

(新型塑料)

高压聚乙烯

[苏] B. C. 施弗里娜 著
H. H. 薩莫薩特基

525.1

化学工业出版社

新 型 塑 料

高 压 聚 乙 烯

〔苏〕B.C.施弗里娜 H.H.薩莫薩特基 著

陈嘉楨 譯

化学工业出版社

本书介绍一种耐腐蚀性能好、机械强度高及介电指标优良的新型塑料——聚乙烯特别是高压聚乙烯的制造、性能、加工成各种制品(如管、板、棒、薄膜等)的方法以及它们的应用范围。

本书供化学工业、电气工业、无线电工业以及电缆、电视、电讯、机械制造业和其它应用塑料的工业部门的工人、工长和工程技术人员阅读。

В. С. ШИФРИНА, Н. Н. САМОСАТСКИЙ
ПОЛИЭТИЛЕН
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
ГОСХИМИЗДАТ (ЛЕНИНГРАД · 1958)

新 型 塑 料
高 压 聚 乙 烯
陈嘉桢 译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业登记证出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 787 × 1092 毫米^{1/32} 1960年1月第1版

印张: 2^{18/32} 插页: 4 1960年9月第1版第2次印刷

字数: 51千字

印数: 2501—6000

定价: (10)0.35元

书号: 15063·059*

目 录

序言	4
聚乙烯的制备方法	5
聚乙烯的性质	7
高压法聚乙烯(I及II)	13
物理-机械性能	13
介电性能	21
化学稳定性	23
聚乙烯的老化	30
低压法聚乙烯(III)	35
物理-机械指标及其它性能	35
聚乙烯应用范围及制品加工方法	37
I. 高压法聚乙烯(I及II)的加工	37
片材、块材及压制品的生产	38
成型制品	41
管材、棒材、薄膜及其它制品的挤压法成型	42
管材的挤压	44
薄膜制造	47
胶粘膜及胶粘带的制造	49
标准带的制造	50
瓶及小瓶的生产	52
电镀工业中聚乙烯绝缘层的制造	58
聚乙烯制品的压铸加工	58
聚乙烯的热熔喷涂法	59
焊接	61
II. 低压法聚乙烯(III)的加工	64
聚乙烯的机械加工	66
车削	66
钻孔	66
铣削	67
切削	67
刨削	67
切螺紋	68
附录	68

新 型 塑 料

高 压 聚 乙 烯

〔苏〕B.C.施弗里娜 H.H.薩莫薩特基 著

陈嘉楨 譯

化学工业出版社

本书介绍一种耐腐蚀性能好、机械强度高及介电指标优良的新型塑料——聚乙烯特别是高压聚乙烯的制造、性能、加工成各种制品(如管、板、棒、薄膜等)的方法以及它们的应用范围。

本书供化学工业、电气工业、无线电工业以及电缆、电视、电讯、机械制造业和其它应用塑料的工业部门的工人、工长和工程技术人员阅读。

В. С. ШИФРИНА, Н. Н. САМОСАТСКИЙ

ПОЛИЭТИЛЕН
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

ГОСХИМИЗДАТ (ЛЕНИНГРАД · 1958)

新 型 塑 料
高 压 聚 乙 烯

陈嘉桢 译

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业登记证出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 787×1092 毫米^{1/32} 1960年1月第1版

印张: $2\frac{16}{32}$ 插页: 1 1960年9月第1版第2次印刷

字数: 51千字 印数: 2501—6000

定价: (10)0.35元 书号: 15063·0592

目 录

序言	4
聚乙烯的制备方法	5
聚乙烯的性质	7
高压法聚乙烯(I及II)	13
物理-机械性能	13
介电性能	21
化学稳定性	23
聚乙烯的老化	30
低压法聚乙烯(III)	35
物理-机械指标及其它性能	35
聚乙烯应用范围及制品加工方法	37
I. 高压法聚乙烯(I及II)的加工	37
片材、块材及压制品的生产	38
成型制品	41
管材、棒材、薄膜及其它制品的挤压法成型	42
管材的挤压	44
薄膜制造	47
胶粘膜及胶粘带的制造	49
标准带的制造	50
瓶及小瓶的生产	52
电缆工业中聚乙烯绝缘层的制造	58
聚乙烯制品的压鑄加工	58
聚乙烯的热熔喷涂法	59
焊接	61
II. 低压法聚乙烯(III)的加工	64
聚乙烯的机械加工	66
车削	66
钻孔	66
铣削	67
切削	67
刨削	67
切螺紋	68
附录	68

序 言

根据 1958 年 5 月召开的苏联共产党中央委员会全体大会的決議，塑料产量在 1965 年底应增至 8 倍。

在各种塑料中尤以新型塑料——聚乙烯具有特别重大的意义。

聚乙烯是乙烯的高分子聚合物—— $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ ——。

聚乙烯于 1939 年初次試制成功，并在第二次世界大战期間获得了工业应用。

聚乙烯的制造方法分高压、中压和低压法三种。高压法的压力在 1000 大气压以上，溫度約 200° ；中压法的压力在 30~60 大气压之間，溫度为 190° ，低压法的溫度約达 60° 。

聚乙烯基本上是一种正构的綫型結構。

聚乙烯的用途是由其突出的技术性能所决定的：它具有优良的机械性能、介电指标及对許多腐蚀性介質都具有化学稳定性。

聚乙烯不但在常温下很坚硬，且其耐寒性达 -80° ，这是机械性能中最重要和最可貴之处。

聚乙烯是高頻技术中最优良的电介質。根据聚乙烯的性能，适宜于电气工业、无綫电工业、化学工业、医药工业和机器制造业中的应用，并用来生产玩具、包装材料、日用品以及各种特殊用途。

采用分子量为 18000~25000 及 25000~35000 的高压聚乙烯，以制造各种制品，前者习惯上叫做聚乙烯-I，后者叫做聚乙烯-II。

以金属有机化合物作催化剂的低压法聚乙烯，一般叫做聚乙烯-III。

此外，电纜工业中还采用一种所謂电纜用聚乙烯，它是聚乙烯与聚异丁烯的混合物。

根据应用范围的不同，聚乙烯-I、II 及 III 有經過稳定处理和未經稳定处理之分；电纜用聚乙烯仅采用經稳定处理的聚乙烯。加入稳定剂可以減慢聚乙烯在加工及使用过程中的老化速度。

聚乙烯的制备方法

聚乙烯的原料是乙烯。乙烯气中的杂质对聚合速度及所得聚合体的质量影响极大。所以乙烯在聚合前必须经过精制，仔细除去所含的杂质。

由于乙烯具有惰性和不易聚合，它的高分子聚合体只有在特殊反应条件下才能制得。

聚乙烯的主要工业制法有高压聚合法、中压或低压催化聚合法等三种。

高压法的聚合温度为 200° 左右，压力在1000大气压以上，并以微量氧作反应引发剂。

中压聚合的温度为 $150\sim 190^{\circ}$ ，压力为30~60大气压，所用的催化剂是以活性氧化铝及二氧化硅为载体的氧化铬。反应在稀释剂介质中进行。

低压聚合的反应温度较低（在 60° 以下），压力也只有4~5大气压。以金属有机化合物，如三乙基铝或三异丁基铝及四氯化钛作催化剂。聚合反应在任何有机溶剂中都能进行。

高压法聚乙烯出产有纯聚乙烯及聚乙烯与聚异丁烯混合物（电缆用聚乙烯）两种，其间有经染色和不染色的。

在混合物中加入聚异丁烯的目的是为了改善加工工艺性能，并防止使用过程中制品产生裂缝。

电缆用聚乙烯用分子量100000~135000的聚异丁烯制造。制造聚乙烯时添加少量防老剂，可以减慢聚乙烯制品及其聚异丁烯复合物在使用过程中的老化速度。

加有防老剂的聚乙烯叫做经稳定处理的聚乙烯。用辊筒或螺旋挤压机将聚乙烯进一步加工为商品时，防老剂还能防止其氧化。氧化速度决定于氧气对熔融聚乙烯的渗透能力，所以聚乙烯的加工设

备通常都是封閉式的。

炭黑是一种优良的防晒剂。在聚乙烯中加入2~3%炭黑，不会显著增加它的介电损失（即不致影响其最可贵的性能），但能大大降低氧化速度。

炭黑在聚乙烯中分散度愈高和分布愈均匀，它的效果也愈优良。各种炭黑的防晒作用并不完全一样，其中以粒度最细的槽法瓦斯炭黑为最好。然而，应用这种炭黑会在某种程度上增加介电损失。因此在很多场合中宁可采用功效较差，但不致影响介电指标的炉法炭黑。

电缆制造业及日用品工业（玩具业及饰品业）中往往需要彩色聚乙烯。聚乙烯很容易染成黄、橙、红、蓝、天蓝、黑、白、及褐色等，为此，应该采用与聚乙烯混容性优良、耐热和耐晒的有机或无机染料，例如：

有机染料及颜料：颜料猩红H、黄光（还原类）硫靛红棕、红光（还原类）冷染硫靛橙、颜料黄2K、红光还原亮紫、颜料蒽醌蓝、颜料酞天蓝、颜料酞绿等。

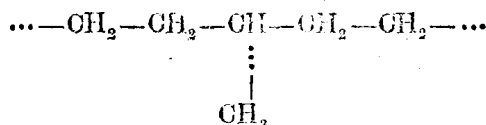
无机颜料：铬黄、柠檬铬、铬中黄、铬青莲、铬亮红、铬暗红、英国红、氧化铬、二氧化钛及铝粉等。

用耐热及耐晒颜料染色的聚乙烯，可以经受200°温度，并且在一定时间的紫外线作用下不会褪色。

无论是纯聚乙烯、经稳定处理的聚乙烯及聚乙烯与聚异丁烯的复合物，都可以进行染色加工。

聚乙烯的性質

聚乙烯是乙烯的聚合体，是一种高分子烷烴。聚乙烯的分子是无支鏈的綫形結構，現在証明，其主鏈还帶有少量側鏈甲基，



聚乙烯分子鏈中还帶有少数氧原子。

在一般溫度条件下聚乙烯-I及II大約由 55~70% 結晶部分及 30~45% 无定形部分組成；而聚乙烯-III中的結晶部分則占 80~95%。

聚乙烯的性質与其化学結構有关，且在很大程度上取决于聚合度。从外表看来聚乙烯是一种白色角形固体，用手摸之很象石蜡。

物理性質 密度小（是最輕的聚合物之一）、抗拉强度高、低溫韌性好和热分解溫度高。

化学性能 对各种浓酸及浓碱具有优良的化学稳定性，能抵抗溫度在 50~60°以下的各种油类及溶剂的作用，吸湿性小和极难透过水蒸汽。

介电性能 介电损失极低，介电常数小，耐电强度好，体积电阻及表面电阻系数高。

表1分別列举了聚乙烯、聚苯乙烯、聚异丁烯及硬聚氯乙烯的性質。逐一比較它們的各项指标，就可以对聚乙烯有一概念。聚乙烯-I、II及III的物理-化学性能及机械性能各不相同。显然这不仅决定于分子量（聚合度）的大小，而且与聚合体大分子的不同結構有关。

表2列举了聚乙烯在常溫下的各种性質。

聚乙炔、聚苯乙炔、聚異丁烯及硬聚氯乙烯塑料的物理-化学性能、机械性能及耐电性能的比较 表 1

性 能	聚乙炔-I 及 II	聚乙炔-I (特性粘度 1.2~6)	聚 苯 乙 炔	聚 异 丁 烯 分子重量 70000~150000	硬聚氯乙烯
机械性能					
抗拉强度 公斤/厘米 ²	120—160	220—400	350—600	5—30	500—600
断裂相对延伸率%.....	150—600	200—900	1—5	1000及1000以上	10—50
弹性模数 公斤/厘米 ²	1500—2500	5000—8000	11900—32800	—	20000—30000
抗弯强度 公斤/厘米 ²	120—170	200—380	370—700 (压制品) 800(压铸品)	—	800—1200
热性能					
脆化点 °C.....	-70及小于-70	-70及小于-70	75—80	-70及小于-70	—
比热 卡/克·度.....	0.50—0.68	0.55	0.32	0.45	0.32—0.51
线膨胀系数(每 1 °C为).....	由0—50° 0.00022	—	—	—	0.00006—0.00007
导热系数 卡/厘米·秒·度...	0.00070	0 00096	0.00019—0.00032	—	0.00038—0 00041

續表 1

性 能	聚乙稀-I 及 I	聚乙稀-II (特性粘度 1.2~6)	聚 苯 乙 烯	聚 异 丁 烯 70000~150000	硬聚氯乙烯
物理性能					
比重 (克/厘米 ³).....	0.92—0.93	0.94—0.96	1.05—1.06	0.91—0.95	1.38—1.40
折光率.....	1.52	1.52	1.59	1.51	—
吸水率%.....	0—0.01	—	0—0.05	0—0.08	—
冷流动性.....	弱	极弱	极弱	极强	极弱
化学稳定性					
耐酸性.....	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
耐碱性.....	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
耐电性能					
10 ⁶ 赫芝时介电损失角正切 值.....	0.0002—0.0004	0.0002—0.0010	0.0001—0.0004	0.0004—0.0006	在800赫芝时 为0.015
10 ⁶ 赫芝时的介电常数.....	2.2—2.3	2.3—2.4	2.5—2.6	2.3—2.5	3.1—3.6
耐电强度 千伏/毫米.....	45—60	45—60	20—28	15—25	15—35
体积电阻系数 欧姆-厘米...	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁴

聚 乙 烯 的 性 質

表 2

性 能	聚 乙 烯-I	聚 乙 烯-I	聚 乙 烯-II (特性粘度1.2~6)	電 離 用 聚 乙 烯 (聚 乙 烯-I 及 II)
分子量 (大約数)	13000—25000	25000—35000	—	—
比重 克/厘米 ³	0.922	0.925	0.94—0.96	0.921
粉末假比重 克/升	—	—	100—300	—
細粒假比重 克/升	500—540	500—540	500—550	—
抗拉强度 公斤/厘米 ²	120—150	130—160	220—400	65—75
断裂相对延伸率 %	400—600	150—250	200—900	300—450
抗压强度 公斤/厘米 ²	125	—	—	—
抗弯强度 公斤/厘米 ²	120	170	200—380	75
抗剪强度 公斤/厘米 ²	140—170	140—170	200—360	—
弯曲弹性模数 公斤/厘米 ²	1500—2000	2000—2500	5000—8000	—
钟氏硬度	43—46	52	70—120	35
融化点 °C	—70及小于—70	—70及小于—70	—70及小于—70	—70及小于—70
软化点 °C	108—115	110—120	大于125	110—130
导热系数 卡/秒·厘米·度	0.00070	—	0.00096	—
25 °C时的比热卡/克·度	0.50—0.68	—	0.55	—
体膨胀系数:				
0—50° 范围内每增加1 °C为	0.00067	0.00062	—	0.00060
50—100° 范围内每增加1 °C为	0.00156	0.00165	—	—
线膨胀系数:				
0—50° 范围内每增加1 °C为	0.00022	0.00021	—	0.00020
50—100° 范围内每增加1 °C为	0.00052	0.00055	—	—

續表 2

指 标 名 称	聚乙烯-I	聚乙烯-I	聚乙烯-II (特性粘度1.2~6)	电覆用聚乙烯 (聚乙烯-I及II)
折光率.....	1.52	—	1.52	—
收缩率%.....	1.0—2.0	1.0—2.5	3.0	1.0—2.5
翘性 (用ПOM-2型硬度計在130°C时測定),				
1) 荷載下試样高度(h_1) 毫米.....	0.9—1.6	1.3—2.0	1.2—6.0(160°时)	1.5—2.0
2) 彈性变形或恢复度(h_2-h_1) 毫米.....	0.2以下	0.3以下	0.0—1.5(160°时)	0.3以下
吸水率(在室溫下經30昼夜)%.....	0.035	0.022	—	0.093
吸水率(在室溫下經30昼夜)毫克/厘米 ²	0.033	0.020	—	0.090
20°时的透汽性 克/厘米 ² ·毫米汞柱·时.....	7×10^{-10}	—	$\sim 10 \times 10^{-10}$	—
化学稳定性.....	稳定	稳定	稳定	稳定
10 ⁶ 赫芝时介电损失角正切值.....	0.0002—0.0004	0.0002—0.0003	0.0002—0.0006 (灰分达0.12%时)	0.0003—0.0005
10 ⁶ 赫芝时介电常数.....			0.004—0.0010 (灰分达0.12—0.6%时)	
厚1毫米的薄膜的耐电强度 千伏/公厘.....	2.2—2.3	2.2—2.3	2.3—2.4	2.3—2.4
体积电阻系数 欧姆-厘米.....	45—60	45—60	45—60	45—55
表面电阻系数 欧姆.....	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	—
	大于10 ¹⁴	大于10 ¹⁴	大于10 ¹⁴	—

注：表內聚乙烯-I及II的分子量是在100°下用粘度法測定的。为此將試样溶解在热的十氢萘中。仪器裝置如图I所示。

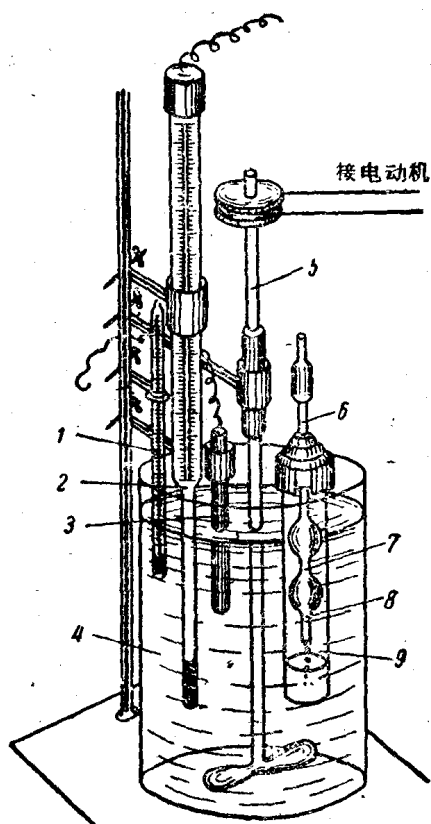


图 1 测定聚乙烯特性粘度的仪器装置

1—温度计，2—温度调节计，3—电热器，4—甘油，5—搅拌器，
6—毛细管，7—上线，8—下线，9—盛溶液的试管

高压法聚乙烯(I及II)

物理-机械性能

高聚物的断裂延伸率及韌度一般都决定于分子量的大小。然而，聚乙烯-I及聚乙烯-II的分子量与延伸率的关系却不符合以上规律。显然，这是因为聚合过程中在聚乙烯-II的分子間产生了附加的鍵，不可能显示出綫型高聚物的特性来，因此使其延伸率降低。用 IICM-2 型压缩塑度計在 130° 下测试聚乙烯-I的塑性，得到的 h_1 及 $h_2 - h_1$ 值较高，这也可以証明有交鍵存在。

聚乙烯-I、II及电纜用聚乙烯的耐寒性都很高。在 -70° 或更低温度下它們的韌性并不減色。在这一温度下取一条厚 1 毫米的聚乙烯带，沿半径 2 毫米的圓柱弯曲 180° ，不会发现任何断裂现象。

聚乙烯-I及电纜用聚乙烯除具有很大的延伸率外，还具有很高的流动性，此是与聚乙烯-II不同之处，同时將它們加工为制品时的工艺性能也好些。在要求冷流动性較小的场合下以采用聚乙烯-II为宜。

在一定温度及压力下用挤压塑度

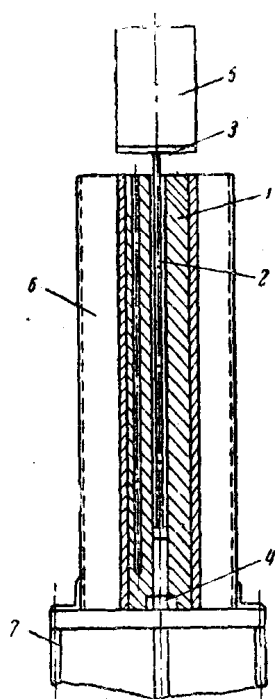


图 2 ASTM 1238-52T
塑度計

1—圓筒；2—杆；3—圓盤；4—
嘴子；5—重錘；6—电热裝置；
7—底座

● ASTM 为 American Society For testing materials 的縮写，即美国材料試驗学会——譯者注。