

合成树脂及应用丛书

● 桂祖桐 主编 谢建玲 副主编

聚乙烯树脂 及其应用



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

合成树脂及应用丛书

聚乙烯树脂及其应用

桂祖桐 主 编

谢建玲 副主编

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

聚乙烯树脂及其应用/桂祖桐主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.9

(合成树脂及应用丛书)

ISBN 7-5025-4000-8

I. 聚… II. 桂… 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 (2002) 第 071300 号

合成树脂及应用丛书

聚乙烯树脂及其应用

桂祖桐 主 编

谢建玲 副主编

责任编辑: 龚浏澄

文字编辑: 赵媛媛 周新宇

责任校对: 顾淑云

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

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 562 千字

2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4000-8/TQ·1578

定 价: 42.00 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

合成树脂及塑料是 20 世纪的新兴材料，其中聚乙烯树脂由于物化性能优异、成型加工简易、价格相对便宜，应用范围已深入到国民经济各个部门，成为产量和需求量最大的一类合成树脂。1999 年全世界消费的聚乙烯为 48.5×10^6 吨，占合成树脂总消耗量的 34.3%。自 1985 年起聚乙烯也一直是我国产量最大的合成树脂，1999 年我国聚乙烯产量达 2.75×10^6 吨，占全国合成树脂产量的 32.3%，而同年我国聚乙烯树脂表观消费量达 5.59×10^6 吨，树脂产量仅为表观消费量的 49.2%，可见发展聚乙烯工业在我国国民经济中地位的重要性和迫切性。长期实践表明：树脂生产、塑料加工和制品应用部门相互之间加深了解、参与和渗透，做好售后服务，向最终产品负责是开发树脂和塑料制品品种、提高技术含量、加速发展生产的根本途径。这就是编写本书的前提和愿望。

为了适应我国聚乙烯行业发展形势，满足同行们普及与增长专业知识的需要，在化学工业出版社材料科学与工程出版中心发起下，组织编写这本“聚乙烯树脂及其应用”。本书以聚乙烯树脂为中心，以加工应用为主线，注重实用性，本书全面阐述聚乙烯行业发展的历史沿革，树脂结构和性能，树脂的改性、性能表征和测试，分别论述了薄膜、注塑成型、中空吹塑、电线电缆、管道和滚塑成型用的聚乙烯树脂的结构和性能、成型加工工艺、设备及/或模具、制品性能和应用状况，还有业内人士所关注的超高分子量聚乙烯和聚乙烯树脂的回收和利用。

本书由桂祖桐主编，谢建玲副主编。全书共分十一章，桂祖桐编写第一、第二、第四、第五、第八、第十章，谢建玲编写第三、第九章，黄玉强编写第七章，杨宇光编写第六章，杨惠娣编写第十一章，全书由桂祖桐审校，编写过程中蒙龚浏澄发起并进行协调组

织，谢建玲同志帮助，以及参加编写同志所在单位领导和同志的关心和支持，编者在此表示衷心的感谢。由于各章执笔编写的格调不同，且编者水平有限，书中必然有许多缺点和错误，恳请广大读者批评指正。

内 容 提 要

本书共分 11 章,首先阐述聚乙烯树脂的结构与性能、性能表征和测试方法,以及聚乙烯的改性;接着重点介绍聚乙烯薄膜、注塑制品、中空成型制品、电线电缆、管道、滚塑制品等的成型工艺和制品性能与用途;最后论述聚烯烃塑料的回收与再生。

全书理论与实践相结合,图文并茂,供从事塑料加工与应用单位的从业人员参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 历史沿革和开发进程	1
1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发	1
1.1.2 二战后高压聚乙烯的应用开发	2
1.1.3 高密度聚乙烯 (HDPE) 的开发	5
1.1.4 聚乙烯共聚物的开发	7
1.1.5 小结	10
1.2 聚乙烯树脂的应用	10
1.2.1 高密度聚乙烯 (HDPE)	10
1.2.2 高压低密度聚乙烯 (HP-LDPE)	11
1.2.3 线性低密度聚乙烯 (LLDPE)	12
1.3 国外现状	13
1.3.1 聚乙烯树脂在合成树脂中的地位	13
1.3.2 生产能力状况	15
1.3.3 需求及供需平衡状况	20
1.3.4 市场状况	24
1.4 我国聚乙烯工业状况	30
1.4.1 生产装置技术及投产情况	30
1.4.2 需求和消费情况	34
1.4.3 生产情况	38
1.4.4 供需情况	43
1.4.5 小结	46
参考文献	48
第 2 章 聚乙烯树脂的结构和性能	51
2.1 支化聚乙烯——HP-LDPE 的分子结构	54
2.1.1 HP-LDPE 短支链	54
2.1.2 HP-LDPE 长支链	56

2.1.3	HP-LDPE 的不饱和结构和低分子化合物	57
2.1.4	HP-LDPE 共聚物组成	58
2.2	线型聚乙烯 (HDPE, LLDPE) 的分子结构	61
2.3	聚乙烯的晶体结构、密度和熔点	64
2.3.1	晶胞结构及其参数	64
2.3.2	球晶的生长过程和结构	65
2.3.3	HDPE 晶体结构和形态	66
2.3.4	HP-LDPE 的结晶度、熔点和密度	68
2.3.5	LLDPE 的晶态、密度和熔点	69
2.3.6	聚乙烯结晶度的测定	72
2.4	聚乙烯的二级相转变及松弛现象	73
2.5	聚乙烯的物理机械性能	74
2.5.1	聚乙烯的拉伸力学性能	75
2.5.2	聚乙烯的蠕变及应力松弛	85
2.5.3	聚乙烯的冲击强度与脆点	85
2.5.4	聚乙烯的抗应力开裂性	86
2.5.5	聚乙烯基本结构参数与性能的关系	87
2.6	聚乙烯的其他性能	89
2.6.1	电性能	89
2.6.2	化学性能	90
2.6.3	渗透性能	90
2.6.4	聚乙烯的热裂解及稳定作用	91
2.6.5	聚乙烯的流变行为	91
2.6.6	溶液性能	93
2.7	新型聚乙烯树脂	95
2.7.1	新型聚乙烯树脂的含义	95
2.7.2	易加工的 LLDPE 树脂	96
2.7.3	基于茂金属的 LLDPE	99
2.7.4	基于非茂金属的单活性位催化剂的 LLDPE	104
	参考文献	107
第 3 章	性能表征和测试	109
3.1	分类和命名	109
3.1.1	聚乙烯的分类和命名	109

3.1.2	超高分子量聚乙烯的分类和命名	113
3.2	分子结构、相态和组分的分析和表征	114
3.2.1	分子量及分子量分布	115
3.2.2	光谱分析	119
3.2.3	热分析	123
3.3	熔体性能试验	130
3.3.1	熔体流动速率	130
3.3.2	毛细管流变和狭缝口模流变	131
3.3.3	阻尼流变	132
3.3.4	熔体强度	132
3.3.5	口模膨胀	133
3.4	试样制备	134
3.4.1	压塑试样	134
3.4.2	注塑试样	135
3.4.3	薄膜试样	135
3.4.4	试样的状态调节	136
3.5	力学性能试验	136
3.5.1	拉伸试验	137
3.5.2	压缩试验	137
3.5.3	弯曲试验	138
3.5.4	冲击试验	139
3.5.5	撕裂强度	143
3.6	耐应力开裂试验	143
3.7	燃烧试验	144
3.7.1	氧指数	144
3.7.2	水平和垂直燃烧	145
3.8	电性能试验	146
3.8.1	介电试验	147
3.8.2	体积电阻率和表面电阻率	147
3.8.3	介电强度	148
3.8.4	对比电弧径迹指数	149
3.9	其他性能试验	149
3.9.1	吸水性	149

3.9.2	密度	150
3.9.3	粘数(比浓粘度)	151
附录 1	聚乙烯一般性能和试验条件(选自 ISO 10350.1)	152
附录 2	GB、ISO、ASTM 标准对照	156
	参考文献	157
第 4 章	聚乙烯的改性	160
4.1	聚合过程的改性	160
4.1.1	高压法生产聚乙烯均聚物	161
4.1.2	高压法生产乙烯与极性单体的共聚物	166
4.1.3	生产工艺对线型聚乙烯的改性作用	169
4.1.4	共聚单体对线型聚乙烯的改性作用	179
4.1.5	催化剂对线型聚乙烯的改性作用	180
4.1.6	小结	184
4.2	聚合后处理过程的改性	185
4.2.1	聚乙烯抗热氧化作用	186
4.2.2	聚乙烯的光稳定化作用	198
4.3	成品树脂的改性	208
4.3.1	塑料制品的改性	208
4.3.2	化学改性成聚乙烯的衍生物	212
4.4	聚合填充法聚乙烯	212
	参考文献	215
第 5 章	聚乙烯薄膜	219
5.1	聚乙烯薄膜开发进程	219
5.2	聚乙烯薄膜的市场和应用	221
5.3	聚乙烯薄膜的性能测试和标准化	230
5.3.1	分子基本参数	230
5.3.2	力学性能	231
5.3.3	物化性能	232
5.3.4	光学及外观性能	233
5.3.5	我国聚乙烯薄膜制品的标准	233
5.4	膜用高压低密度聚乙烯(HP-LDPE)树脂	235
5.4.1	概况	235
5.4.2	典型的 HP-LDPE 树脂和薄膜的性能及其加工条件	236

5.4.3	加工原则	241
5.5	膜用线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 树脂	247
5.5.1	概况	247
5.5.2	典型的 LLDPE 树脂和薄膜的性能及其加工条件	249
5.5.3	加工原则	252
5.5.4	掺混作用	253
5.5.5	熔体破裂	258
5.6	膜用很低/超低密度聚乙烯 (VLDPE/ULDPE) 树脂	258
5.6.1	概况	258
5.6.2	典型的膜用 VLDPE/ULDPE 树脂和薄膜性能	259
5.6.3	加工原则	262
5.7	膜用高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂	263
5.7.1	概况	263
5.7.2	典型的 HDPE 膜用树脂和薄膜性能及其加工条件	264
5.7.3	双轴取向和膜泡的几何形状	267
5.7.4	加工原则	269
5.8	膜用乙烯-乙酸乙酯 (EVA) 树脂	271
5.8.1	概况	271
5.8.2	膜用 EVA 树脂及薄膜性能	273
5.8.3	加工原则	275
5.9	膜用乙烯-丙烯酸甲酯 (EMA) 树脂	275
5.9.1	概况	275
5.9.2	加工原则	277
5.10	膜用乙烯-(甲基)丙烯酸 E(M)AA 共聚物	277
5.10.1	概况	277
5.10.2	加工原则	279
5.11	膜用离子聚合物 (Ionomer)	279
5.11.1	概况	279
5.11.2	加工原则	282
5.12	薄膜挤出工艺	283
5.12.1	概况	283
5.12.2	供料工序	284
5.12.3	挤出工序	284

5.12.4	成膜及冷却工序	285
5.12.5	后处理工序	289
5.13	共挤出工艺	290
5.13.1	概况	290
5.13.2	共挤出设备	291
5.13.3	共挤吹管膜口模	292
5.13.4	共挤流延口模	292
5.13.5	共挤用聚合物的选择	295
5.13.6	共挤膜的操作原则	299
5.14	挤出螺杆与挤出机	301
5.14.1	挤出螺杆的任务	301
5.14.2	螺杆和机筒的结构	302
5.14.3	挤出机的功能	307
5.14.4	机筒及螺杆的结构材料	311
5.14.5	驱动机电设施	312
5.15	挤吹膜成膜设备	313
5.15.1	挤吹口模	313
5.15.2	挤吹膜冷却系统	319
5.16	流延膜工艺成膜设备	325
5.16.1	平挤口模	325
5.16.2	骤冷设备	328
	参考文献	330
第 6 章	注塑成型	335
6.1	注塑机的结构、工作原理及工作参数	335
6.1.1	注塑机的结构	335
6.1.2	注塑机的基本参数	341
6.1.3	注塑机的工作原理	346
6.1.4	注塑机的主要参数的调节技能	347
6.1.5	注塑机的安装	349
6.1.6	注塑机的调试	351
6.1.7	注塑机的各部分的维护和保养	355
6.2	聚乙烯的成型方法和相应设备	358
6.2.1	发泡注塑成型	358

6.2.2	精密注塑成型	363
6.2.3	压注成型	363
6.2.4	气体辅助注塑成型	365
6.2.5	动态注塑机	368
6.2.6	注吹中空成型	369
6.2.7	多组分注塑成型	371
6.3	制品的缺陷和处理方法	373
6.3.1	欠注故障分析及排除方法	373
6.3.2	溢料飞边的故障分析及排除方法	375
6.3.3	熔接痕的故障分析及排除方法	376
6.3.4	波流痕的故障分析及排除方法	377
6.3.5	浇口附近表面浑浊及斑纹故障分析及排除方法	378
6.3.6	裂纹及破裂的故障分析及排除方法	379
6.3.7	翘曲变形故障分析及排除方法	381
6.3.8	尺寸不稳定的故障分析及排除方法	383
6.3.9	凹陷及缩痕的故障分析及排除方法	385
6.3.10	气泡及真空泡故障分析及排除方法	386
6.3.11	糊斑的故障分析及排除方法	387
6.3.12	变色及色泽不均故障分析及排除方法	389
6.3.13	表面光泽不良的故障分析及排除方法	391
6.3.14	杂质及冷料僵块故障分析及排除方法	392
6.3.15	粘模及脱模不良的故障分析及排除方法	393
第7章	聚乙烯中空吹塑制品	397
7.1	绪言	397
7.2	中空吹塑用原材料及其特征	401
7.2.1	中空吹塑用 PE 材料	401
7.2.2	吹塑成型中原材料的特征	405
7.3	重要的中空吹塑制品	408
7.3.1	HDPE 汽车塑料燃油箱	408
7.3.2	HDPE 塑料瓶	417
7.3.3	HDPE L 环形桶	418
7.4	中空吹塑成型方法和设备	419
7.4.1	吹塑成型原理	419

7.4.2	吹塑成型方法	421
7.4.3	型坯控制程序	429
7.4.4	制品的二次加工	431
7.4.5	中空吹塑常见困难及其解决办法	432
7.5	中空吹塑制品今后发展方向	435
	参考文献	437
第 8 章	电线电缆	440
8.1	聚乙烯通信电缆绝缘料	440
8.1.1	聚乙烯实心绝缘电缆	440
8.1.2	微孔绝缘填充通信电缆	447
8.1.3	聚乙烯通信电缆的稳定作用和使用寿命	452
8.2	通信电缆护套料	460
8.3	交联聚乙烯动力电缆料	465
8.3.1	可交联聚乙烯 (XLPE) 概况	465
8.3.2	可水交联的硅烷改性聚乙烯	471
8.4	最新进展与展望	473
8.4.1	通讯电缆	473
8.4.2	动力电缆	474
8.4.3	聚合物形态	477
8.4.4	挤出的模拟化	478
	参考文献	479
第 9 章	聚乙烯管道	482
9.1	聚乙烯管材料的发展	482
9.1.1	开发进程	482
9.1.2	双峰分布聚乙烯	487
9.1.3	聚乙烯管道的优势	489
9.1.4	新材料展望	493
9.2	聚乙烯压力管道	494
9.2.1	命名与分类	494
9.2.2	影响寿命的因素	498
9.2.3	寿命评估的方法	505
9.2.4	性能表征	509
9.2.5	聚乙烯压力管材标准要求分析	515

9.3	聚乙烯管道的应用	519
9.3.1	燃气管	520
9.3.2	给水管	521
9.3.3	排水管	522
9.3.4	农业用管	524
9.3.5	超高分子量聚乙烯管	525
9.3.6	交联聚乙烯管 (PE-X 管)	527
9.3.7	铝塑复合管 (PAP 管)	529
9.3.8	钢塑复合管	531
9.4	成型工艺和设备	534
9.4.1	聚乙烯管材挤出成型工艺和设备	534
9.4.2	超高分子量聚乙烯管材的成型工艺	539
9.4.3	交联聚乙烯管材的成型工艺	541
9.4.4	铝塑复合管的成型工艺	543
9.4.5	结构壁聚乙烯管材的成型工艺	545
9.4.6	聚乙烯包覆金属复合管的成型工艺	545
9.5	聚乙烯管材的焊接	547
9.5.1	热熔焊接	547
9.5.2	电熔焊接	550
附件 1	我国主要的聚乙烯管生产企业	553
附件 2	有关给水用和燃气用聚乙烯管材管件的产品标准、测试标准、 设计施工和验收规范情况	557
附件 3	生产高等级管材用聚乙烯的主要石化企业	565
	参考文献	565
第 10 章	聚乙烯滚塑成型	569
10.1	滚塑工业开发进程	569
10.2	滚塑工艺过程	574
10.2.1	工艺简要说明	574
10.2.2	工艺讨论和剖析	575
10.2.3	滚塑工艺特点	578
10.3	滚塑用聚乙烯树脂	581
10.3.1	概况	581
10.3.2	滚塑用 LLDPE 树脂	582

10.3.3	气相法滚塑用 LLDPE 树脂的基本特性	584
10.3.4	滚塑工艺与聚乙烯树脂性能的关系	585
10.3.5	滚塑级聚乙烯树脂的性能指标	588
10.3.6	聚乙烯滚塑制品	589
10.3.7	滚塑制品对原材料的要求	591
10.4	制品设计提示	594
10.5	滚塑机械	601
10.6	模具	603
10.6.1	模具种类	603
10.6.2	传热作用	605
10.6.3	模具选用	607
	参考文献	608
第 11 章	聚烯烃废料的回收与再生	610
11.1	聚烯烃材料的环境适应性	610
11.2	塑料制品带来的环境问题	611
11.2.1	城市垃圾中的塑料垃圾	611
11.2.2	塑料地膜的农田污染	612
11.2.3	塑料制品的环境景观污染	613
11.2.4	解决塑料制品环境问题的途径	614
11.3	聚烯烃制品的回收利用	614
11.3.1	回收利用方法	615
11.3.2	回收利用前的准备工作	615
11.3.3	回收再生二次原料	621
11.3.4	实例	624
11.4	可环境降解聚烯烃	634
11.4.1	生物降解聚烯烃	636
11.4.2	光降解聚烯烃	644
11.4.3	化学降解聚烯烃	645
	参考文献	646

第 1 章 绪 论

1.1 历史沿革 and 开发进程^[1]

聚乙烯工业化已有 60 来年的历史，聚乙烯现在是世界上产量最大、品种繁多的最重要的合成树脂之一。其应用已深入到国民经济各个部门和人民的日常生活中，这是全世界几代科技和营销人员不断致力于研究和开拓的成果。发明聚乙烯的过程是不平坦的，戏剧性的，是先由化学家偶然地制造出来，认识到它的重要性而后予以发展的。

1.1.1 高压聚乙烯工艺的开发

早在 1898 年首先由 Von Pechmann 等^[2,3]将重氮甲烷分解制成聚乙烯。严格地说，所得到的是聚亚甲基。聚亚甲基与线型聚乙烯的差别是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。Friedrich 等在 1930 年报道乙烯偶然聚合成非气相产物，但并未认识到该事物的重要性，因而没作进一步的研究。同年 Carother 等^[4]用钠与溴化癸烷反应生成石蜡，产物最大的分子量为 1 400。1935 年 Koch 用 Fisher-Tropsh 法以氢还原二氧化碳产得石蜡，其最高分子量近 2 000^[5]以上，上述发现谈不到工业化意义，但不失为开发聚乙烯的前奏曲。

20 世纪 30 年代初期，英国帝国化学工业公司 (ICI) 提出了一个在高压下研究有机化合物反应的计划。在研究乙烯与苯甲醛的高压合成反应时失败了，但发现在反应器内衬上有少量蜡状固体，经鉴定这是乙烯聚合物。

高压反应不能重复，有时发生不可控制的放热反应，压力骤增，甚至使设备损坏。在 20 世纪 30 年代中期，终于找出实现重复性的关键在于使乙烯中含有痕量的氧，氧与乙烯反应生成过氧化物，然