

塑料橡胶配方技术手册

徐定宇 张 英 张文芝 编著

SULIAO XIANGJIAO
PEIFANG JISHU
SHOUCE



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

塑料橡胶配方技术手册

徐定宇 张 英 张文芝 编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料橡胶配方技术手册/徐定宇, 张英, 张文芝编著.
—北京: 化学工业出版社, 2002.4
ISBN 7-5025-3727-9

I. 塑… II. ①徐…②张…③张… III. ①塑料
制品-配方-技术手册 ②橡胶制品-配方-技术手册
IV. ①TQ320-62 ②TQ330.6-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 013465 号

塑料橡胶配方技术手册

徐定宇 张英 张文芝 编著

责任编辑: 张文虎 侯鑫荣

责任校对: 陈静

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 27¼ 字数 685 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3727-9/TQ·1503

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书根据塑料制品、橡胶制品配方设计、研制所需要的技术，参阅了多种参考文献编写而成。它是塑料制品、橡胶制品配方设计、研制方法的综合性技术书。内容由四章组成。

第一章塑料配方技术，介绍合成树脂、塑料助剂及添加剂、无机纳米材料、聚合物/无机纳米复合材料的制备、性能及应用。

第二章橡胶配方技术，介绍天然橡胶、合成橡胶、橡胶助剂及添加剂的性能及应用。

橡胶制品、塑料制品配方的设计基础，介绍设计的目的、原则、特点和步骤，配方设计的方法、配方组成及表示方法，影响橡胶制品、塑料制品性能的因素。

第三章为塑料制品具体配方例；第四章为橡胶制品具体配方例。介绍从国内外几十种配方手册和配方集中精选出来的塑料制品、橡胶制品配方，仅供在设计研制配方时参考选用。

本书出现的分子量为相对分子质量。

各章的主要参考文献列于每一章后，供读者必要时查阅。

在编写本技术手册时得到了北京化工大学图书馆、化学工业出版社读者服务部的大力支持，他们为手册的编写提供了大量的国内外参考资料，在此表示衷心感谢；此外，我们也向书中所引用各种参考文献的编著者表示诚挚谢意。

参加本书编写工作的还有黄丽、王伟、胡铁林、梁秀芬、黄志强、朱磊、朱建秋、许璞、张宝生、张颖、周天祥、王辉、黄铁成、刘玉山、刘宝泉、李亚明等；负责本书编写资料收集整理工作的有杨德春、刘振华、孙杰、杜彭、李振兴、陈奇、张安、张文康、罗永贞、孟凡茹、施杰、魏爱民、黎晓春、王永和刘冰等。

由于我们的编撰水平和实践经验有限，书中不妥之处在所难免，恳求广大读者以及同行专家批评指正。

编 者

2001年10月于北京

EA47269

内 容 提 要

本手册是塑料制品和橡胶制品配方设计及研制方法综合性的技术书。内容丰富，实用性强。有 2000 多个配方供您使用。

全书由 4 章组成。第一二章塑料制品和橡胶制品配方技术，介绍各种合成树脂、塑料助剂及添加剂、无机纳米材料、聚合物/无机纳米复合材料的置备、性能及应用，介绍塑料制品、橡胶制品的配方的设计基础、设计目的、原则、特点及步骤；配方设计的方法、组成、影响塑料制品及橡胶制品性能的因素。第三四章主要介绍国内外精选配方实例，供设计制品时选用。

本书主要供从事塑料制品和橡胶制品研究、设计、生产部门的技术人员使用；也可供有关大专院校师生参考。

目 录

第一章 塑料配方技术	1	四、天然橡胶的用途	112
第一节 合成树脂	1	第二节 合成橡胶	112
一、聚烯烃	1	一、丁苯橡胶	113
二、聚苯乙烯及其共聚物	10	二、顺丁橡胶	114
三、聚氯乙烯	14	三、乙丙橡胶	114
四、聚酰胺树脂	20	四、丁腈橡胶	116
五、丙烯酸树脂	24	五、丁基橡胶	117
六、线性聚酯、聚醚	25	六、氯丁橡胶	118
七、氟塑料	29	七、氟橡胶	119
八、酚醛树脂	34	八、硅橡胶	120
九、氨基树脂	35	九、聚氨酯橡胶	120
十、不饱和聚酯树脂	37	十、丙烯酸酯橡胶	121
十一、聚氨酯树脂	38	十一、聚硫橡胶	122
十二、环氧树脂	41	十二、氯化聚乙烯橡胶	122
十三、有机硅树脂	42	十三、氯醇橡胶	123
十四、其他工程塑料	43	十四、氯磺化聚乙烯橡胶	123
第二节 塑料助剂及添加剂	48	十五、粉末橡胶	124
一、增塑剂	48	十六、液体橡胶	124
二、热稳定剂	59	十七、热塑性弹性体	124
三、光稳定剂	64	十八、硫化胶胶粉	126
四、抗氧剂	70	十九、再生胶	126
五、抗冲击剂和加工改性剂	74	二十、胶乳	126
六、填充剂和增强剂	76	第三节 橡胶助剂和添加剂	128
七、偶联剂	85	一、硫化体系助剂	129
八、阻燃剂	96	二、防老体系助剂	151
九、抗静电剂	97	三、补强、填充体系助剂	157
十、其他助剂	100	四、操作系统助剂	162
第三节 聚合物/无机纳米复合材料	100	五、其他助剂	176
一、概述	100	第四节 橡胶、塑料配方设计基础	193
二、无机纳米材料的制备及处理方法	104	一、橡胶、塑料配方设计的目的	193
三、聚合物/无机纳米复合材料的制		二、橡胶、塑料配方设计的原则、特	
备、性能及应用	106	点和步骤	194
参考文献	109	三、橡胶、塑料配方设计的方法	194
第二章 橡胶配方技术	111	四、橡胶、塑料配方的组成及表示	
第一节 天然橡胶	111	方法	198
一、天然橡胶的种类	111	五、影响橡胶、塑料配方的性能因素	199
二、天然橡胶的性能	111	参考文献	201
三、天然橡胶的加工	112	第三章 塑料制品配方	203

第一节 塑料薄膜	203	四、鞋绉	297
一、农业用薄膜	203	第九节 其他塑料制品	297
二、包装用塑料膜	207	一、塑料容器	298
三、民用薄膜	207	二、民用塑料制品	300
四、工业用膜	211	参考文献	302
五、其他薄膜	211	第四章 橡胶制品配方	303
第二节 塑料管材	213	第一节 基础配方	303
一、聚氯乙烯硬管	213	一、橡胶基础配方	303
二、聚氯乙烯软管	217	二、硫磺和促进剂基础配方	307
三、聚氯乙烯管件、阀门	220	三、补强填充剂基础配方	308
四、特殊聚氯乙烯管	220	第二节 工农业用车轮胎	309
五、其他塑料管	223	一、运输汽车轮胎	310
第三节 泡沫塑料制品	226	二、农用车轮胎	324
一、聚氨酯泡沫塑料	227	三、工程车轮胎	326
二、聚乙烯泡沫塑料	240	四、实心轮胎	327
三、聚氯乙烯泡沫塑料	243	第三节 其他用车轮胎	327
四、聚苯乙烯泡沫塑料	245	一、轿车轮胎	327
五、聚丙烯泡沫塑料	246	二、摩托车轮胎	329
六、其他泡沫塑料	247	三、自行车轮胎	331
第四节 异型材、板材和丝带类制品	248	四、手推车轮胎	333
一、异型材	249	五、翻修轮胎	335
二、板材	253	六、硫化专用工具胶	340
三、丝带类制品	259	第四节 胶带、胶管和胶布	342
第五节 塑料革制品	263	一、输送带	342
一、人造革	263	二、传动带	352
二、地板革(地板砖)	269	三、橡胶管	359
三、壁纸	273	四、胶布制品	365
第六节 电线、电缆料	275	第五节 工业橡胶制品	370
一、绝缘级电线、电缆材料	276	一、橡胶密封制品	370
二、电缆料	278	二、橡胶减震制品	378
三、电缆护套(层)料	281	三、橡胶板与卷材	384
四、抗静电材料	283	四、橡胶衬里	389
五、半导体材料	284	五、胶辊与胶毯	392
第七节 树脂的阻燃材料	284	六、纺织用橡胶制品	395
一、PE 阻燃材料	286	七、其他橡胶工业制品	397
二、PP 阻燃材料	287	第六节 橡胶鞋	399
三、PVC 阻燃材料	288	一、布面胶鞋	400
四、PS 阻燃材料	289	二、皮鞋橡胶底	402
五、聚酯阻燃材料	290	三、胶面胶鞋	404
六、其他阻燃材料	291	四、橡塑鞋	406
第八节 鞋用塑料	291	五、拖鞋和凉鞋	409
一、塑料鞋	292	第七节 生活用橡胶制品	412
二、塑料鞋底	295	一、体育用品	412
三、矿工、电工鞋料	297	二、医用橡胶制品	414

三、食品用橡胶制品	416
四、日用橡胶制品	418
五、胶乳制品	420

参考文献	423
英文缩写含义	424

第一章 塑料配方技术

第一节 合成树脂

一、聚烯烃

聚烯烃是烯烃聚合物的总称，它包括乙烯、丙烯的均聚物和共聚物。主要品种有低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、粉末聚乙烯、乙烯-醋酸乙酯共聚物 (EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)、交联聚乙烯 (XLPE)、聚丙烯 (PP)、氯化聚乙烯 (CPE) 等。

在众多聚烯烃树脂品种中，产量最大、用途最广的是聚乙烯和聚丙烯。它们都属于通用塑料中最大的品种之一，其年产量约占世界塑料总产量的 1/3。

(一) 聚乙烯 (PE)

PE 是半结晶性高分子化合物，其分子结构式为 $-(CH_2-CH_2)_n-$ 。PE 具有优异的介电性能、耐化学腐蚀性能、耐低温性能和良好的加工流动性能。PE 的原料乙烯单体来源于石油，价格低廉，发展迅速，是世界上产量最大的树脂品种。根据其生产方法的不同或按聚合时采用的压力大小不同，可分为高压、中压和低压聚乙烯，所得产物根据其密度大小，又可分为低密度、中密度和高密度聚乙烯。

1. 低密度聚乙烯 (LDPE)

LDPE 由于是在高压下聚合而成，故又称高压聚乙烯。LDPE 为乳白色、无毒、无臭、无味的蜡状粉末或颗粒，密度 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ ，软化点 $105 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，结晶度 $60\% \sim 80\%$ ，熔体流动指数一般较宽 ($MI = 0.1 \sim 50 \text{ g/10min}$)。

LDPE 属通用塑料品种，在几种聚乙烯中，耐热性较差，力学性能一般。但它质地柔韧、有较高的耐冲击性能，耐低温、耐环境性好，在常温下对酸、碱、盐、有机溶剂都较稳定，电绝缘性优良，特别是对高频绝缘性好，吸水性极低，可认为基本不吸水。

LDPE 的成型加工性能特别好，其加工的主要产品质量指标是熔体流动指数 (MI)，由于 LDPE 的 MI 很宽，因而可根据其大小选择所需的 LDPE 品种生产不同的制品。例如生产管材和薄膜所需 LDPE 的 MI 应有所不同。同样生产中空制品和注塑制品，其 MI 也应有所差别。LDPE 几乎可适合所有的成型方法，它可注塑、挤塑、吹塑、中空吹塑、滚塑、热成型、发泡、喷涂、涂覆、热熔焊接，也适合几种方法复合成型，如注拉吹中空成型制品等。

根据成型方法和制品用途不同，LDPE 可制成薄膜、板材、管材、中空容器 (贮罐、桶、壶、瓶)、机械器具零件、玩具和日用制品。

LDPE 是非极性聚合物，因而它的二次加工如粘合性和印刷性不好。如果要进行印刷，如胶版印刷、照相印刷或丝网印刷，就必须先对其表面进行处理。同样理由，它也不能采用高频焊接法，用胶黏剂粘合效果也不够好，采用热熔胶粘合结果也不理想。LDPE 制品静电积聚问题比较严重，因此制品必要时需添加抗静电剂。LDPE 对空气的阻隔性不好，因此不适合用作贮存香料的容器。LDPE 耐环境应力开裂性不好，也不适合用作贮存各种表面活性剂的容器。如要改进这种性能，通常可对 LDPE 改性，如与丁基橡胶共混就可显著提高

LDPE 的耐环境应力开裂性能。

2. 高密度聚乙烯 (HDPE)

HDPE 是乙烯单体用齐格勒-纳塔催化剂在低压下聚合而成, 故也称为低压聚乙烯。HDPE 与 LDPE 的分子链重复单元一样都是 $-CH_2-$, 但它们的分子结构稍有不同, 即 HDPE 高分子链上支链较 LDPE 少且短, 使分子链之间能较紧密堆砌, 其结晶度可达 75% ~ 85%, 熔点约为 125 ~ 130 °C, 密度也较 LDPE 高, 约为 0.941 ~ 0.955 g/cm³。使用温度也比 LDPE 高很多, 接近 100 °C 左右。HDPE 的机械性能如拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、硬度均高于 LDPE。和 LDPE 一样, 它具有优良的电绝缘性、化学稳定性。吸水性和水蒸气渗透性都很低, 耐环境应力开裂性稍好于 LDPE, 同样可采用共混、复合等方法来改善这类性能。

HDPE 可用挤塑法加工成管材、异型材、板材、单丝制品, 亦可用注塑法制各种日用和工业用品, 用注塑-吹塑法制中空制品, 用挤塑-吹塑法制薄膜, 用旋转成型法制大型真空容器和各种大型儿童健身玩具, 用注塑发泡和挤塑发泡法制各种低发泡和结构发泡制品。

3. 线型低密度聚乙烯 (LLDPE)

LLDPE 是乙烯单体和少量 α -烯烃 (如丁烯-1、辛烯-1) 在有机金属催化剂存在下共聚而成的一种聚乙烯。LLDPE 与 LDPE 主要区别在于分子结构, 即在聚合物直链主链上引入了一定数量的短支链结构, 使其密度接近 LDPE, 而与 HDPE 有较大差别, 其密度一般在 0.918 ~ 0.930 g/cm³ 之间。

LLDPE 性能基本介于 LDPE 和 HDPE 之间, 其拉伸强度、刚性、耐撕裂强度、耐冲击性、耐环境应力开裂性、耐热性、耐低温性均居中, 但制成的薄膜有突出的耐穿刺性, 且薄膜厚度越薄, 越显出优异的抗穿刺性, 这是它的一个重要特性。此外 LLDPE 的加工性能不同于 LDPE 和 HDPE, 这是因为 LLDPE 的熔体黏度较大, 在目前通用的 LDPE 和 HDPE 加工设备上难以成型, 现在已开发出多种成型 LLDPE 的专用机械设备。用这些设备可以加工作农用地膜的超薄薄膜。当然也可以用加工 LDPE 的传统设备上加工薄膜, 此时 LLDPE 最好和一定比例的 LDPE 共混方能制得性能良好的共混薄膜。

4. 中密度聚乙烯 (MDPE)

MDPE 可通过淤浆法、溶液法、气相法、高压法或掺混法制得, 密度为 0.926 ~ 0.940 g/cm³, 分子结构为支链数介于高密度聚乙烯与低密度聚乙烯之间的线型高分子。结晶度为 70% ~ 75%, 软化温度为 110 ~ 115 °C, 其性能兼有高、低密度聚乙烯共同的性能外, 还有优良的刚性、耐热性和耐环境应力开裂性。

MDPE 可采用通常的塑料成型加工方法, 如吹塑、注塑、旋转成型和挤出成型等, 用来制造各种瓶类、薄膜、中空容器及电线、电缆包覆层。目前广泛用于高速吹塑成型制瓶业, 高速自动包装用薄膜和用旋转成型方法制造大容量的桶、罐等。

5. 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)

UHMWPE 是由乙烯单体在齐格勒催化剂, 于常压或接近常压下, 在 80 ~ 90 °C 温度下进行聚合而成。一般是指聚合物的粘均分子量 (M_v) 大于 150 万、重均分子量大于 300 万的聚乙烯, 才叫 UHMWPE。其密度约为 0.950 ~ 0.970 g/cm³。由于它的分子量特别大, UHMWPE 的抗冲击强度特别优异, 是聚碳酸酯的 2 ~ 4 倍。它具有极好的耐磨性, 是 PE 的 10 ~ 30 倍, 碳钢的 5 ~ 7 倍; 它还具有良好的自润滑性; 在水或油的润滑下, UHMWPE 的摩擦系数会更小; 高模量、高韧性、高化学稳定性和自润滑性使 UHMWPE 跻身到工程塑

料行列中。作为工程塑料使用场合，UHMWPE 美中不足的是它的耐热性不高，只能在 80 ℃ 下长期使用，如需提高到 100 ℃ 则需要进行增强改性。其次就是 UHMWPE 的成型加工一般不能采用热塑性塑料加工的方法，因为它的熔融粘度特别高，熔体流动指数 MI 接近于零，也就是在成型温度下不能流动，为此不能采用注塑、挤塑、吹塑等成型方法。目前大部分制品采用压制烧结成型法，也就是用 UHMWPE 粉料进行冷模压，制得坯料后，置于烧结炉中进行烧结，然后冷却脱模。这是处理流动性极差的塑料的一种有效方法。近年来开发了逆向旋转双螺杆或柱塞式挤出，用以解决 UHMWPE 成型时熔体粘度过高和对热剪切极易引起熔体破裂的问题，使得 UHMWPE 能成型为连续制品，如连续管材、型材等。此外，还开发了新型结构的加工 UHMWPE 的注塑机，这类注塑机的螺杆必须能克服这种物料在螺杆中容易打滑和防止发生严重剪切降解的特点。

UHMWPE 的用途很多，由于它具有优异的耐磨、耐腐蚀等特性，广泛用作纺织工业中纺织机零部件；在采矿业，用它作采煤用溜槽，代替原用的钢制溜槽，既提高了使用年限又不致因矿下潮湿引起钢溜槽的锈蚀，同时降低了传送时的噪声。还用它作板框压滤机、机械齿轮、滑块、衬垫、轴承、轴瓦用以代替原用的硬橡胶、木材和皮革等。

6. 粉末聚乙烯

粉末聚乙烯是以低密度聚乙烯或高、中密度聚乙烯为原料，经化学粉碎法或机械粉碎法而制得。

化学粉碎法系将聚乙烯粒料加到氯化烃溶剂中，在搅拌下加热溶解，而后加入沉淀剂使其沉淀，经过滤分离而得。

机械粉碎法系将聚乙烯粒料置于专门的磨碎机中，或在深冷条件下使之脆化粉碎，过筛后即得粉末聚乙烯。

粉末聚乙烯的基本物化性质与相应的聚乙烯树脂相同。在形成过程中其粒度分布有一定范围。根据不同用途，可加工成粒度大小及其分布不同的超微粉、微粉和粗粉。

粉末聚乙烯可用于流化浸渍法和静电喷涂法涂覆金属表面制作防腐材料、容器、贮槽；其中旋转成型除使用其专用料外，还大量使用粉碎法粉末聚乙烯。

7. 交联聚乙烯 (XLPE)

线型聚合物经过物理或化学方法变成网状结构的聚合物称为交联聚合物。PE 是线型的、热塑性聚合物，通过交联就变成空间网状结构的热固性聚合物，称为交联 PE。交联 PE 有 3 种途径。

(1) 辐照交联 将已成型的 PE 薄膜、电缆、管材或其他制件经电子、 α 、 β 、 γ 等高能射线辐照，形成一系列新的 C—C 键，使分子之间成碳—碳键合，从而构成交联结构。经过辐照后，LDPE 变成不熔聚合物，制成的管材其交联度可达 60% 以上；制成的薄膜长期使用温度可超过 100 ℃。

LDPE 经辐照、扩张成型制成的管材不仅机械强度、耐热性、耐溶剂性能均有很大提高，而且具有收缩、紧密包覆的特点，利用聚合物这种记忆效应，可广泛用于电线、电缆接插件的收缩保护和各种管材接头的外部保护，在热收缩薄膜中也获得重要的应用。但辐射交联所需设备较昂贵，限制了它的应用范围。

(2) 有机过氧化物交联 这种方法是将有机过氧化物作为交联剂均匀分散在 PE 中，在 PE 成型过程中发生分解并进行交联反应。交联剂通常是用过氧化二苯甲酰或过氧化二异丙苯。在成型过程中要注意防止过早交联，因而要求严格控制成型加工温度，如果发生过早交

联就必定带来成型的困难，所以这种方法逐渐被更先进的工艺所代替。

(3) 有机硅烷交联 在 PE 交联技术中，有机硅烷交联技术因其具有设备简单，工艺较易控制，制成的交联 PE 综合性能好而得到飞速的发展。该方法是用 PE 或 PE 共混物（如 HDPE、LDPE 及 LLDPE 及其共混物）作基础树脂，在双螺杆挤塑机上进行有机硅烷的接枝反应，通过热水加热，从而制得有机硅烷交联 PE。其中接枝剂可选择与 PE 容易发生接枝反应的物质。常用的接枝剂是乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。为了提高和控制其反应速率，在该配方中还需添加引发剂、抑制剂、催化剂等。用这种方法制成的制品和用其他交联方法制得的制品性能是一样的，例如耐热性获得了提高，即使在熔融温度下 PE 材料发软但不会熔化；大大提高了 PE 的耐环境应力开裂性，其数值可提高 50~100 倍。总之，通过交联其物理机械性能获得了全面提高。

用有机硅烷交联法做成的管材能耐 60~80℃ 热水，已广泛用作水暖系统用管、工业液体输送管和地板暖房配管；同时由于耐低温性优良，其脆化温度可达 -70℃ 以下，也将它用作融雪用道路加热管。

8. 聚 1-丁烯 (PB-1)

PB-1 的分子结构式为 $-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}})_n$ ，它是由高纯度 1-丁烯单体在室温和常压条件下，用齐格勒-纳塔催化剂进行聚合而得。聚 1-丁烯的结构和聚丙烯相似，也是一种具有高度等规度和高结晶度的聚合物。

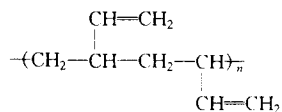
PB-1 最突出的优点是耐热蠕变性好，同时还具有良好的耐环境应力开裂性，用它可改性其他聚烯烃耐环境应力开裂性低的性能。PB-1 的耐热性好，可在 -30~100℃ 范围内长期使用。PB-1 还具有良好的隔湿性能，可用它制作包装材料。

PB-1 在室温下能耐酸、碱、溶剂、洗涤剂及各种化学药品，但会被热的和浓的氧化性酸所腐蚀。

PB-1 的成型加工性能介于 HDPE 和 PP 之间，可进行注塑、挤出、吹塑等加工。其主要用作管材。由于它耐热蠕变性能突出，广泛用作热水管线、温室热水管、热泵管、温泉引水管、机场融雪用热水管等。PB-1 还用于制造薄膜，如重包装运输袋、食品和肉类包装袋。这种薄膜的撕裂强度和耐冲击性均比其他聚烯烃薄膜好。

9. 间规聚 1,2-丁二烯

间规聚 1,2-丁二烯的结构式为：



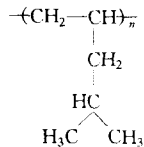
它是由丁二烯在齐格勒催化体系作用下聚合而得。生产工艺通常采用溶液聚合法。所得产物具有间规结构，其中 1,2-结构的占 90% 以上。间规聚 1,2-丁二烯其结晶度可在一定范围内调节，结晶度低的，可溶于芳烃；结晶度在 10%~40% 之间的，为热塑性弹性体，其性能介于橡胶和塑料之间。这种材料的特点是有良好的透明度、并且无毒。由于是烯烃类聚合物，可进行交联转变成热固性材料。因此间规聚 1,2-丁二烯既可作为热塑性橡胶，又可作为硫化橡胶来使用。用它制成的橡胶制品可用硫磺进行硫化，而且硫化速度快，可以制成鞋底、胶管、胶带、模压制品和微泡海绵材料。

间规聚 1,2-丁二烯还可制成薄膜，用它制成的薄膜透明度好、密度低、耐撕裂性好、有

自粘性、热封性好、耐刺穿强度高。由间规聚1,2-丁二烯制成的透气薄膜，适合于作水果、蔬菜的包装保鲜膜，其透气性远比其他塑料好。由于它又是一种热塑性橡胶，所以可制造注塑硫化橡胶制品，注塑加工性能优良，流动性好，常用来制造橡胶工业制品、胶鞋、手套及密封件。它还常作为其他橡胶的改性剂，用来改善橡胶的加工性能，如改善硬度、流动性等。此外，间规聚1,2-丁二烯还是重要的热熔胶黏剂原料，其粘接强度比SBS和EVA好。

10. 聚4-甲基-1-戊烯 (PMP)

PMP的分子结构式为：



PMP是以丙烯的二聚体4-甲基-1-戊烯为单体，通过定向聚合而得的立体等规聚合物。PMP是热塑性塑料中密度最小的塑料，其密度为0.83 g/cm³。该聚合物虽然属结晶型聚合物，但透明性很好，属透明塑料品种中的一个，透光率达90%，介于甲基丙烯酸甲酯聚合物（有机玻璃）和聚苯乙烯之间，紫外光透光度优于玻璃及其他透明树脂。折光率为1.463，熔点为240℃。PMP具有很高的力学性能，刚性甚至和聚碳酸酯相当。在100℃以上，其刚性比聚丙烯好。耐热性好，维卡软化温度达180℃。有优良的电绝缘性，绝缘电阻率达1×10¹⁷ Ω·cm，与聚四氟乙烯相当，比聚烯烃好。但PMP的缺点和聚丙烯类似，不耐老化，特别不耐紫外线照射，也不耐光氧化，易发生降解。因此该聚合物在户外使用时，要添加光、热稳定剂以改善其耐老化性能。

PMP耐化学腐蚀性较好，能耐无机酸、碱等化学药品，但不耐强氧化剂侵蚀。

PMP可用注塑、挤出、吹塑等方法进行加工成型。

PMP由于具有高刚性、高透明性、耐热性、耐化学腐蚀性和电绝缘性，广泛用来制造汽车用零部件、食品容器、医疗器械。用它制成的一次性注射器，广泛应用在各医疗卫生部门。还可制成电子灶专用食器、烘烤盘、剥离纸、耐热电线涂层等。

11. 超低密度聚乙烯 (VLDPE)

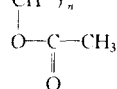
VLDPE是继LDPE、HDPE和LLDPE实现了大规模的生产与应用之后出现的又一个聚烯烃品种，它以独具的优异柔韧性和良好的力学性能受到人们的重视。VLDPE是新一代的乙烯基共聚物，其共聚单体有丙烯、丁烯、辛烯、己烯等，密度为0.880~0.915 g/cm³。其共聚单体含量达20%以上，密度范围低于LDPE的下限。

VLDPE的分子结构与LLDPE相似，分子结构中不含有高压法LDPE所具有的长支链结构，只有短支链数量有所增加，其柔韧性比HDPE好，近似于EVA或增塑PVC，与此同时，其主链则又保持了LLDPE的韧性和刚性。VLDPE的拉伸强度接近LLDPE，在相同熔体流动指数下，其拉伸强度高于LDPE和EVA。而弹性模量接近EVA。VLDPE的熔点高于LDPE、EVA，而与LLDPE相似，具有较宽的温度使用范围。VLDPE可与其他树脂并用，能更好地发挥VLDPE的特性。VLDPE加工性能良好，可用一般挤出、注塑和吹塑等成型加工方法加工制品。

VLDPE以其具有的高柔韧性、较宽的使用温度范围和耐穿刺性、耐拉伸性、耐撕裂性和优良的耐环境应力开裂等特性，可广泛应用于医用卫生材料和器皿、薄膜、发泡制品、电线电缆包覆物等方面。

12. 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)

EVA 在以过氧化物或偶氮化物为引发剂, 在适当的温度和压力下, 使乙烯和醋酸乙烯 (VA) 共聚而得到的共聚物。其大分子基本结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ 。由于



VA 的引入, 使 PE 一系列性能发生了改变。

VA 的引入改变了 PE 的结晶程度, 提高了弹性和柔韧性; 这种材料印刷性较好, 热封接温度较低, 可采用高频热封合; 耐环境应力开裂性获得改善。

EVA 的性能与 VA 含量和熔体流动指数 (MI) 有关。当 MI 一定时, VA 含量越高, 柔韧性、弹性、相容性、透明性越好; 反之, 性能接近 PE, 即弹性降低、透明性变差; 当 VA 含量一定时, MI 增加, 成型性能和材料表面光泽改善, 强度和软化点降低; 反之, MI 降低, 冲击强度和耐环境应力开裂性提高。

根据 EVA 中 VA 含量的不同, 其品种有不同的用途。如 VA 含量为 5%~20% 的共聚物可作改性 PE 的一般塑料用; VA 含量为 30%~45% 时作为弹性体用作与其他聚合物共混改善其柔韧性, 提高耐冲击能力; VA 含量达 50% 以上时可作热熔胶用。VA 含量在 65%~95% 时为乳液, 可用作纤维、纸张胶黏剂。

EVA 用作塑料时, 可用普通 LDPE 的加工设备成型制品。

EVA 的一个重要用途是用于制鞋业。它既可单独用于制鞋业, 也可与橡胶类物质如天然橡胶 (NR)、顺丁橡胶 (BR)、丁苯橡胶 (SBR)、三元乙丙橡胶 (EPDM)、热塑性弹性体 (SBS) 和其他合成橡胶共混制成鞋底。用它制成的鞋底, 弹性好, 耐磨性好, 还可制成透明和鲜艳色彩。但 EVA 同极性聚合物 (如 PVC) 相容性较差, 只有当 VA 含量超过 40% 时, 同 PVC 才有相容性。但 VA 含量增大, EVA 树脂强度下降, 为了使 EVA 树脂改性 PVC 拥有优异的性能, 可在 EVA 树脂中引入极性第三单体一氧化碳, 合成乙烯-醋酸乙烯-一氧化碳三元共聚物 (Elvaloy)。其中 Elvaloy 742 的溶度参数为 9.3, 而 PVC 的溶度参数为 9.4, 二者相容性好, 该树脂被广泛用来制作微孔鞋底、透明鞋底和仿革鞋底等。

13. 氯化聚乙烯 (CPE)

利用气相流化床法及水相悬浮法在聚乙烯中通入氯气可以制得 CPE, 含氯量在 45% 的产物为弹性体, 与 PVC 的相容性好, 是 PVC 重要的改性剂, 它不仅能有效地提高 PVC 的耐冲击强度, 而且可降低脆化温度。此外 CPE 加入到聚烯烃树脂中还具有阻燃的作用。

CPE 是饱和结构的聚合物, 同时氯沿主链排列呈无规分布, 在受热作用时不致引起连锁脱氯反应, 这是 CPE 比 PVC 热稳定性较好的原因。其中氯含量少的 CPE 比氯含量多的 CPE 耐热性要好些。

CPE 还具有良好的耐低温性、耐油及耐溶剂性。由于分子结构饱和, 化学活性很低, 其交联不能用硫磺或含硫化物, 而用有机过氧化物的硫化体系比其他硫化体系性能优良。除此之外, 用胺类和硫脲类硫化体系效果也很好。

CPE 可用来作塑料的改性材料。它可与 PE、PP、PS、EVA、EEA 等聚烯烃以及 PVC、ABS、不饱和聚酯、PU 等塑料并用, 作为它们的改性剂。这些塑料和 CPE 并用后, 改变了它们的刚性, 增加了弹性, 使耐冲击性能明显提高。降低了脆化温度, 提高了老化性能和阻燃性能。

CPE 常用来制造管材、管接头、窗架、贮槽、建筑物饰面板以及薄膜、软管、输送带

覆盖胶和一些受腐蚀介质作用下使用的制品。

CPE也可用来和橡胶并用。如与天然橡胶并用，可改善天然橡胶不耐老化的缺点。随着CPE用量的增加，并用胶的定伸应力、撕裂强度、硬度逐渐增大、耐臭氧性能得到显著改善。

CPE还可作为共聚单体与其他单体进行接枝共聚而衍生出许多新品种，如甲基丙烯酸甲酯-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（MCS）、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（MACS）、丙烯腈-氯化聚乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（ACM）、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物（ACS）等。其中ACS和ABS在结构上有相似之处，只是使用有一定含氯量并且没有双键的氯化聚乙烯代替了ABS中的丁二烯，使ACS除了具有ABS相同的冲击强度、强韧性，而且具有ABS所没有的耐老化性、阻燃性和抗静电性能。

CPE可用一般热塑性塑料加工方法进行加工。

14. 乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物（EMAA）

EMAA的分子结构式为 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}})_n-$ 。它和EAA相似，统称乙烯-丙烯酸共聚物。

EMAA是乙烯和甲基丙烯酸在游离基引发剂存在下，通过高压聚合制得的一种共聚物。

和聚乙烯相比，EMAA由于羧酸基团的存在，破坏了主链的规整性，降低了聚合物的结晶性，从而使共聚物的刚性、强度和熔点都降低。随着酸共聚单体含量的增加，上述性能将发生更大的变化。和EAA物性相似，EMAA最突出的特点是对各种极性材料（如金属、纸、铝、玻璃）具有极高的粘接性。尤其是由于它本身具有低温柔软性，因而可广泛用来改进其他塑料的耐低温性能。EMAA除具有低温耐冲击性外，还具有良好的透明性和着色性。广泛用于复合薄膜的粘接层，亦可用于薄膜包装和涂层。用它与铝箔复合，该种复合薄膜广泛用于食品包装工业中。将EMAA涂于玻璃上，可制成防爆玻璃。与聚氨酯层合可制作地毯底衬。

EMAA与EAA一样，可进行注塑、挤出、吹塑、涂塑等成型加工。但由于分子内含有羧酸基团，对加工设备（如螺杆、料筒、口模）均有一定的腐蚀作用，所以加工设备应表面镀铬防锈。

15. 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）

EEA的分子结构式为 $\{(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z-(\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_y\}_n$ ，常用的生产方法是在温度和压

力下，用游离基（有机过氧化物）引发聚合。由于乙烯和丙烯酸乙酯在聚合时的竞聚率差别很大，故在EEA共聚物中丙烯酸乙酯的含量要比聚合前单体混合物中的比例高许多。

EEA的性质与EVA性质基本相同，但其热稳定性较EVA好，可在较高温度下加工。EEA最突出的性能是它的粘接性极好，特别是它与烯类树脂的粘接性好，可用它作吹塑复合薄膜时的粘接层。EEA还可作热熔胶黏剂，用来作烯炔类聚合物间的粘接、金属表面防护层和地毯背衬等。

EEA亦可做注塑、挤出制品。如EEA可制成日用品、玩具、软管；由于EEA具有低温柔软性，能在很宽的温度范围内，特别是在低温下保持其柔软性，广泛用作农用、医用软

管、吸尘器软管、鞋垫、车垫等。EEA 还可作改性剂，用它掺混到其他塑料中，改善其耐环境应力开裂和提高耐冲击性等性能。

(二) 聚丙烯 (PP)

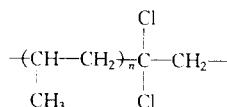
PP 和 PE 一样，同样是一种半结晶性聚合物，其大分子的基本结构单元为 $-(CH_2-CHCH_3)_n-$ 。其外观呈白色蜡状物。密度为 $0.90\sim 0.91\text{ g/cm}^3$ ，是常用树脂中最轻的一种。普通 PP 由于是一种等规立构结构规整的聚合物，因而具有良好的机械性能，耐热性能，经过适当的增强或填充改性即可作为工程塑料使用。

PP 的成型性很好，和 PE 一样可注塑、挤塑、吹塑、中空成型、滚塑、热成型、发泡、喷涂-涂覆、热熔焊接等。但是用 PP 做成的制品在各种性能上大都优于 PE。例如用 PP 制得的薄膜透明性好、光泽好，经过双向拉伸后强度更好，可用作高档防潮包装，在包装香烟、药物和衣服方面获得了广泛的应用。PP 耐热性好，可制成医疗用具，如消毒蒸煮袋、注射器等。因 PP 耐疲劳性优异，用它制成的铰链可反复折叠不会断裂。

近年来，在 PP 系列中又出现了一种高分子量无规共聚聚丙烯 (PPR)。其分子结构为典型的无规共聚聚丙烯，共聚单体为乙烯，乙烯呈无规分布。用 PPR 制成的管材具有一系列优点：如它具有优良的热稳定性，可输送冷热水；良好的耐腐蚀性能，可耐大多数化学物质腐蚀；极佳的耐冲击性能，生产的管材及管件能满足运输、安装及使用等不同场合对冲击性能的要求；极高的熔体强度，由于它具有很高的分子量，熔体流动指数 MI 仅为 $0.2\text{ g}/10\text{ min}$ ，在同类产品中，PPR 的熔体强度最高；PPR 还具有耐磨损、不结垢、减小振动和噪声以及加工性能良好等优点，是代替金属管材生产冷、热水给水管及高低温暖气连接管的新型建筑材料。此外，PPR 还可用来制造输送油、腐蚀性液体、盐水等的管道。

1. 氯化聚丙烯 (CPP)

CPP 的分子结构式为：



CPP 由溶液法或悬浮法工艺制得。CPP 是一种白色粉末状原料，密度 1.63 g/cm^3 ，无毒，与大多数树脂（如石油树脂、醇酸树脂、古马隆树脂、酚醛树脂等）有良好的相容性。

CPP 是一种优良的胶黏剂，可粘接各种金属材料，如铜、铝、银、金等。对聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、尼龙、聚氨酯也有良好的粘接作用。用它做成的涂料载色剂作聚丙烯包装袋的油墨，着色力极好，可保证优良的印刷质量。此外还用来制作双层或复合膜的胶黏剂。

2. PP/SBS 共混物

PP 具有低温脆性，用 SBS 热弹性体可明显改善 PP 耐低温冲击性。SBS 有星形结构和线型嵌段结构两种，其中充油星形结构 SBS 性能优良，容易共混，共混物性能优良。当 PP/SBS 共混比为 100/20 时，拉伸强度为 $35\sim 45\text{ MPa}$ ，拉伸屈服强度 $21\sim 25\text{ MPa}$ ，断裂伸长率 $800\%\sim 1000\%$ ，低温脆点 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ，对折法耐寒温度 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ，缺口冲击强度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $25\sim 30\text{ kJ/m}^2$ ， MI 为 $1.25\text{ g}/10\text{ min}$ ，热变形温度 $100.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。PP/SBS 共混料可用于车用蓄电池外壳、方向盘、洗衣机桶体、周转箱等。

3. PP/LDPE/EPDM 共混物

采用 PP/LDPE/EPDM = 100/10/40 的配比, 以过氧化二异丙苯 (DCP) 和硫磺作交联剂, 当 DCP/S = 0.3/0.3 时, 共混物熔体黏度较高, 而 DCP/S = 0.8/0.3 时, 共混物熔体黏度较低, 体系交联适中, 形成的胶粒粒径较小。在该三元共混物中加入炭黑, 可形成与炭黑构成的三维网状结构体系, 炭黑粒子表面可吸附大量高分子链, 阻碍分子链的运动和滑移, 使其物理机械性能有明显提高, 耐老化性能增强。此外 PP/LDPE/EPDM 三元共混物的熔体黏度对加工时的剪切速率变化较为敏感, 可以用提高加工速率的方法来降低共混物的熔体黏度, 改善加工性能。

4. 无规聚丙烯 (APP)

APP 是分子排列无规整性非晶聚丙烯, 是在生产等规聚丙烯的副产物。APP 一般以块状、条状或粒状存在, 分子量从几千到一二十万不等, 外观为白色、略有黏性和弹性的蜡状固体, 密度 0.86 g/cm^3 , 软化温度 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, 脆化温度 $-15 \sim -6 \text{ }^\circ\text{C}$, 易溶于乙烷、戊烷、庚烷、苯和甲苯中, 但不溶于水。

APP 和大量无机填料如碳酸钙、滑石粉等做成 APP 母料掺入到 PP 中做成捆扎打包带, 不仅提高了强度、韧性, 而且大大降低了成本, 获得了很好的应用。

APP 还可和合成橡胶共混, 如 100 质量份乙丙橡胶、3 质量份丙烯酸、50 质量份白炭黑, 适量的过氧化物引发剂、硫磺而成的混合料, 拉伸强度可达 15 MPa, 伸长率达 560%。

APP 同 EVA 可制成热熔胶, 用于布、纸等表面的涂层。

5. 玻璃纤维和云母增强 PP (GMRPP)

玻璃纤维和云母增强聚丙烯是一种新型复合材料, 具有良好的力学性能、电性能、耐化学腐蚀, 能阻止气体和液体渗透, 防止制品翘曲变形。玻纤增强 PP 具有良好的机械强度、耐蠕变、尺寸稳定性和具有相当的刚性, 但由于玻纤增强只具有一维方向性, 为此制品易发生翘曲, 添加云母粉增强后, 发挥了两种增强材料在 PP 中的复合增强作用。GMRPP 拉伸强度比 PP 高 1 倍, 弯曲模量高 3 倍, 热变形温度高 1 倍, 缺口冲击强度高 40% ~ 50%。GMRPP 适合制作汽车、拖拉机零、配件、水泵叶轮和导叶轮、叶片风扇、仪表盘、配电箱等。

(三) 离子型聚合物

单体在引发剂或催化剂作用下按离子反应历程转化为聚合物的过程, 称为离子型聚合。离子型聚合物是用乙烯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯在一定的温度和压力下聚合, 再与多价金属 (M) 如 Al、Mg、Cu、Ba、Zn、Fe 等交联, 使离子键与羧基的氢结合而成, 如离子化合物为铝盐, 则为铝离子型聚合物; 如离子化合物为锌盐, 则成为锌离子型聚合物。

由于离子型聚合物是把离子键引入半结晶聚合物后降低了原来聚合物的结晶度, 从而离子型聚合物结晶性变低, 透明性变好, 其透光率可达 80% ~ 90%。其耐寒性能优于聚烯烃, 可在 $-80 \sim -70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下使用; 由于金属离子的存在, 密度较大 (约为 $0.93 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$)。离子型聚合物是以离子键作分子间交联点的, 这种交联是物理交联点的性质, 即在受热后金属离子交联点断开而显示热塑性性质, 能熔融流动, 一旦冷却, 金属离子又重新构成新的物理交联点, 从而在常温下, 这种聚合物具有极好的强度、冲击强度和耐曲折性, 其柔软性和弹性则介于塑料和弹性体之间。

用离子型聚合物制成的薄膜性能: 拉伸强度纵/横 35 MPa/25 MPa, 断裂伸长率纵/横 300%/500%, 撕裂强度纵/横 $400 \text{ N/cm}/650 \text{ N/cm}$, 落球冲击强度 $100 \text{ kg}\cdot\text{m/cm}$ 。

值得注意的是, 离子型聚合物熔融黏度较大, 在成型加工时容易发生粘模、粘辊, 用挤