔热性能好。塑料的导热系数极小，比金属小上百倍甚至上千倍，是热的不良导体或绝热体，泡沫塑料的导热系数与静止的空气相当。因而，塑料常被用作绝热保温材料；

⑥成型加工性能好。合成树脂具有一些特有的加工性能，如良好的可模塑性、可挤压性、可延性和可纺性等，可用多种多样加工技术制成所需制品，可缩短制造工序，提高生产效率。例如，用塑料做的机器零件，在多数情况下不须经过铸造、车削、铣、刨等工序，可一次成型。

塑料还具有减震、消音等特性，许多塑料还具有透光性。塑料这些优良、多样的性能，使它们在工农业生产、日常生活、国防以及科技领域获得相当广泛的应用。

然而，塑料也有许多缺点，例如耐热性较低，力学强度不如金属，导热性较差，膨胀系数大，容易变形，大多数品种易燃，制品在使用过程中易产生蠕变、冷流和疲劳等现象。这些正是当前研究塑料改性的方向和重点。

1.1.2 塑料的组成及其作用

大多数塑料品种是一个多组分体系，它由塑料的基体材料——树脂和塑料辅助材料——添加剂两部分组成。

1.1.2.1 合成树脂

合成树脂是塑料的主要成分，含量一般为 40%~100%。合成树脂的作用是：

①决定塑料的基本特性。例如，结晶性或无定形，热塑性或热固性，耐热性、透光性等。因此，通常用合成树脂的名称对塑料命名。例如，由聚氯乙烯树脂获得的是聚氯乙烯塑料；

②粘结作用，将各种辅助材料粘结在一起。

1.1.2.2 添加剂

添加剂也称助剂，在树脂中加入添加剂的目的是：改善成型性能和制品的使用性能，延长使用寿命和降低成本。

由于塑料的种类繁多，用途广泛，添加剂的种类也日益增多，目前已有十几大类、上百个品种。按其作用分类，塑料的添加剂主要有：稳定剂、增塑剂、润滑剂、增强填充剂、着色剂、改性剂、交联剂、阻燃剂等。

1. 稳定剂

塑料在光、热、氧、射线和细菌等因素作用下，会发生降解、变色，物理力学性能随之逐渐变坏，最后丧失使用价值，这就是塑料的老化现象。抑制或减缓这种破坏作用的物质称为稳定剂。按其发挥的作用，稳定剂可分为三大类：抗氧剂、热稳定剂和光稳定剂。

(1) 抗氧剂 它的作用是消除老化反应中生成的过氧化自由基，从而终止氧化的链锁反应，以防止塑料的氧化降解。易发生氧化降解的塑料有聚烯烃、聚苯乙烯、聚甲醛、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）等。常用的抗氧剂有酚类、胺类、硫化物和亚磷酸酯。

(2) 热稳定剂 主要用于聚氯乙烯及其共聚物。聚氯乙烯在热加工过程中，在达到熔融状态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链锁反应。热稳定剂的作用是中和分解出来的 HCl，防止大分子链进一步发生断链。常用的热稳定剂有金属盐类或皂类、有机锡类、环氧化油和酯类、螯合剂。

(3) 光稳定剂 到达地面的紫外线光波长，一般为 $290 \sim 400\mu\text{m}$ ，它具有 $(313.5 \sim 418) \text{ kJ/mol}$ 的能量，足以使大分子链断裂，发生光降解。可抑制光老化过程的物质称为紫外线吸收剂，又称光稳定剂。按其作用原理，光稳定剂可分为四种，即紫外线吸收剂、光屏蔽剂、猝灭剂和自由基捕捉剂。

2. 增塑剂

凡是添加到聚合物中能使聚合物塑性增加的物质都称为增塑剂。一些玻璃化温度较高的合成树脂，为了制取室温下软质的制品，改善加工流动性能，需要添加一定量的增塑剂。增塑剂通常是具有极性或部分极性的高沸点、难挥发的、与聚合物有良好混溶性的液体或低熔点固体。增塑剂分布在大分子链之间，降低分子间作用力，使聚合物粘度降低，柔韧性增加。增塑剂可分为主增塑剂和副增塑剂两大类。主增塑剂的特点是与树脂的相容性好，塑化效率高，挥发性低，渗透性小。常用的主增塑剂有邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类。副增塑剂又称为辅助增塑剂，与聚合物的相容性稍差，主要是与主增塑剂并用，以降低成本。副增塑剂有脂肪族二元酸酯类等耐寒型和环酯型增塑剂。增塑剂主要用于聚氯乙烯、ABS 以及醋酸乙烯树脂为原料的塑料制品中。

3. 润滑剂

润滑剂是为了改善塑料在成型加工时的流动性和脱模性，从而提高制品性能的一种添加剂。

润滑剂按作用机能，可分为内润滑剂和外润滑剂两类。内润滑剂与树脂的相容性良好，它能够减少树脂分子链间的内聚力，降低熔体粘度，从而有助于聚合物流动并降低内摩擦所导致的温升。外润滑剂与树脂的相容性很小，它易从聚合物熔体内部析出到受热的加工机械表面，形成润滑分子层，从而降低树脂与加工设备之间的摩擦，有利于聚合物熔体的流动和脱模。

大多数的润滑剂既具有外润滑性质，又具有内润滑性质，而有些润滑剂仅具有单一的性质。内润滑性质的润滑剂有硬脂酸、硬脂酸单甘油酯等，外润滑性质的润滑剂有石蜡、低相对分子质量聚乙烯等。

4. 填充剂和增强剂

在塑料中加入填充剂可改善塑料的成型加工性能，提高制品的技术特性，如增加模量和硬度、降低蠕变等，并且降低成本和收缩率。工业上常用的填充剂有碳酸钙、滑石粉等无机填料和木粉等有机填料。

在塑料中加入增强剂能够显著提高制品的力学性能。目前大部分增强剂是高强度纤维性物质，如玻璃纤维、石棉纤维和碳纤维等。

增强剂与填充剂并没有严格的界限，有些填充剂，如云母、高纵横比的滑石粉也能起增强作用，而增强剂又可看成是一种填料。

增强剂和填充剂的增强效果取决于它们和聚合物界面分子间相互作用的状况。采用偶联剂处理可增强它们与聚合物之间的作用力，形成牢固的化学键，更好地发挥其增强效果。

5. 改性剂

改性剂一般为聚合物，它们的加入可以提高塑料的加工性能、耐冲击性能及耐热性，这对聚氯乙烯塑料尤其重要。常用的加工改性剂为丙烯酸酯类共聚物（ACR）。在聚氯乙烯树脂中加入 ACR，可加快共混物的熔融速度，使之塑化均匀，并提高熔体强度，使加工性能得到改善。在聚氯乙烯树脂中加入冲击改性剂，可改善硬质聚氯乙烯制品的冲击强度。除聚氯乙烯外，其它一些材料，如聚丙烯也可用冲击改性剂提高其冲击韧性。用于聚氯乙烯的冲击改性剂有氯化聚乙烯（CPE）、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）、ABS 等。

6. 固化剂

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固化。在固化过程中加入的对固化起催化作用或本身参加固化反应的物质称为固化剂。例如酚醛压塑粉中所用的六次甲基四胺和不饱和聚酯固化过程中加入的过氧化二苯甲酰。

除上述各种组分外，根据塑料制品的性能和用途，还需要加入其它添加剂，如着色剂、发泡剂、阻燃剂、抗静电剂、交联剂、防霉剂等。

1.1.3 塑料的成型加工方法

随着塑料产品的逐年增加、品种日益增多、应用不断扩大，塑料加工工业也获得迅速的发展。为了获得不同规格和性能要求的塑料制品，需要采用不同的成型方法。

在塑料制品的生产中，大部分聚合物必须和其它物料混合，即进行塑料原料的配制。塑料配制可采用不同的工艺过程：

- ①混合。主要指固体状粉料的混合；
- ②捏合。主要指固体状粉料（或纤维状料）和液体物料的浸渍和混合；
- ③塑炼。主要指塑性物料与液体状或固体状物料的混合。

塑料制品的生产系统主要是由成型、机械加工、修饰和装配四个过程组成（如图 1-1 所示）。成型是将各种形态的塑料（粉料、粒料、溶液或分散体）制成所需形状的制品或半成品；机械加工是在成型后的制件上进行车、铣、钻孔等过程，用来完成成型过程中不能完成或完成得不够准确的一些工作；修饰的目的是美化塑料制品的表面或外观；装配是将各个已经完成的部件连接或配套使其成为完整制品的过程。

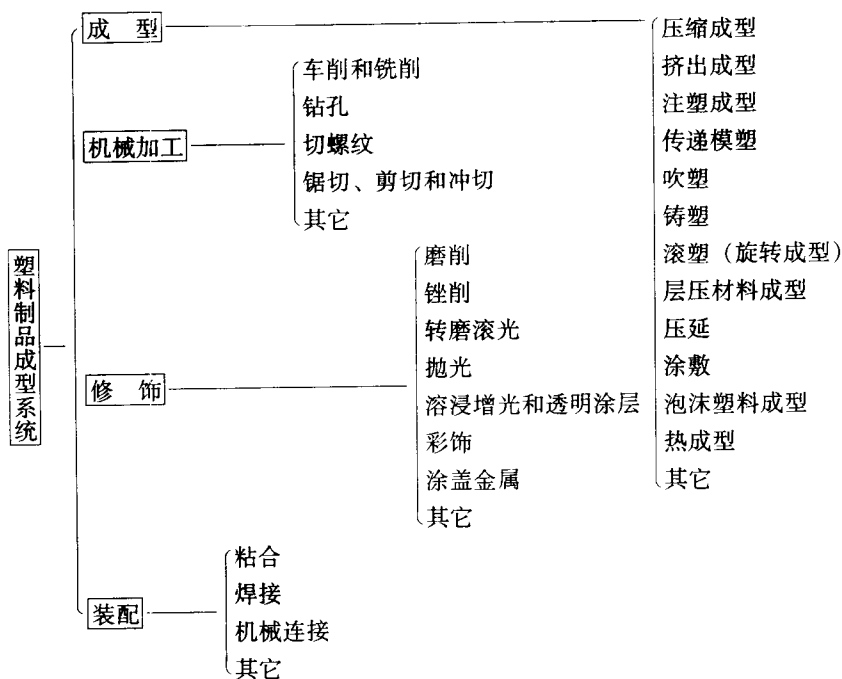


图 1-1 塑料制品生产系统的组成

成型是一切塑料制品或型材生产的必经过程，图 1-1 中其它三个过程统称为加工，通常根据制品的要求来取舍。

由于热塑性塑料与热固性塑料受热后的表现不同，其成型方法也有所不同。塑料的成型方法中，挤出成型、注塑成型、压延、吹塑及模压五种十分重要，它们所加工的制品重量占全部塑料制品的 80% 以上。前四种方法是热塑性塑料的主要成型方法，热固性塑料则主要采用模压、铸塑和传递模塑的方法。各种成型过程的原理及工艺可参看《聚合物加工工程》一书。

1.2 聚 乙 烯

1.2.1 概 述

聚乙烯简称为 PE(Polyethylene)，是由乙烯聚合而成的聚合物，分子式为 $\{ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \}_n$ 。作为塑料使用时，其平均相对分子质量要在 1 万以上。根据聚合条件不同，实际平均相对分子质量可从 1 万至几百万不等。生成 PE 的乙烯单体大部分通过石油裂解而得到。

聚乙烯是树脂中分子结构最简单的一种，它原料来源丰富，价格较低，具有优异的电绝缘性和化学稳定性，易于成型加工，并且品种较多，可满足不同的性能要求，因而它从问世以来发展迅速，是目前产量最大的树脂品种，用途极为广泛。

最早出现的高压法合成的低密度聚乙烯 (LDPE) 是英国帝国化学公司 ICI (Imperial Chemical 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浦 (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的，聚乙烯类产品的构成如图 1-2 所示。

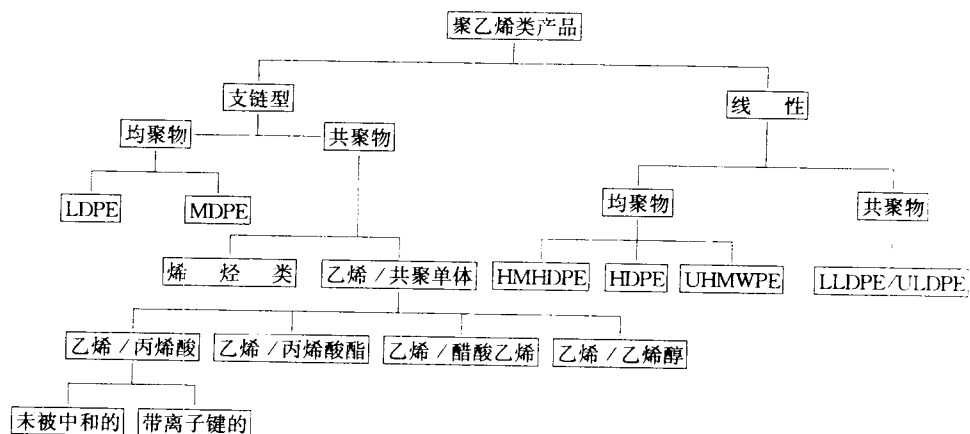


图 1-2 聚乙烯类树脂的构成

1.2.2 支链型聚乙烯

支链型聚乙烯（Branched polyethylene）是一类非线性具有部分结晶的热塑性的乙烯均聚物或共聚物。支链的存在限制了聚合物的结晶能力，从而生成聚合物的结晶度和密度较低，因此支链型乙烯均聚物称为低密度聚乙烯，简称为 LDPE（Low density polyethylene）。通过加入各种极性单体如乙酸乙烯（VA）、丙烯酸甲酯（MA），可得到支链型乙烯共聚物，这些共聚单体的加入可进一步降低聚合物的结晶度，改善柔顺性和冲击强度。

1.2.2.1 低密度聚乙烯

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。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。LDPE 综合了许多优良的性能，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 通常可采用管式和釜式反应器两种生产工艺制备，聚合时压力为（150～350）MPa，聚合温度在 150～260℃ 之间，并加入适量的引发剂。

与其它工艺过程得到的线性 PE 不同，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 LDPE 具有透明、柔顺、易于挤出等特定性能。通过控制平均相对分子质量（MW）、结晶度和相对分子质量分布（MWD），可以使 LDPE 树脂获得多种应用。

聚合物的平均相对分子质量是用组成聚合物的所有分子链的平均尺寸来表达的，为方便起见，在塑料工业中采用熔体流动速率（MFR）作为平均相对分子质量的量度，MFR 的单位为 g/10min，MFR 的值与平均相对分子质量的大小成反比。在 LDPE 中，MFR 影响树脂的流动性能和最终产品的变形等性能，降低 MFR（即提高 MW）使大多数的强度性能提高，但同时降低了易流动性和在生产中使产品变薄（或变细）的能力。

LDPE 的结晶度与树脂中短支链的含量有关, 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。

相对分子质量分布 (MWD) 即多分散性被定义为重均相对分子质量与数均相对分子质量之比值。在塑料工业中, MWD 在 3~5 之间称为窄分布, 6~12 之间为中等, 大于 13 即为宽分布。MWD 主要影响与流动有关的性质。当两种树脂平均相对分子质量相同时, 具有较宽分布的树脂表现出更好的加工流动性。MWD 也影响 LDPE 的使用性能, 但是这种影响通常由于平均相对分子质量的变化而变得不显著。

各种牌号的 LDPE 均可满足大多数热塑性塑料的加工技术的要求, 如吹塑薄膜、挤膜、挤出涂敷、电线与电缆的包覆、注塑和中空成型等。

LDPE 树脂及其与 PE “家族” 中其它成员形成的共混物或共挤复合制品, 在包装、建筑、农业、工业以及日常生活中都具有重要地位。单层或复合的 LDPE 薄膜的产量约为 LDPE 总消耗量的 55%。LDPE 具有良好的光学性能、强度、柔顺性、封合性、无毒、无味以及化学惰性, 可用于包装休闲食品、纺织品及耐用消费品, 也可用作非包装薄膜领域, 例如一次性纸巾、农用薄膜及可收缩膜等。

挤出涂敷是 LDPE 的另一个重要应用市场, LDPE 的结构特点使它在 PE 类中是十分适合挤出涂敷的品种之一。涂敷后的包装材料适合于封合, 并且具有优良的可拉伸性, 良好的覆盖性和对湿气和气味的有效阻隔。LDPE 涂层可与多种基材复合, 如纸、板材、织物和其它聚合材料, 可用于牛奶盒无菌包装、食品包装、磁带和纸产品的涂敷。

LDPE 在中空吹塑和注塑制品中应用很广, 这是由 LDPE 的柔顺性和加工特性所决定的, 模塑制品可用作可挤压的医用和日常用的瓶子。此外, LDPE 的优良的电性能和耐磨性和可交联的能力, 使它最初便成为电线和电缆涂敷的材料。

目前 LDPE 均聚物在经济上的吸引力正在减弱, 这和近年来以下三种主要产品的开发有关:

①高密度聚乙烯可以减小薄膜和中空制品的厚度, 当要求注塑制品的刚性高于透明性时, 也常用 HDPE 代替 LDPE;

②在同等密度下用线性低密度聚乙烯制得的薄膜比 LDPE 膜有更高的强度, 这样可以在不降低制品强度的前提下, 通过减小薄膜厚度来降低成本;

③新的聚乙烯产品问世增加了使用者对原料选择的机会。

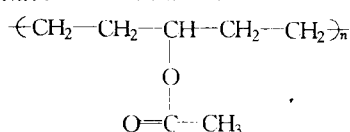
在这种情况下, 生产商就开始用 LDPE 的生产装置生产乙烯的共聚物, 这些共聚物具有特有性能, 并不会因为 LLDPE 等新品种的出现而受影响。

1.2.2.2 乙烯共聚物

支链型的乙烯共聚物包括乙烯-乙酸乙烯共聚物 (EVA)、乙烯-丙烯酸类共聚物以及乙烯-乙烯醇共聚物和离子型聚合物。

1. 乙烯-乙酸乙烯共聚物

EVA 树脂是由乙烯和乙酸乙烯酯 (VA) 在引发剂存在下经高压本体聚合的方法, 由自由基聚合而得到的热塑性共聚树脂。EVA 树脂的分子结构为



与 PE 相比, 由于在 EVA 树脂中引入了乙酸乙烯单体, 使 EVA 具有不同于 PE 的性能。EVA 的性能与 VA 的含量有关, VA 越少, EVA 的性能越接近 LDPE, VA 越多, 则越接近橡胶。EVA 中的 VA 含量可由 5%~50% 之间变化。

当相对分子质量一定时 (MFR 为恒值), VA 含量降低时 EVA 的刚性、耐磨性、电绝缘性较好; 随着 VA 含量的增加, EVA 的密度增加, 但是与 LDPE 不同的是密度增加并没有提高 EVA 的结晶度, 反而使它的结晶度及与其相关的一些性能降低, 从而使 EVA 变得更透明, 在低温下更柔软, 耐应力开裂性能及冲击强度均提高。另一方面, VA 含量的提高却使材料的软化温度、封合温度和阻隔性能降低, 当 VA 含量超过 50% 时, EVA 变为完全无定形的透明材料。

极性 VA 侧链的存在增加了 EVA 分子间的作用力, 从而提高了 EVA 的粘结强度和与各种基材的粘结性, 同时也提高了 EVA 在溶剂中的溶解度, 使它的耐化学药品性变差。

由于 VA 链中不含有对氧化敏感的碳碳双键, 所以 EVA 具有良好的抗老化性能和耐候性。

EVA 的性能还与它的平均相对分子质量有关, 当平均相对分子质量增加时, 熔体粘度、热封合强度、韧性、柔软性、耐应力开裂性和热粘合强度均提高。EVA 的 MFR 通常低至 0.3g/10min 而高达 1000g/10min。

由于 EVA 的粘度较低, 热稳定性稍差, 它的成型加工温度比 LDPE 低 20~30℃, 可用挤塑、注塑和中空成型的方法进行加工。由于 EVA 的粘结性能优异, 也可用作挤出涂敷。

EVA 的主要应用是包装材料、电线、电缆绝缘层、粘合剂、涂层, 也可作为着色料的载体树脂。

60% 的 EVA 树脂用于生产包装膜, VA 含量为 5% 或低于 5% 的 EVA 树脂, 可用于制造具有中等韧性和较好透明性的薄膜。它的低温韧性特别适合于制作冰袋和冷冻室内的肉类和家禽的拉伸包装。当薄膜要求较好的韧性即具有较高的冲击强度、低温性能时可选用 VA 含量为 6%~12% 的 EVA 树脂。而 VA 含量在 15%~18% 时所制得的 EVA 薄膜, 可在共挤复合膜中作热合层, 也可与均聚聚乙烯进行共混。这类 EVA 树脂也可用作聚酯、赛璐玢和聚丙烯薄膜的挤出贴面, 作为食品的包装和医用薄膜等。

EVA 的第二大应用市场是热熔粘合剂, 地毯背衬和蜡基涂层 (用量占 EVA 总量的 20%), 所用 EVA 树脂中的 VA 含量为 18%~30%。

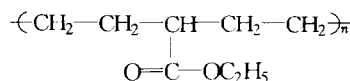
电线电缆及用作着色混合料的组分是 EVA 的第三大市场, 它的用量约为 6%。作为电线电缆的绝缘层, EVA 比 LDPE 更易交联, 而且交联所消耗的能量较少。由于 EVA 更易于浸润颜料, 通常用它作为色母料的基材树脂。这一优点也使 EVA 适合于制作矿物填充的混合料。

模塑和挤出的 EVA 产品有注塑鞋和衬里、抗震防护用品等, 中空成型的可伸缩软管、中空容器以及挤塑的输水管、微灌管及其它软管等。

由于 EVA 树脂具有良好的发泡性能, 其自身又具有优异的回弹性耐老化性、耐龟裂性能, 因而广泛用在鞋底、鞋垫用发泡片及各种包装用发泡物品, 建筑和管线保温, 体育用品等。

2. 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物

乙烯和丙烯酸乙酯 (EA) 用高压法通过自由基共聚可得到无规共聚物 EEA 树脂。它的分子结构为



共聚物中 EA 的含量一般为 15% ~ 30% (重量), EA 的存在使该共聚物具有高温稳定而低温柔软的特点, 它是聚烯烃族中具有最好的韧性和柔顺的树脂之一。

随着 EA 含量的增加, 共聚物的柔软性和回弹性进一步提高, 高 EA 含量时 EEA 具有很高的极性, 从而增加了其表面对油墨的吸附性和与其它材料的粘结性, EA 含量的增加使它的使用温度上限略有降低, 透明性变差。

与其它聚烯烃类材料例如 LDPE 相比, EEA 具有优良的耐应力开裂性、耐冲击性和弯曲疲劳特性, 并具有较高的摩擦因数, 较好的低温性能, 较大的填料包容性和较低的熔点。

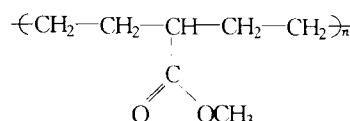
EEA 通常以未改性粒状树脂出售, 也可作为专用的高填充混合料的基础树脂例如阻燃混合料和用于电线涂敷的半导体材料, 也常与烯烃类或工程类聚合物如聚酰胺、聚酯共混, 从而综合了二者的最佳性能。

EEA 具有较高的热稳定性, 它的热分解物不腐蚀设备, 因此它比 EVA 更易于加工。

EEA 的主要用途是热熔胶、低温密封材料、软管、层压片、多层膜、注塑/挤出制件和电线电缆料等。与其它聚合物共混改进低温柔性抗冲击性及耐环境应力开裂性。

3. 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物

乙烯与丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚物 (EMA) 的分子结构为



这类共聚物的最大特点是很高的热稳定性。

共聚物中丙烯酸甲酯的含量一般为 18% ~ 24%, 与 LDPE 相比, MA 的加入使共聚物的维卡软化点降低到大约 60℃, 弯曲模量降低, 耐环境应力开裂性能 (ESCR) 明显改善, 介电性能提高。这种共聚物也具有良好的耐大多数化学药品的性能, 但不适合在有机溶剂和硝酸中长期浸泡。

EMA 很容易用标准的 LDPE 吹膜生产线制成薄膜, EMA 薄膜具有特别高的落镖冲击强度 (Dart drop impact strength), 易于通过普通的热封合设备或通过射频 (RF) 方法进行热封合, 也可通过共挤贴合和铸膜、注塑和中空成型的方法加工成各种产品。

EMA 为无毒材料, 可用作热封合, 可接触食品表面的薄膜。

EMA 制成的薄膜表面雾度较高, 而且像乳胶那样柔软, 适合于一次性手套和医用设备。

EMA 树脂当前常用于薄膜的共挤出, 在基材上形成热封合层, 也可以作为连接层改善与聚烯烃、离子型聚合物、聚酯、聚碳酸酯、EVA、聚偏二氯乙烯和拉伸聚丙烯等的粘合作用。

用 EMA 制成的软管和型材具有优异的耐应力开裂性和低温冲击性能, 发泡片材可用于肉类或食品的包装。

EMA 被用来与 LDPE、聚丙烯、聚酯、尼龙和聚碳酸酯共混以改进这些材料的冲击强度和韧性, 提高热封合效果, 促进粘合作用, 降低刚性和增大表面摩擦因数。

4. 乙烯-丙烯酸类共聚物

乙烯与丙烯酸 (AA) [或甲基丙烯酸 (MAA)] 共聚生成含有羧酸基团的共聚物 EAA 或 EMAA, 羧酸基团沿着分子的主链和侧链分布。随着羧酸基团含量的增加, 降低了聚合

合，热封合的强度高。

离子聚合体的主要应用领域有三个方面。

①包装领域：主要是食品包装，可以通过共挤、挤出涂敷、层合等。由于这类聚合物特别耐油类和腐蚀性产品，它可确保在很宽的封合温度范围内封口。离子聚合体与铝能很好的粘合，并且耐弯曲开裂和穿刺，可用于冷冻食品、休闲食品和药物的包装，厚膜可作为电子产品的包装。

②运动器具：如用于高尔夫球和木制保龄球杆的涂层，可提高耐久性。

③汽车工业：玻纤增强的离子聚合体合金，可用于气阀和其它外装饰，未增强的离子聚合体由于它具有优良的冲击韧性和可印刷性，可制成防震垫和防震板。作为室外装饰，离子聚合体的制件具有耐紫外线、透明、可着色、低温韧性和可与其它材料粘合等综合性能。

此外，由于离子聚合体具有弯曲韧性、耐久性，可用来制造运动鞋，如滑雪靴、冰鞋等，也可制成发泡板材、层合材料等。

6. 乙烯-乙烯醇共聚物

在所有现有的聚合物中，聚乙烯醇（PVOH）对各种气体的透过性最低，它是极好的阻隔材料，但是PVOH是水溶性的，而且加工很困难。乙烯-乙烯醇的共聚物 EVOH（Ethylene-Vinylalcohol copolymer）既保留了PVOH的高阻隔性，又大大改善了PVOH的耐湿性和可加工性。

EVOH 共聚物是高度结晶的材料，它的性能与共聚单体的相对组成密切相关，常用的 EVOH 中的乙烯含量在 29%~48% 之间（EVOH 产品也常常根据其乙烯的含量来分级）。一般讲，随着乙烯含量的增加，阻气性降低，阻水性改善，加工更容易。乙烯含量的变化对 EVOH 氧气透过率影响很大，在低湿度下，乙烯含量越低阻隔性越好；高湿度下，乙烯含量 40% 时阻隔性最好。共聚物的结晶形态对阻隔性也有很大影响，当乙烯含量低于 42% 时，EVOH 结晶为单斜晶系，其晶体较小，排列紧密，与 PVOH 类似。这时的 EVOH 对气体的阻隔性很好，热成型的温度也比 PE 高。当乙烯含量在 42%~80% 之间时，EVOH 结晶为六方晶系，晶体比较大，也比较疏松，气体渗透率比较高，但热成型温度相对较低。EVOH 组成变化对性能及结晶结构的影响见图 1-3。

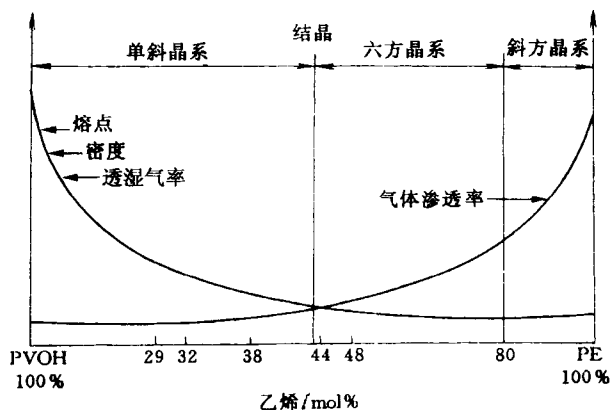


图 1-3 EVOH 组成变化对性能的影响

EVOH 的气体阻隔性十分优越，不仅能阻隔氧，还能够有效地阻隔空气和被包装物所散发的特殊气味（如食品的香味、杀虫剂或垃圾的异味等），它的阻气性比尼龙大约 100 倍，

比聚丙烯和聚乙烯约大 10000 倍, 是聚偏二氯乙烯 (PVDC) 的 10 倍, 因此, 含有 EVOH 阻隔层的塑料容器可代替许多包装食品用的玻璃和金属容器和用于非食品包装。

除了卓越的气体阻隔性, EVOH 还有优良的耐有机溶剂性, 可用来包装油类食品、食用油、矿物油、农用化学品和有机溶剂等。

由于 EVOH 的光泽度很高、浊度很低, 光学性能优良, 而且容易印刷, 不需进行表面预处理, 在包装领域有很大优势。

EVOH 具有高的力学强度、弹性、表面硬度、耐磨性和耐候性, 而且具有良好的抗静电性, 可作为电子产品的包装。

EVOH 树脂在所有高阻隔树脂产品中热稳定性最好, 因此 EVOH 中加工的废料和含有 EVOH 的阻隔层的复合膜或容器均可回收利用; 目前可回收的材料中可含 20% 以上的 EVOH, 这对废料回收和环境保护也是很有意义的。

由于 EVOH 是亲水性的, 所以其气体阻隔性受湿度影响。如果将 EVOH 薄膜进行双向拉伸, 则湿敏度将大大降低。图 1-4 为各种牌号 EVOH 的气体阻隔性与相对湿度的关系。

EVOH 粒料可直接用来共挤制复合薄膜或片材。它的加工性能与 PE 类似。由于 EVOH 是湿敏性的, 所以在复合薄膜结构设计时, 一般将 EVOH 层放在中间, 而常常采用 PE 或 PP 这样具有高度湿气阻隔性的材料作为复合薄膜的外层, 以便更有效地发挥 EVOH 的作用。但是, EVOH 与大多数聚合物的粘结性很差, 需加入粘结树脂层。与 EVOH 复合的主树脂层可以是线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、拉伸聚丙烯 (OPP)、EVA、离子聚合体、丙烯酸酯聚合物、尼龙、聚苯乙烯、聚碳酸酯等, 其中 EVOH 和尼龙可直接共挤出而不需要加入粘合层, VA 含量较高 (12%~18%) 的 EVA 也不用粘合层。

可采用通常的加工设备加工 EVOH 树脂, 也可采用二次加工 (如热成型或真空成型、印刷), 或采用喷涂、蘸涂或辊压涂敷技术制成阻隔性优良容器。

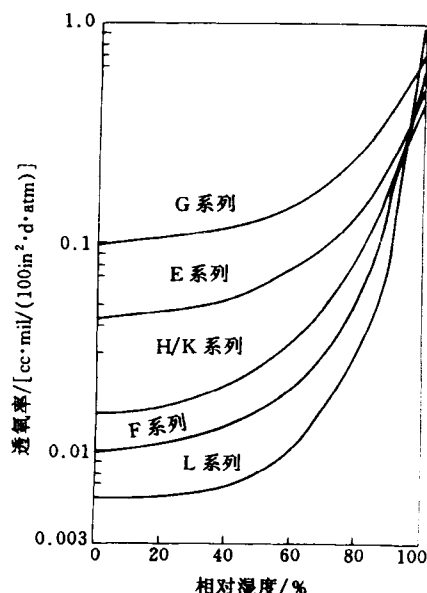


图 1-4 EVOH 的阻气性

(取自 Sketch EVAL Co. of America)

不同系列 EVOH 的 MFR 和乙烯含量不同

1cc = 1mL 1mil = 25.4 μ m 1in² = 6.451cm²

1d = 24h 1atm = 1.013 $\times 10^5$ Pa

1cc·mil/(100in²·d·atm)

≈ 0.394 mL· μ m/(cm²·d·MPa)

1.2.3 线性聚乙烯

1.2.3.1 概述

线性聚乙烯包括很低密度聚乙烯 (VLDPE)、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高分子量高密度聚乙烯 (HMWHDPE) 和超高相对分子质量聚乙烯 (UHMWPE)。这类聚乙烯的聚合过程是在远低于生产支链型 PE 的压力条件下进行的。大多数线性聚乙烯为共聚物, 所用共聚单体为 α -烯烃, 如丁烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯以及辛烯-1。通过改变共聚单体的含量, 可以得到不同密度和不同结晶度的线性聚乙烯。各种类型线性聚乙烯的性能取决于