

910/358

38432

聚丙烯树脂

JUBINGXI SHUZH

科学出版社

聚 丙 烯 树 脂

向 阳 等 译

科 学 出 版 社

1 9 7 2

内 容 简 介

本书介绍了聚丙烯的发展史、化学、结构及物性、性质、耐老化性、加工方法及用途。

聚丙烯树脂在国外从1957年大规模生产算起只不过15年左右，但从其产品伸展到的行业来看是相当广泛的。若从聚丙烯的性质、耐老化性、加工方法及用途等方面与聚氯乙烯、聚乙烯等老产品比较来看，可以说是一种有发展前途的树脂。

本书内容丰富，涉及的问题较多，文字较通俗，可供从事高分子塑料生产部门的工人、技术人员、研制单位、大专院校师生参考。

* * *

本书系根据1969年〔日〕高木谦行等编著、日刊工业新闻社出版的《ポリプロピレン樹脂》一书译出。部分章节作了删节。

聚 丙 烯 树 脂

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1972年8月第一版 1972年8月第一次印刷

定价：0.65元

译 者 的 话

高分子塑料中的聚丙烯在最近十年内获得了飞速的发展,随着催化剂、增塑剂、稳定剂、染色剂、防老化剂及紫外线吸收剂等一系列问题的解决及工艺、设备的革新,聚丙烯树脂的性质获得了很大的改进,产品种类越来越多,用途越来越广,在许多产品的性能、用途上已超过了聚乙烯(高密度、低密度)和聚氯乙烯。由此看来聚丙烯是一种有发展前途的树脂。国外从1957年大规模生产以来只不过15年左右,我国从事聚丙烯树脂研制的时间更短。这一品种在塑料中自合成以来历史虽短,但在国内、外都受到了普遍的重视。随着我国石油化学工业的发展,必将对聚丙烯树脂生产起促进作用。

为了加速我国的聚丙烯树脂的生产,了解一下国外这一产品的生产情况是有必要的。遵循伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,我们译出此书,以供读者参考。

本书共分七章:1. 聚丙烯的历史, 2. 聚丙烯的化学, 3. 聚丙烯的结构与物理性质, 4. 聚丙烯的性质, 5. 聚丙烯的耐老化性, 6. 聚丙烯的加工方法, 7. 聚丙烯的用途等。在5、6二章中,作者用了较大的篇幅来叙述,可以说是本书的重要部分。

希望广大读者在阅读本书过程中应遵照毛主席的教导:“……一切外国的东西,如同我们对于食物一样,必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动,送进唾液胃液肠液,把它分解为精华和糟粕两部分,然后排泄其糟粕,吸收其精华,才能对我们的身体有益,决不

能生吞活剥地毫无批判地吸收。”由于我们水平有限，差错之处在所难免，恳请读者对本书提出宝贵意见。

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的經驗，我們需要的是这样一种态度。

我們不能走世界各国技术发展的老路，跟在別人后面一步一步地爬行。我們必須打破常規，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期內，把我国建設成为一个社会主义的現代化的强国。

目 录

1. 聚丙烯的历史	(1)
1.1 发展史	(1)
1.2 树脂的改性	(2)
1.2.1 在低温时耐冲击性能的改良	(3)
1.2.2 刚性的改良	(4)
1.2.3 透明性的改进	(4)
1.2.4 耐燃性	(4)
1.2.5 关于提高耐气候性	(4)
1.2.6 铜对聚丙烯的影响	(4)
1.2.7 防止静电	(4)
1.2.8 二次加工性的改良	(5)
1.2.9 染色性的改进	(5)
2. 聚丙烯的化学	(6)
2.1 丙烯	(6)
2.2 丙烯的聚合	(7)
2.2.1 聚合触媒	(7)
2.2.2 聚合反应	(16)
2.3 聚丙烯的制造方法	(20)
3. 聚丙烯的结构和物理性质	(26)
3.1 分子结构和结晶结构	(26)
3.1.1 立体的规整性	(26)
3.1.2 等规度 (tacticity) 的测定	(27)
3.1.3 分子结构和结晶结构	(29)
3.1.4 球晶结构	(32)
3.1.5 结晶度 (结晶率)	(35)

3.2	分子量和分子量分布	(37)
3.2.1	分子量	(37)
3.2.2	分子量的分布	(39)
3.3	热的性质	(40)
3.3.1	玻璃转换点	(40)
3.3.2	结晶熔解	(41)
3.3.3	热的物性	(42)
3.3.4	结晶化	(43)
3.3.5	热分解	(45)
3.4	熔融物性	(45)
3.4.1	熔融流动指数(MFI)	(45)
3.4.2	流动曲线	(46)
3.4.3	巴拉斯效应	(48)
3.5	固体的物理性能	(48)
3.5.1	力学的性质	(48)
3.6	共聚合体的物性	(50)
3.6.1	无定向共聚体	(50)
3.6.2	嵌段共聚体	(50)
4.	聚丙烯的性质.....	(55)
4.1	聚丙烯在塑料中的地位	(55)
4.1.1	聚丙烯的种类	(55)
4.1.2	与其他树脂的比较	(57)
4.2	聚丙烯的机械性质	(62)
4.2.1	屈服强度,延展性	(63)
4.2.2	刚性	(64)
4.2.3	冲击强度	(66)
4.2.4	表面硬度	(69)
4.2.5	耐磨耗性	(70)
4.3	耐久性	(70)
4.3.1	耐蠕变性	(70)
4.3.2	耐疲劳性	(73)
4.4	热的性质	(74)

4.4.1	耐热性	(74)
4.4.2	热传导性	(75)
4.5	电气性质	(75)
4.6	耐应力龟裂性	(75)
4.7	耐药品性和透过性	(78)
5.	聚丙烯的耐老化性	(85)
5.1	在不含氧状态下的老化	(86)
5.1.1	热老化	(86)
5.1.2	光老化	(86)
5.2	在氧存在的情况下的热老化	(86)
5.2.1	氧化生成物和物性的变化	(87)
5.2.2	影响加热氧化的因素	(90)
5.2.3	聚丙烯老化的机理	(99)
5.3	金属的接触老化	(101)
5.4	稳定剂和稳定化机理	(105)
5.4.1	游离基链式反应抑制剂	(106)
5.4.2	过氧化物分解剂	(112)
5.4.3	协同效应剂(Synergist)	(115)
5.5	变色	(122)
5.6	聚丙烯的热老化试验方法	(123)
5.6.1	氧加热法	(123)
5.6.2	空气加热法	(123)
5.6.3	耐热性的评价	(124)
5.7	耐气候性和耐光性	(124)
5.7.1	紫外线老化	(124)
5.7.2	户外曝露试验和人工加速耐气候性试验的 关系	(126)
5.7.3	耐气候性的具体检验方法	(130)
5.7.4	为提高耐气候性的有关技术问题	(132)
6.	聚丙烯的加工方法	(145)
6.1	注射成型	(145)

6.1.1	制品设计,模具设计	(145)
6.1.2	注射成型的一般情况	(151)
6.1.3	熔融树脂的流动性	(152)
6.1.4	收缩率	(153)
6.1.5	后收缩和热收缩	(155)
6.1.6	制品变形	(156)
6.1.7	加工条件和物理性能	(161)
6.1.8	防止缺陷的措施	(162)
6.2	吹塑成型	(164)
6.2.1	使用树脂	(165)
6.2.2	制品设计	(165)
6.2.3	模具设计	(165)
6.2.4	成型	(167)
6.2.5	防止缺陷的措施	(171)
6.3	薄膜	(174)
6.3.1	T型机头平膜	(176)
6.3.2	环形模口(circular)机头薄膜	(180)
6.3.3	双轴拉伸薄膜	(183)
6.4	拉伸窄带	(187)
6.4.1	拉伸窄带	(187)
6.4.2	编织条	(191)
6.4.3	带条	(192)
6.5	纺丝	(193)
6.5.1	纺丝方法的概况	(193)
6.5.2	加工条件和丝性能的关系	(194)
6.6	二次加工	(198)
6.6.1	表面涂饰和粘合	(198)
6.6.2	焊接	(205)
6.6.3	复合加工中的粘合	(210)
6.6.4	电镀	(210)
7.	聚丙烯的用途	(215)
7.1	制品规划	(215)

7.1.1	树脂品种的选定	(216)
7.1.2	制品设计	(216)
7.2	使用例	(221)
7.2.1	家庭用品	(221)
7.2.2	电气工业方面	(223)
7.2.3	与汽车有关的部门	(224)
7.2.4	化学工业用途	(226)
7.2.5	包装、运输用材料	(228)
7.2.6	建筑材料	(230)
7.2.7	农、畜、水产用器材	(231)
7.2.8	衣料	(231)
7.2.9	医疗用途	(231)
7.2.10	其他用途	(232)

1. 聚丙烯的历史

1.1 发展史

1953年意大利人研究使用齐格勒催化剂开始合成了世界上最初的聚丙烯,该聚合物的分子排列是规则的,而且具有结晶性,于是命名为等规聚合体。

可是在合成最初的聚丙烯前还有一段说法。最早德国的齐格勒在研究有机金属化合物和烯烃的反应中,用金属烷基化合物和金属卤素化合物作为乙烯聚合时的触媒,在低压下得到了高密度的聚乙烯,但该催化剂用于丙烯的聚合还是不成功的。

意大利人改变催化剂的成分,成功地合成了不同的立体规则聚丙烯,经过结构鉴定大致分为等规聚合体、间规聚合体和无规聚合体。

1955年及1956年发表了这些研究成果立即在世界上引起重视,尤其是对于从事合成树脂及纤维研究的科学工作者就更为关切,受到重视的原因不仅是作为纤维所表现的特点,更重要的是它是第一个具有立体规则构造的聚合物在聚合领域中起了一定的作用。

1957年意大利人把齐格勒-纳塔催化剂广泛地应用在丙烯的聚合上,使聚丙烯开始了工业大生产。

聚丙烯纤维具有比其他纤维质轻、强度好、耐磨损等优点,而且其价格也是比较便宜的,被称为是“理想的纤维”,可以想象在将来的庞大消费——衣料方面,工业材料方面会有广大的市场,因此世界上较大的化学公司都从意大利输入技术使聚丙烯大规模生产。

被称为“理想的纤维”在 1963 年时曾向注射成型方面发展,以后的增长率,1965 年又比 1964 年下降,这个不景气的原因是因为染色性不佳,同时在纺丝方面又不如当时的尼龙和涤纶,这就成了它作为纤维使用的障碍。在 1966 年以后又在棉制品内部等方面打开了新的销路。注射成型在初期由于使用上的不习惯造成了技术上的困难,克服了这些缺点,在 1963 年以后,一直占居重要的地位。

在其他领域应用除去耐冲击性外,都超过了高密度(低压)聚乙烯,这是因为聚丙烯比聚乙烯成型性能好。(扁平制品、角型制品成型容易,而聚乙烯则较为困难)而成型品的外观也比聚乙烯好(如光泽、透明度,不容易有外伤痕迹等),在成型性与耐热性相结合的汽车工业、电气材料工业一直使用着高密度(低压)聚乙烯,而在耐冲击良好的聚丙烯的共聚体出现以来,则在这些部门中不断地提出新的需要,维持着很高的增长率。

一般认为聚丙烯薄膜的透明性和强度是比较高的(尤其适用于自动包装)所以在面包、纤维制品包装方面应用最广泛。其消费量仅次于注射成型,这方面的应用相当于聚丙烯的 25%。在其他象麻袋、钮扣……等方面也开辟了新的用途,这是出乎意料的,可以预料聚丙烯的用途将大大地超过一般纤维。

聚丙烯是结晶性的聚合物,到了熔点附近时粘度急剧下降,所以不适于真空成型,粘结、弯曲加工也是困难的,因此很少做为板材、管材使用,但经过压延以后的聚丙烯带很适用于包装,将来可以代替纸带、钢带等。最近引人注目的是利用聚丙烯塑料的发泡制成了花席子及其制品等。吹塑成型最常用的是高密度(低压)聚乙烯,聚丙烯在吹塑成型和注射成型方面,是不如聚乙烯,耐冲击性和透明性都不够理想,所以其需要仅限于耐热性方面,在吹塑成型方面是停留在最低的位置上。

1.2 树脂的改性

聚丙烯一经被发现就能很快地应用于各方面,研制者在改进

质量和降低成本方面做了不少工作。

聚丙烯生产以来,质量不断地提高,但最初聚丙烯存在以下的问题:

(1) 耐冲击强度随着温度的剧烈变化,如从室温下降到 0°C 时,冲击强度也急剧的下降

(2) 刚性不足(是与苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、尿素树脂比较)

(3) 透明性不足

(4) 易燃

(5) 极易受紫外线的影响而变坏

(6) 易带电

(7) 与铜接触时促使其质量下降

(8) 涂漆、电镀和蒸发加工时性能不良

(9) 染色性不好

对于这些问题,作了以下改进。

1.2.1 在低温时耐冲击性能的改良

初期关于这方面的资料,多数是加入一些弹性体可塑剂或者其他树脂来提高其耐冲击性,最常用的是加入聚丁二烯及聚乙烯类的物质。实践证明加入这些弹性混合物后,耐冲击性有所提高,但刚性和耐热性有所下降,而且不适应于薄膜的应用,同时还增加了成本,所以这种加入弹性混合体的做法,以后被聚丙烯的共聚体所代替。

为了保持薄片的透明性和提高其耐寒性能,出现了丙烯与乙烯的无规聚合,这种无规聚合体,不仅在常温时强度很高,而且在低温时也有足够的耐冲击强度。但作为其他成型树脂使用,还不十分理想,而且刚性和耐热性比纯聚合体略低。

国外为了提高聚丙烯的刚性、耐热性和耐冲击性,对于丙烯和乙烯的嵌段聚合做了多方面的研究,得到了理想的树脂。嵌段共聚物作为注射成型从家庭电具、汽车零、部件到容器等方面,都获得了广泛地使用,因此,其需要量也在急剧地增长。

1.2.2 刚性的改良

为了改进其刚性和耐热变形性，一般是加入各种无机质作为填料，通常是使用石棉粉和滑石粉，其刚性效果与聚苯乙烯相等或者超过它，其变形温度是 135 ~ 140℃（负重 4.6 千克）国外有的公司加入玻璃纤维起增强作用，日本还是在试验阶段。

1.2.3 透明性的改进

加入核剂能改进其透明性，但也不能达到象玻璃那样的透明程度，但由于加入核剂后能提高其屈服强度、刚性。同时缩短成型期。

1.2.4 耐燃性

关于不燃剂，按级别有氯化石蜡、氧化铋及芳香族的卤化物，这些不燃剂在直接与火焰接触时才能燃烧，但离开火焰最长在 5 秒以内火焰就会完全消失，但这些不燃剂价格昂贵，依不燃的等级和用途采用不同的不燃剂。

1.2.5 关于提高耐候性

聚丙烯最初很不适应于气候的变化，所以一直给人一种印象，就是聚丙烯的耐候性很差，不适于屋外的用途，可是由于制造技术上的不断提高、紫外线吸收剂的进步及其他抗氧化剂的配合，在屋外的用途也逐渐多起来，如容器类、车辆的外装等，甚至不分昼夜接受紫外线照射的水银灯罩也采用了聚丙烯。

1.2.6 铜对聚丙烯的影响

与铜接触并受热时，极其显著地促进了树脂的氧化，为此已改良出一种不受铜影响的树脂，一般用于电器方面的插销、插座等布线器具。

1.2.7 防止静电

聚丙烯和聚乙烯一样有高度的绝缘性，正因为这个长处也是其容易带电的主要原因，塑料上有各种防静电剂，但对聚丙烯来说，若加入这些防止剂就会显著地降低其耐老化性，从来没有恰当的防静电剂适用于聚丙烯，现在聚丙烯防静电剂都要考虑到这些方面，聚烯烃用的防止剂也是在聚丙烯以后发展起来的。

加入防静电剂成型以后效果不显著,但随着时间的增加,效果逐渐变大。加入防静电剂经过半月后在屋外放置或者在放入集尘室情况下,很明显地可以看到附着了尘埃和煤屑。商品气溶胶的防静电剂近来也已出现。

最近混入聚乙烯醇的树脂已有出售,它具有良好的防静电作用。同时,在价格和加工时的热稳定性方面尚有改进的余地。

1.2.8 二次加工性的改良

对于二次加工性不好的问题,我们从改进树脂质量和改进二次加工方法两方面着手进行研究,比如关于电镀方面,在改进操作的同时提高树脂的质量,这方面的技术正在进行不断地研制。其他象涂装、耐水煮、粘结等性能也随着树脂电镀法技术的进步在不同阶段得到解决。

1.2.9 染色性的改进

有很多关于这方面的资料,但切实可行的是与有机铝的配合及以聚乙基吡啶为感应体的配合。染料的改进也是在不断地进步,但颜色种类贫乏。

除了以上基本性质的改良研究之外,在成型方面为提高生产改进成型性的问题是从树脂的合成面及配合面来进行研究的,而二次加工法的研究也在进行。

2. 聚丙烯的化学

2.1 丙 烯

聚丙烯的原料是丙烯，它是烯烃类的碳氢化合物，通式是 C_nH_{2n} ，其分子式是 $CH_2=CH-CH_3$ ，其主要物性见表 2.1。

表 2.1 丙烯的物理性质

分子量			42.046
气体密度	0°C 1个大气压	千克/厘米 ³	1.9149
气体比重	0°C 1个大气压	(空气=1)	1.481
液体密度	0°C (饱和)	千克/升	0.5464
	20°C (饱和)	千克/升	0.5139
蒸 气 压	0°C	(大气压)	5.9
	20°C	(大气压)	9.8
熔 点	(饱和)	(°C)	-185.25
沸 点	1个大气压	(°C)	- 47.70
临界温度		(°C)	91.9
临界压力		(大气压)	45.4
临界密度		千克/升	0.233
蒸发潜热	(沸点)	千卡/千克	104.6
气体比热	C_p (定压), 25°C, 1个大气压		0.368
	C_v (定容), 25°C, 1个大气压		0.321
总发热量	25°C, 1个大气压(气体)	千卡/千克	11,692
		千卡/米 ³	20,110
实际发热量	25°C, 1个大气压(气体)	千卡/千克	10,942
		千卡/米 ³	18,820

工业上得到丙烯大致有两个来源^[1-3]。

- 1) 在提炼高辛烷汽油时或热分解时精制操作副产物。
- 2) 从石油或低碳氢化合物热裂解制取烯烃时的副产物。