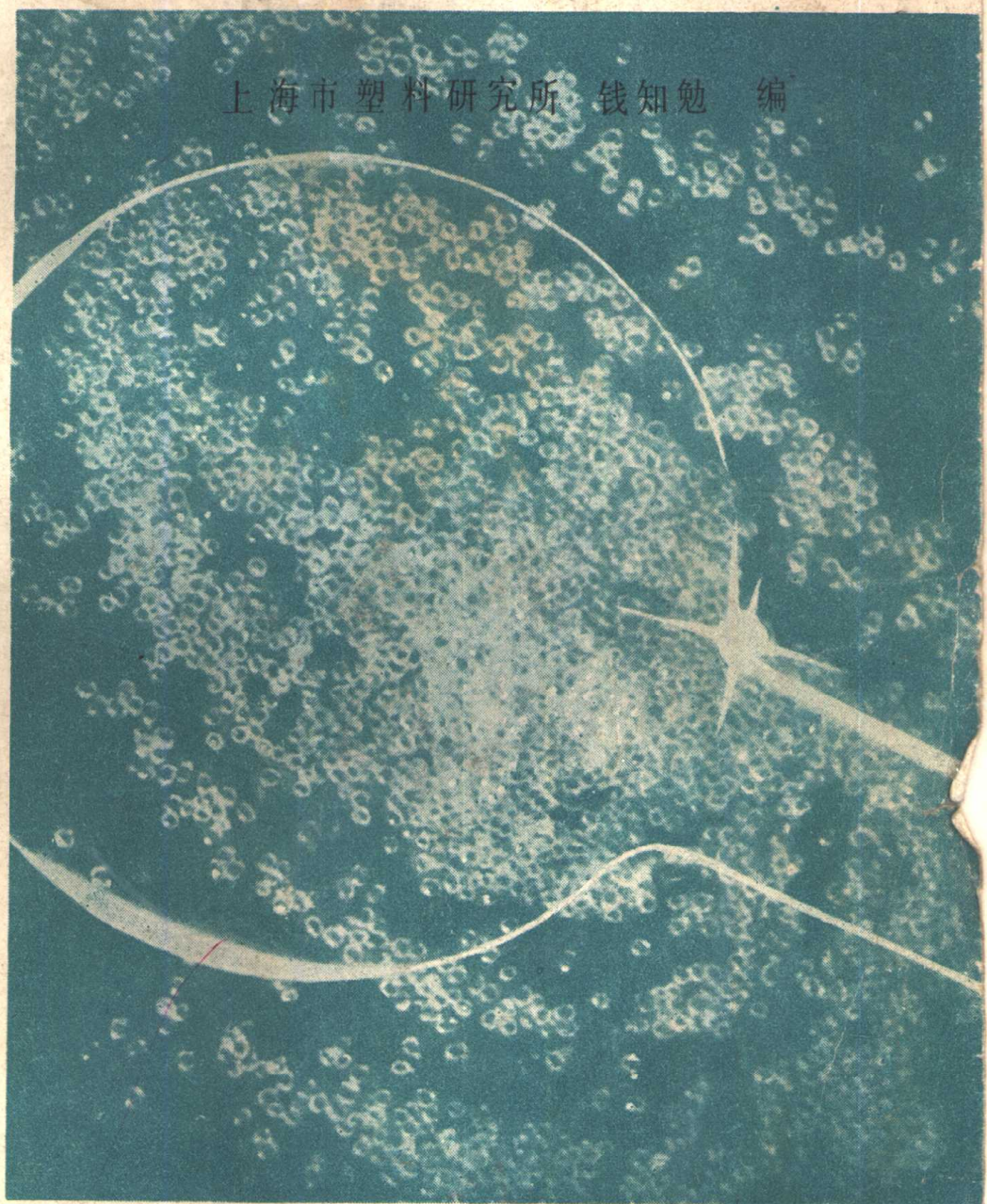


塑料性能应用手册

上海市塑料研究所 钱知勉 编



上海科学技术文献出版社

塑料性能应用手册

上海市塑料研究所 钱知勉编

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
浙江洛舍印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 32 字数 798,000

1980年2月第1版 1982年7月第3次印刷

印数: 18,351—28,350

书号: 15192.70 定价: 3.90 元

《科技新书目》149-88

序 言

三十年前还比较陌生的塑料现在已闯进了工农业生产、国防军工和日常生活的各个领域。作为一种原料易得、性能优越、加工方便、价格低廉的有机合成材料在浩瀚的材料之中已经独树一帜，获得了超过金属的发展速度。据国外预测，到 1983 年世界的塑料体积产量将与钢铁相同，而再过二十七年即到 2010 年时塑料的重量产量将与钢铁相等，这就充分说明塑料在整个材料工业中所占的地位之重要了。

我国的塑料工业是在 1958 年大跃进年代里开始兴建起来的，经过二十年来的发展虽然产量还不多，但是大类塑料品种已经几乎齐全。随着原料路线的合理化，工艺过程的连续化，生产设备的大型化，可以期望在近几年内我国的塑料产量将获得迅速的增长，人们对它的接触也会越来越频繁了。但是塑料工业的发展历史毕竟不能与金属、木材、玻璃等这些经典的材料工业相比，特别在我国还刚处于幼年的发展时期。人们要应用塑料就必须先对它的全过程有一个概括的了解，才能知道是否使用得当。可是塑料的品种繁多相互间又有差异，这就给不熟悉塑料的人带来不少困难；在这么多品种面前到底该选用哪一个品种其性能才能满足工艺要求？才能物尽其用？才能经济合理？于是产生了一系列问题，往往感到国内这方面的参考资料不足。基于这样的目的，试编了这本“塑料性能与应用手册”，供读者参考。

编写“塑料性能应用手册”的素材取自国内外各种期刊书籍，因此对本书中所述之性能数据有待读者鉴别。而且单位前后不能统一，有的地方用英制，有的却用公制，为了弥补这一缺陷，故在本书附录中加了一节单位换算表。

限于作者业务水平，书中错误不当之处一定不少，敬请读者不吝赐教。

上海市塑料研究所 钱知勉
一九七九、十二

目 录

第一章 聚烯烃塑料

第一节 聚乙烯及共聚物	(1)
聚乙烯(PE)	(1)
交联聚乙烯	(14)
氯化聚乙烯(CPE)	(18)
乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)	(22)
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)	(26)
第二节 聚丙烯(PP)	(29)
第三节 聚丁烯-1(PB-1)	(40)
第四节 聚苯乙烯(PS)	(44)
第五节 改性聚苯乙烯	(51)
ABS	(51)
AAS(ASA)	(58)
ACS	(61)
EPSAN	(63)
MBS	(64)
AS(SAN)	(65)
BS(BDS)	(66)
第六节 聚4-甲基戊烯-1(TPX)	(66)
第七节 离子聚合物(Ionomer)	(70)
第八节 聚异质同晶体(Polyallomer)	(72)
第九节 聚降冰片烯(PN)	(74)

第二章 乙烯基塑料

第一节 聚氯乙烯(PVC)	(76)
一般聚氯乙烯(PVC)	(76)
氯化聚氯乙烯(CPVC)	(91)
改性聚氯乙烯	(92)
特种聚氯乙烯	(95)
第二节 聚偏氯乙烯(PVDC)	(95)
第三节 聚醋酸乙烯酯(PVAc)	(102)
第四节 聚乙烯醇(PVA)	(106)
第五节 聚乙烯醇缩醛	(110)
第六节 聚乙烯呋唑(PVCA)	(116)

第三章 丙烯酸塑料(Acrylio)

第一节	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	(121)
第二节	聚 2-氯代丙烯酸甲酯	(134)
第三节	聚 2-氰基丙烯酸甲酯	(137)
第四节	改性丙烯酸树脂	(139)
	甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物	(139)
	甲基丙烯酸甲酯/丁二烯共聚物	(140)
	聚甲基丙烯酸甲酯/聚碳酸酯共混塑料	(141)
第四章	聚酰胺(尼龙, Nylon)	
第一节	尼龙塑料的共性	(142)
第二节	尼龙 6	(146)
第三节	MC 尼龙	(152)
第四节	尼龙 66	(154)
第五节	尼龙 610	(161)
第六节	尼龙 1010	(164)
第七节	尼龙 11	(168)
第八节	尼龙 12	(173)
第九节	透明尼龙	(175)
第十节	芳香尼龙	(176)
第十一节	其它尼龙	(178)
	尼龙 1	(179)
	尼龙 3	(179)
	尼龙 4	(179)
	尼龙 6T	(181)
	尼龙 612	(181)
	尼龙 7	(182)
	尼龙 8	(183)
	尼龙 9	(184)
	尼龙 1313	(185)
	聚环酰胺(Q ₂)	(186)
第十二节	几种尼龙性能比较表	(187)
第五章	聚苯醚酯	
第一节	聚甲醛(Acetal, Pom)	(188)
第二节	氯化聚醚(Penton)	(196)
第三节	聚酚氧(Phenoxy)	(203)
第四节	聚苯醚及改性聚苯醚(PPO 及 Noryl)	(208)
第五节	聚苯硫醚(PPS)	(218)
第六节	聚砒(PSF)	(221)
	双酚 A 聚砒	(222)
	改性聚砒	(230)

聚芳砜	(234)
聚醚砜	(238)
第七节 聚碳酸酯(PC)	(240)
第八节 饱和聚酯	(250)
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	(250)
聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT, PTMT)	(258)
玻纤增强聚酯(X-917)	(262)
第九节 聚芳酯(U 聚合物)	(264)
第六章 氟塑料	
第一节 聚四氟乙烯(PTFE, F_4)	(266)
第二节 聚全氟代乙丙烯(FEP, F_{46})	(275)
第三节 聚三氟氯乙烯(PCTFE, F_3)	(279)
第四节 聚偏氟乙烯(PVDF)	(283)
第五节 聚氟乙烯(PVF)	(287)
第六节 其它氟塑料	(290)
偏氟乙烯/三氟氯乙烯共聚物(F-23, 3M)	(292)
偏氟乙烯/四氟乙烯共聚物(F-24, 氟伦)	(292)
偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物(F-26, Viton A)	(293)
三氟氯乙烯/乙烯共聚物(F-30)	(294)
四氟乙烯/乙烯共聚物(F-40)	(296)
可溶性聚四氟乙烯(PFA)	(298)
偏氟乙烯/六氟异丁烯共聚物(CM-1)	(299)
第七章 纤维素塑料(Cellulose)	
第一节 纤维素塑料综述	(300)
第二节 硝酸纤维素(CN)	(309)
第三节 醋酸纤维素(CA)	(312)
第四节 醋酸丙酸和醋酸丁酸纤维素(CAP、CAB)	(316)
第五节 乙基纤维素和氰乙基纤维素(EC、CEC)	(319)
第八章 聚酯酯	
第一节 不饱和聚酯树脂	(323)
第二节 醇酸树脂(Alkyd)	(332)
第三节 烯丙基树脂(Allyl)	(335)
第四节 聚二苯醚(Doryl)	(343)
第五节 聚苯酯(Ekonol 及 Ekkcel)	(348)
第九章 芳杂环聚合物	
第一节 聚苯	(353)
聚苯撑(Polyphenylene)	(353)
聚对二甲苯(Parylene)	(357)
第二节 聚酰亚胺(PI)	(360)

不熔性聚酰亚胺	(360)
可熔性聚酰亚胺	(367)
改性聚酰亚胺	(370)
第三节 聚唑	(376)
聚苯并咪唑 (PBI)	(376)
聚苯并噻唑 (PBT)	(381)
聚苯并𫫇唑 (PBO)	(383)
第四节 体型聚合物	(384)
吡咙 (Pyrroline)	(385)
BBB 和 BBL 聚合物	(388)
第十章 聚氨酯 (PU)	
第一节 概述	(390)
第二节 泡沫塑料	(397)
第三节 弹性体	(402)
第十一章 环氧树脂 (Ep)	(405)
第一节 树脂	(405)
第二节 应用	(418)
第十二章 有机硅 (Silicone)	
第一节 概述	(423)
第二节 硅油	(427)
第三节 硅橡胶	(429)
第四节 硅树脂	(432)
第五节 硅塑料	(433)
第十三章 酚醛树脂 (PF) 及 Xylok 树脂	(436)
第十四章 氨基树脂	(446)
第一节 脲-甲醛树脂 (UF)	(446)
第二节 蜜胺-甲醛树脂 (MF)	(448)
第三节 苯胺-甲醛树脂 (AF)	(450)
第十五章 呋喃树脂	(453)
附 录	
常用塑料性能数据表	(458)
塑料性能含义简介	(487)
塑料加工用助剂简介	(494)
塑料加工方法简介	(493)
计量单位换算	(501)
名词解释	(505)

第一章 聚烯烃塑料

本章所述的聚烯烃包括含有 C_2 , C_3 , C_4 , C_5 之不饱和烯烃的聚合物及其共聚物等。主要品种有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及苯乙烯的共聚物 ABS, 聚丁烯, 聚 4-甲基戊烯-1, 离子聚合物, 异质同晶聚合物等。

第一节 聚乙烯及共聚物

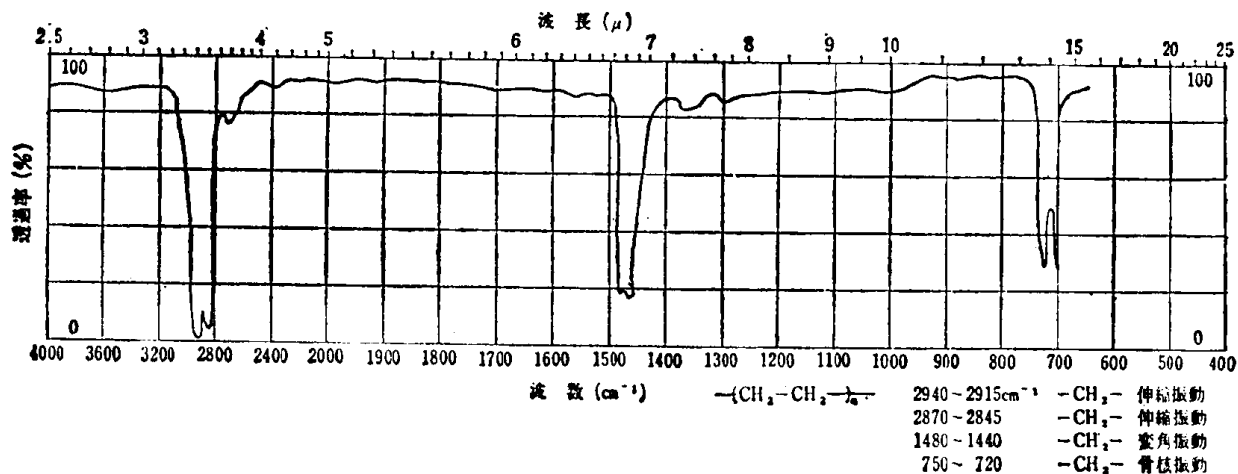
聚乙烯 (Polyethylene, PE)

一、概述

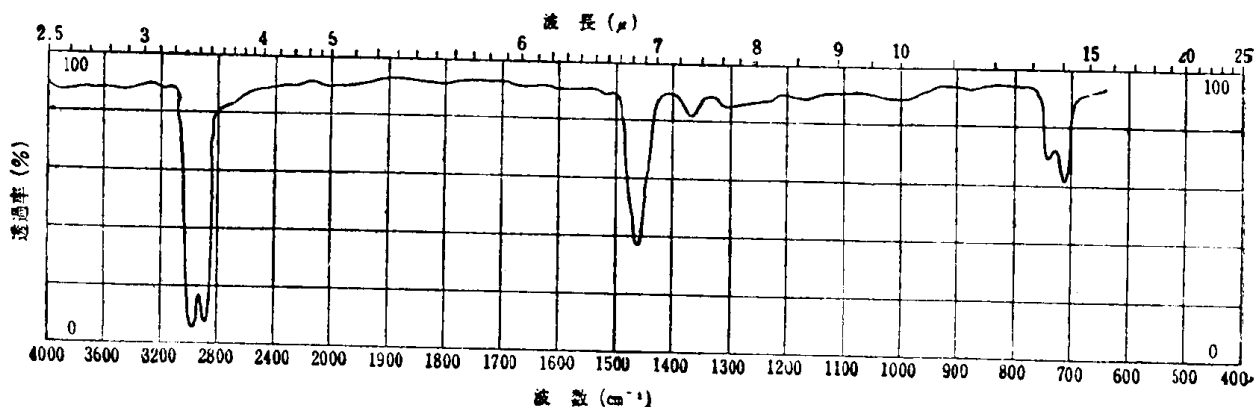
(一) 名称、结构

乙烯进行加聚而成的高分子化合物即聚乙烯, 在分子结构中仅有 C、H 两元素。分子式为 $[-CH_2-CH_2-]_n$, 作为塑料的聚乙烯分子量要达 1 万以上, 根据聚合条件的不同实际分子量可从 1 万至几百万不等。

高密度聚乙烯的红外线吸收光谱图:



低密度聚乙烯的红外线吸收光谱图:



测量聚乙烯分子量的方法有溶液渗透压法、光散射法、冰点降低法、沸点上升法。用光散射法可测得聚乙烯的重均分子量 $\bar{M}_w$ ，而用渗透压法可测数均分子量 $\bar{M}_n$ ； $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 之比可表示分子量分布宽度，分子量分布对性能影响见表 1-1-2。

高压聚乙烯在 75°C 二甲苯中的特性粘度与数均分子量关系为 $[\eta] = 1.35 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.63}$ 。

低压聚乙烯在 130°C 四氢化萘中，用光散射法测得的特性粘度与分子量的关系为 $[\eta] = 4.60 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.725}$ 。

聚乙烯是一种结晶高聚物，结晶度可通过密度、X 射线、红外吸收光谱、核磁共振、比热等法测定。在低密度范围内它与密度成正比。而结晶度的大小、排列、微晶结构等与聚乙烯种类(制造方法)、加工及处理的条件有关。影响聚乙烯性能之最重要的结构因素是：分子量大小及分布、分子的支化度、结晶度——在聚乙烯的分子中除大部分是直链线型结构外，也存在由链转移所致的支链、侧基端梢上的甲基及其他不饱和基团，见表 1-1-1。

表 1-1-1 聚乙烯分子中支化及不饱和基团的分布

聚乙烯类型	每 1000 个 C 原子中分布的支化及不饱和基团			
	甲 基 支 化 CH ₃ —	乙 烯 基 CH ₂ =CH—	亚 乙 烯 基 CH ₂ =C=	对-乙烯撑 —CH=CH—
高压聚乙烯	20	—	0.3	—
低压聚乙烯	7	0.4	0.3	0.1
中压聚乙烯	<2	1.8	—	—

(二) 单体、聚合

1. 单体 单体乙烯的制法有乙醇脱水、乙炔加氢、工业废气和天然气中分离乙烯等，但目前世界上取得大量乙烯的最主要方法是由石油烷烃热裂解后，分离精制而得。

作为石油烷烃的原料又有下列各种：炼厂气，从天然气中分离的乙烷、丙烷，液态烃——石蜡、轻油、重油、原油等，可按不同的资源和设备状况选用。

(1) 石油烷烃的热裂解方法有下列几种：

I. 管式加热炉法：为最普遍采用的方法，把石油烷烃(原料)通入加热管中，管外置于燃烧炉中加热致裂解。

II. 蒸汽裂解法：用大量的过热蒸汽作为传热介质使石油烷烃热裂解。裂解物与管式加热炉法相仿，但由于大量的过热蒸汽使烷烃的分压降低，故有抑制副反应及碳素析出之利。

III. 移动层式：用球形或圆柱形的固体颗粒作为循环的传热介质如沙，使石油烷烃受热裂解。它能得到比管式加热炉更高的温度而使游离碳析出。

IV. 蓄热炉式：用固定的加热炉床使石油烷烃加热裂解。

V. 部分燃烧法：使用部分石油烷烃经燃烧后所产生的热量来裂解其余的石油烷烃法。

(2) 裂解气体的分离精制法有下列三种：

I. 高压低温法

II. 低压深冷法

III. 吸收法

单体乙烯的物化性能如下:

常温下的乙烯为无色易燃气体, 沸点 $-103.71^{\circ}\text{C}/760$ 毫米汞柱; 熔点 -169.15°C ; 折光率为 1.363; 临界温度 9.90°C ; 临界压力 50.5 公斤/厘米²; 临界密度 0.227 克/毫升; 与 O_2 的燃烧极限为 2.9~80 份体积 %; 与空气燃烧极限为 2.8~29 份体积 %。0 $^{\circ}\text{C}$ 时 1 体积的水能溶解乙烯 0.25 体积而酒精能溶解乙烯 3.59 体积。乙烯在 350 $^{\circ}\text{C}$ 以下是稳定的, 提高温度分解为甲烷和乙炔进而变为碳和氢。乙烯由于存在不饱和双键使它的反应能力很强, 容易发生水化(得乙醇), 氯化(得氯乙烯和二氯乙烷), 溴化(得溴乙烯), 氧化(得环氧乙烷), 氯磺化等反应且本身能聚合, 与丙烯和丁烯等又能共聚。

2. 聚合 根据工艺条件的不同可产生三种聚合方法, 从而得到三种不同密度的聚乙烯。

(1) 高压聚合法(ICI 法)

I. 聚合条件: 压力: 1500~3000 公斤/厘米²; 温度: 180~200 $^{\circ}\text{C}$; 催化剂: 氧气, 有机过氧化物等; 乙烯单体纯度达 99% 以上。

II. 聚合机理: 游离基型聚合反应, 存在链引发、增长、传递、终止这四个过程。由于反应温度较高, 故容易发生链传递而产生分支较多的线型大分子。

III. 工艺过程: 乙烯气体自贮气柜送入压缩机达到反应所需的高压, 通过油气分离器后即送入热压釜或管式反应器。管式反应器分两段, 第一段管外保持 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热乙烯气体, 再进入保持 100 $^{\circ}\text{C}$ 的第二段管, 乙烯在此聚合并放出大量的聚合热(800~1000 卡/克), 因此第二段管也起冷却释去聚合热的作用, 当聚合物和未反应的乙烯通入受器, 压力降至常压后, 乙烯经捕集后入洗涤塔再次反应而生成的聚乙烯则从受器中放出。

高压法获得密度为 0.910~0.925 的低密度聚乙烯, 结晶度为 55~65%。

(2) 中压聚合法(菲利浦法)

I. 聚合条件: 压力: 18~80 公斤/厘米²; 温度: 130~270 $^{\circ}\text{C}$; 乙烯溶于烷烃溶剂中溶液聚合; 催化剂: 过渡金属氧化物。

II. 聚合机理: 离子型催化聚合——催化剂表面上的 Cr 离子, 由于它的 α 层电子未满而能吸收乙烯的一对电子从而产生活性而发生聚合。

中压法获得结晶度为 90%、密度为 0.926~0.940 的中密度聚乙烯及 0.941~0.965 的高密度聚乙烯。

(3) 低压聚合法(齐格勒法)

I. 聚合条件: 压力: 14 公斤/厘米²; 温度: 100 $^{\circ}\text{C}$; 催化剂: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ 的复合催化剂溶于烷烃溶剂(汽油等)中成为浆状催化剂。

II. 聚合机理: 至今尚未完全明了, 一般认为是阴离子型聚合过程, 但有人认为应视催化剂中两种组份的比率而定。当 TiCl_4 过量时, 催化剂表面主要是阳离子, 表现为阳离子催化效应; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 过量时, 催化剂表面主要是阴离子, 则表现为阴离子催化效应。

III. 工艺过程: 把悬浮于溶剂(汽油)中的催化剂和乙烯一起送入反应器, 通常为立式塔型聚合器, 能加热及冷却, 塔底装有多层式搅拌螺旋桨。聚合为放热反应需冷却至一定温度保持之。反应生成物在催化剂分解槽中加入甲醇使催化剂分解并过滤、干燥, 去掉溶剂(回收)就得到低压聚乙烯。根据不同的催化剂种类、浓度、Al/Ti 比、聚合温度、添加剂, 可以制得性能有所不同的各种牌号的低压聚乙烯树脂。

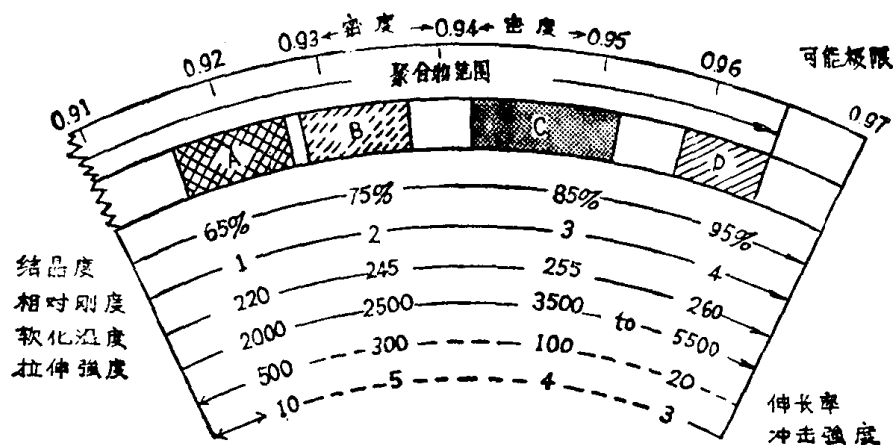


图 1-1-1 不同聚合方法所获聚乙烯的性能比较

A—高压聚乙烯 B—乙烯共聚物 C—齐格勒低压聚乙烯 D—菲利浦中压聚乙烯
软化温度为 °F, 拉伸强度为磅/时², 伸长率为 %

低压法获得密度为 0.941~0.965 的高密度聚乙烯, 结晶度为 85~90%, 根据不同的工艺条件也可获得分子量在 150 万以上的超高分子量聚乙烯。

上述三种聚合方法所得聚乙烯性能可用图 1-1-1 来综述。

(三) 发展简史

最先发明的聚乙烯是高压法即低密度聚乙烯(0.910~0.925), 次为低压及中压法即高密度聚乙烯(0.941~0.965)。1933 年英国 ICI 公司首先发现在 1000~3000 公斤/厘米² 高压下, 乙烯能聚合成白色腊状固体即聚乙烯, 1937 年获得了这种高压聚乙烯的专利权, 1939 年开始工业生产。当时主要作为通讯电缆应用, 这方面的应用特别受到第二次世界大战的刺激, 使聚乙烯产量随之猛增, 世界各国都迅速发展高压聚乙烯。直到 1953 年德国的齐格勒 (K. Ziegler) 发现用特殊的有机金属化合物作催化剂可使乙烯在低温低压下聚合而获得高密度聚乙烯, 到 1957 年德国和美国都将低压法投入了工业化生产。而在 1954 年美国的菲利浦石油公司用金属氧化物作催化剂在 30~80 公斤/厘米² 压力下聚合亦获得了高密度聚乙烯, 并于 1957 年工业化, 这就是中压法聚乙烯。

这三种不同聚合方法的聚乙烯从数量看至今仍以高压聚乙烯为主, 高压聚乙烯与中低压聚乙烯的消费量之比约为 3:1~2:1。

(四) 国外商标

低、中、高密度聚乙烯分别以 L. M. H. 表示之。

Alathon (L. M. H. Du pont, 美国)

Alkathene (L. ICI. 英)

Dow (L. M. H., Dow Chem. Co. 美)

Fortiflex (L. M. H, Celanese Co. 美)

✓ Hi-Fax (H. Hercules Powder Co. 美)

Hi-Zex (H, 日立化学公司, 日本)

✓ Hostalen (H, Hoechst, 西德, 法国)

Lupolen (L, BASF Co. 西德)

Marex (L. M. H., Phillips Chem. Co. 美)

Monsanto(L. M. H., Monsanto Chem. Co. 美)

Moplen Ro(H, Montedison, 意)

Novetec(L. M. H., 三菱油化公司, 日本)

Plastylene (L, Ethylene plastique, 法)

Natene(H, Naphtha Chimie, 法)

Bakelite PE(L. M. H., UCC, 英、美、加等)

Bexpand SF (可发泡)(Bakelite Xylonix Ltd, 英)

Eltex, (H, Solvey Cie, 比利时)

Petrothene (L. M. H., USI, 美)

Polythene(H, UCC, 美)

(五)识别特征

白色腊状半透明材料,柔而韧,稍能伸长,比水轻,无毒。

燃烧特性为: 易燃且离火后继续燃烧,火焰上端呈黄色而下端为蓝色,燃烧时熔融滴落,发出石蜡燃烧时的气味。

二、性能

聚乙烯的物态与结晶度及分子量有关,见图 1-1-2。

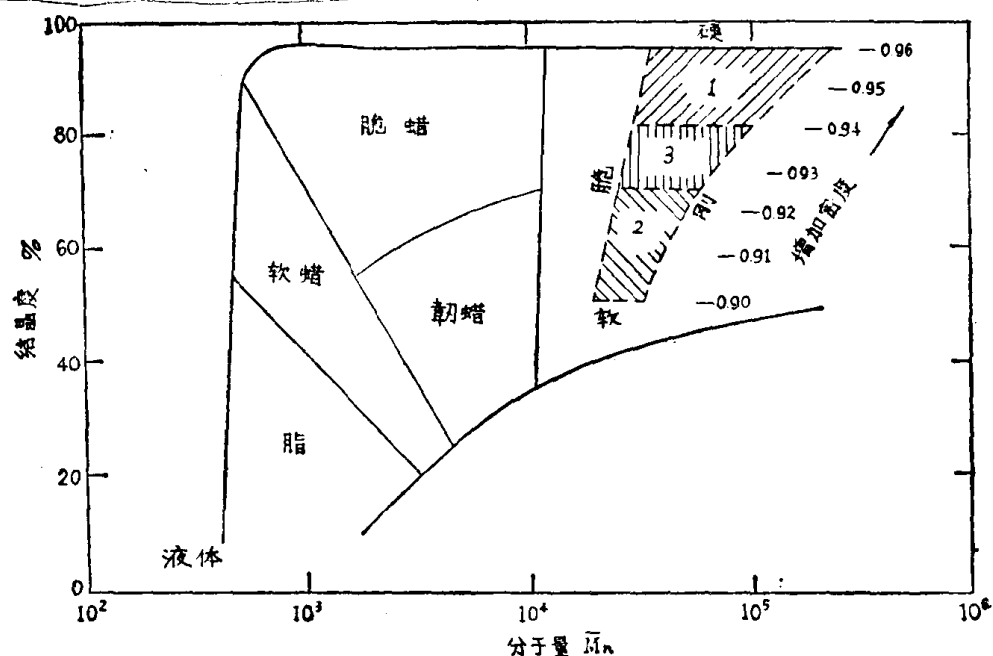


图 1-1-2 聚乙烯物态与结晶度、分子量的关系

1—线型 2—改性 Faivcett 3—Faivcett 型

聚乙烯的各种性能与密度、分子量分布及熔融指数有关,见表 1-1-2。

(一)物理

渗透: 聚乙烯透水率低而有机蒸汽的透过率较大。

光: 聚乙烯的透明度随结晶度的增加而下降,退火处理后不透明而淬火处理后透明。在一定的结晶度下,透明度随分子量增加而上升。0.1 毫米厚的聚乙烯膜能透过波长在 2800~2270Å 的紫外线。聚乙烯一般是各向同性的,经拉伸后具双折射性能,因此它的双折射度取决于结晶度大小。

表 1-1-2 密度、熔融指数、分子量分布对聚乙烯性能的影响

性 能	密 度 上 升	熔融指数增加	分子量分布变宽
1 耐磨性	↑	↓	↓
2 阻透性	↑		
3 抗粘连性	↑	↓	
4 耐脆性	↓	↓	↓
5 脆化温度	↓	↑	↓
6 耐化学性	↑	↓	
7 耐冷流性	↑	↓	↑
8 介电常数	↑ (稍)		
9 光泽	↑	↑	
10 硬度	↑	↓ (稍)	
11 霞度	↓	↓	
12 冲击强度	↓	↓	↓
13 长期载荷能力	↑	↓	↑
14 熔融弹性		↓	↑
15 熔融延伸性		↑	↓
16 熔融强度		↓	↑
17 熔融粘度		↓	
18 成型后收缩率	↓	↓	
19 渗透性	↓	↑ (稍)	
20 折光率	↑ (稍)		
21 破碎时的临界剪切应力		↑	↓
22 软化温度	↑		↑
23 比热	↓ (稍)		
24 刚度	↑	↓ (稍)	
25 耐环境应力开裂性	↓	↓	↓
26 定向薄膜撕裂强度	↓	↓	
27 断裂时伸长率	↓	↓	
28 拉伸模数	↑	↓ (稍)	
29 断裂拉伸强度	↑	↓	
30 拉伸屈服应力	↑	↓ (稍)	
31 导热系数	↑		
32 热膨胀	↓		
33 透明性	↓	↓	
34 粘度, 随剪切速率而变的速率			↑

↑ 表示性能提高 ↓ 表示性能下降

表 1-1-3 聚乙烯和其他树脂的透气率比较*

聚 合 物	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
聚乙烯(密度 0.922)	20	59	280	800
聚乙烯(密度 0.954)	3.3	11	43	180
聚偏氯乙烯	0.01	0.05	0.29	14~100
乙基纤维素	84	265	410	130,000
醋酸纤维素	2.8	7.8	23.8	75,000

* 单位为厘米³/厘米²·秒·厘米汞柱×10¹¹

密度：当两种不同密度的聚乙烯以一定的比例混合后，可按图 1-1-3 来计算其混合物的密度。

混合聚乙烯密度计算举例：

如 0.96 PE 50% 与 0.93 PE 50% 相混则先将 0.96 和 0.93 两点间画一直线，然后在 50% 组份处作垂直线相交，该点的密度为 0.945 即混合密度为 0.945。

同理 0.96 PE 25% 与 0.916 PE 75% 相混时混合密度为 0.927。0.96 PE 50% 与 0.916 PE 50% 相混时混合密度为 0.938。

(二) 机械

聚乙烯分子中晶相的存在使它虽然有较低的玻璃化温度但在较宽的温度范围内能保持它的机械性能。通常衡量聚乙烯机械强度最重要的指标是初度，它与密度成正比例，随温度上升而下降，这特别对高支化度的聚乙烯情况更甚。

聚乙烯的拉伸性能见表 1-1-4。

应力开裂：应力开裂是指塑料制品在小于其短时机械强度的拉应力作用下，发生内部或外部的裂纹，这种应力是塑料在加工过程中，高分子链段受到强迫高弹形变后，趋于回复的一种力量，故也称内应力。加速应力开裂的外因有热、溶剂、氧化、环境、疲劳等。聚乙烯的环

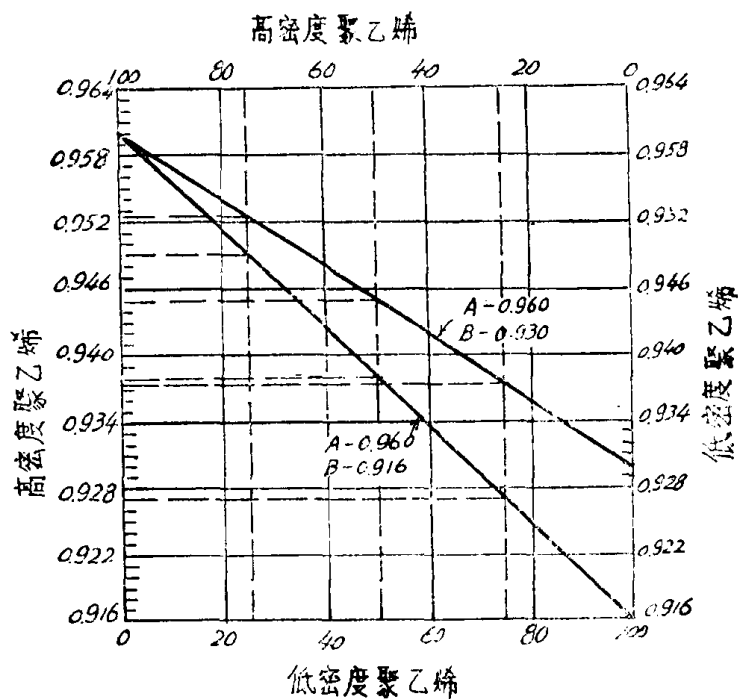


图 1-1-3 混合聚乙烯密度计算图

表 1-1-4 聚乙烯的拉伸性能

最大熔融指数	最低拉伸强度 磅/吋 ²	最小极限伸长率 %
密度 0.910~0.925		
>25	800	50
25	1200	300
10	1500	400
1	1800	400
0.3	1800	500
密度 0.926~0.940		
>25	1400	50
25	1400	200
10	1800	400
密度 0.941~0.965		
>25	2400	50
25	2800	75
10	3200	100

境应力开裂, 诸如在醇、皂浸润剂的作用下使它在受到较小的(小于其短时强度)应力时发生脆性破裂。耐环境应力开裂的性能随熔融指数和(或)密度的下降而改善, 但随分子量分布的变宽而降低。选择适当的树脂、加工条件及添加剂(聚异丁烯、丁基橡胶等)、共聚单体(醋酸乙烯酯)可望得到无应力开裂性又不逊其他性能的聚乙烯。溶剂开裂是由溶剂的溶解或膨润作用使其表层强度下降而致的破碎。热应力开裂是由热量所致的聚乙烯内部物理变化, 不同于无应力也会破碎的热脆化。热应力开裂性对密度较高的聚乙烯作用更甚, 也为熔融指数的增加而加剧。静态疲劳或脆性蠕变破碎与热应力开裂有很密切的关系。聚合物中残留催化剂或某些助剂能作为氧化促进剂。电-机械应力开裂性是氧化应力开裂的特殊类型, 在机械及高压交变电流的电应力作用下, 聚乙烯绝缘体就会发生这种应力开裂。

脆性: 聚乙烯的脆性破碎随密度之增而增又随分子量之减而减, 达到 150 万的超高分子量, 是极为韧性的聚乙烯。聚乙烯制品的脆性与聚乙烯树脂的结构、组成、加工及受热状况有关。

混合聚乙烯熔融指数计算举例:

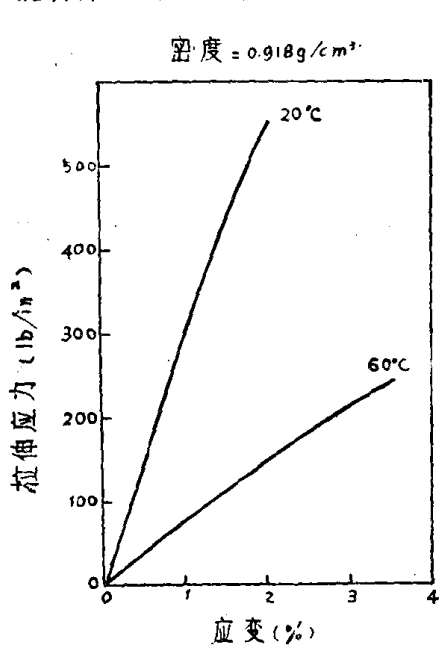


图 1-1-4 高压聚乙烯不同温度下的应力-应变曲线

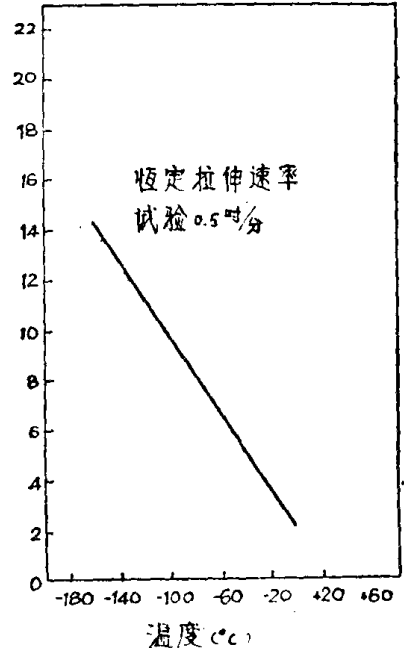


图 1-1-5 高压聚乙烯不同温度下的拉伸屈服应力

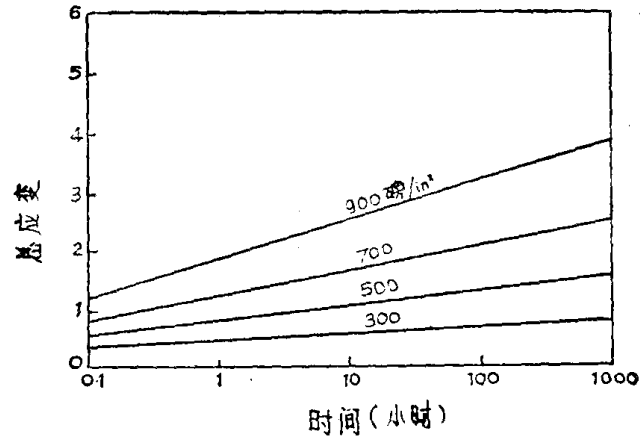


图 1-1-6 低压聚乙烯不同载荷下的应变时间曲线

求熔融指数(MI) 20 的 PE50% 与 MI8 的 PE50% 相混后的混合聚乙烯之 MI, 先将 20 与 8 连成直线再从组份 50% 处作垂线交于 A 点得混合后 MI 为 12.5。

同理 MI3.5 之 PE75% 与 MI20 之 PE25% 相混后的 MI 交于 B 点为 5.4。

MI3.5 的 PE75% 与 MI2 的 PE25% 相混后交于 C 点, 其混合聚乙烯的熔融指数为 3.05。

(三)热

熔点: 线型高分子量聚乙烯的平衡熔点是 137°C , 但达到平衡是难得的; 一般线型聚乙烯在加工或处理时的熔点范围是 $132\sim 135^{\circ}\text{C}$ 。支化聚乙烯的熔点不仅低 (112°C) 而且范围宽, 它取决于支化的数量及排列情况。

玻璃化温度: 聚乙烯的玻璃化温度随结晶度大小即无定形部分的数量和支化的程度而变, 但一般以 -125°C 作为它的玻璃化转变, 此时聚乙烯的分子链段难以移动仅能发生原子键角的改变, 表现为一般的普弹形变状态。

燃烧热: 聚乙烯燃烧热 11094 卡/克(25°C)。

着火温度: 聚乙烯的着火温度 340°C , 自燃温度 349°C , 聚乙烯尘埃着火温度 450°C 。

熔融指数: 是以树脂熔融流动状态来表示分子量的一种指标。把聚乙烯保持在 190°C , 并施加 2160 克的荷重, 此时从直径 2.1 毫米, 长度 8.0 毫米的孔洞挤出 10 分钟后的聚乙烯克数称熔融指数。熔融指数小即树脂的分子量大, 塑料的机械强度大而加工性能变差。

两种熔融指数不同的混合聚乙烯之熔融指数的计算法见图 1-1-7。

(四)电

聚乙烯的电绝缘性能可与所有已知的介电材料相比, 它的介电常数和介电强度与密度的关系很小但与分子量大小有关, 而介电损耗($\lg \delta$)与这二个因素都无关。

(五)环境

1. 化学: 聚乙烯能耐水和稀水溶液, 在高湿度或浸水的条件下它的介电性能和物理性能不变。浓硫酸、浓硝酸及其他氧化剂会缓慢侵蚀聚乙烯。聚乙烯在脂肪烃、芳烃和氯代烃中溶胀, 但它能耐 60°C 以下的大多数溶剂。当溶胀剂挥发后聚乙烯能回复原来的性能, 但少数非挥发性或挥发性不大的物质能引起聚乙烯的永久性损坏。温度大于 70°C 这些烃类会更强烈地侵蚀聚乙烯, 在更高的温度下甚至溶解, 然而在常温下, 聚乙烯没有溶剂。

从溶液中分离出来的聚乙烯, 经冷却后根据温度的不同形成糊膏或胶态。受烃类侵蚀的程度与聚乙烯的分子量和密度有关。

聚乙烯容易光氧化、热氧化、臭氧分解和卤化反应。聚乙烯化学上的惰性及表面的非极

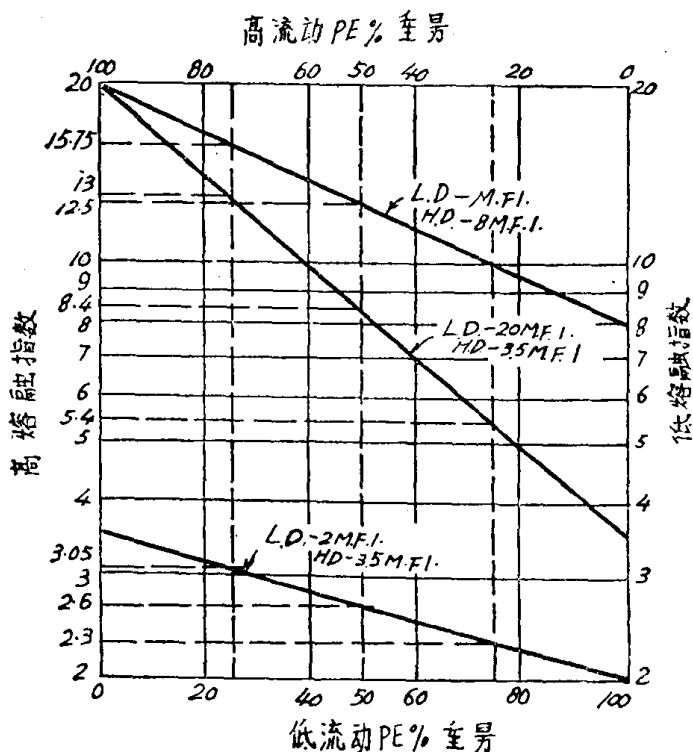
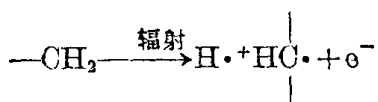


图 1-1-7 混合聚乙烯熔融指数计算法

性使它难以粘接和印刷,非要经过氧化剂处理、火焰处理、放电处理后才有良好的粘接性和对墨水的亲和性(即良好的表面印刷性)。

2. 辐射:聚乙烯经受辐射会发生许多反应如交链、断链、形成不饱和基团等但主要的倾向是交链,



在惰性气体中辐射聚乙烯由于 H_2 的逸出而致失重,在空气中辐射聚乙烯由于 O_2 的加入而使它增重。辐射后的另一个重大变化是分子中增加了不饱和基团,影响它的氧化稳定性而加入抗氧剂则能抑制该过程。但辐射聚乙烯比未辐射过的聚乙烯有更好的耐候性,这就说明由辐射交链所致的分子量增加胜过了由不饱和度引起的影响,聚乙烯对气体和液体的透过性在一般的辐照剂量范围内不变,但在更高的剂量下则透过率明显地下降。在低剂量内 [$10^6 \sim 10^7$ 立泼, 1 立泼(rep) = 0.93 拉特(rad)] 密度的变化小。随辐射剂量的增加结晶度减少,透明度增加,达 $10^9 \sim 10^{10}$ 立泼的剂量时聚乙烯的晶相消失。经过辐射能增加分子量和熔融粘度,在高剂量作用下它的凝胶点上升,不再流动以致使这种聚乙烯不能挤出或其他成型。辐射后的聚乙烯拉伸强度增加而伸长率下降。即使经过低剂量的辐射也能改进聚乙烯的蠕变特性——蠕变作用明显地降低,同时提高耐应力开裂性。聚乙烯在中等剂量辐射下对低温柔性没有影响,高剂量作用下会使结晶度消失,损害其低温性能而在很高剂量作用下则聚合物即使在室温下也发脆。

辐射对聚乙烯电性能的影响:

在足以使聚乙烯的性能发生明显变化的剂量范围内,它的体积电阻、介电强度、耐电弧性与辐射的关系不大,但是随着辐射剂量的增加会增加聚乙烯的电容量,在高能量的辐射下聚乙烯还会出现顷刻的电导性;当离开高能辐射源则电阻又增加。

3. 老化与稳定:聚乙烯在空气(O_2)中的缓慢降解作用受热、紫外线、高能辐射的加速,先是制品的褪色和开裂,发脆直至损坏。在紫外线的作用下发生光降解,致聚乙烯发脆和介电性变劣,炭黑对聚乙烯具最有效的光屏蔽作用,效果远大于有色颜料,有人估计在聚乙烯中添加 2% 的炭黑则聚乙烯电缆的使用寿命延长很多。为获得良好的光稳定性,炭黑的粒度及分散程度是很重要的。除了炭黑有预防光降解作用外,加入某些紫外线吸收剂(如 2, 4-二羟基苯甲酮等)也能起光稳定作用。热氧化的结果在聚乙烯分子中会生成过氧化物和羰基,与光氧化一样也会降低聚乙烯的机械强度和电性能。对聚乙烯的抗热氧化稳定剂,除炭黑也有这种作用外,还有芳香族的伯胺如对苯撑二胺及仲胺如 N-苯基-β 萘胺等。

据国内广州老化研究所介绍的防老化性能较好的聚乙烯配方:

对低压聚乙烯:树脂 100 份(重量),炭黑 2.0,抗氧化剂 H0.35+TETD0.15(H 为 NN'-二苯基对苯二胺, TETD 为二硫化四乙基秋兰姆),该配方在广州地区的耐候性可在五年以上,而不加上述炭黑和抗氧剂之纯树脂经一个月外观,即出现裂纹。

对高压聚乙烯:树脂 100 份,紫外线吸收剂 UV327 0.25+抗氧化剂 OC 0.1[UV 327 为 2, (2'-羟基 3'5'-二叔丁基苯基) 5-氯苯并三唑; OC 为 2, 6-二特丁基对甲酚],该配方在广州地区经户外曝露 870 天还有 44% 的伸长率而不加助剂者经一个多月户外曝露就很脆,伸长率明显下降。