

朱昭男 编

聚丙烯塑料

的应用与改

UBINGXISULIAODEYINGYONGYUGAIXING

业出版社

TQ325.1

9

聚丙烯塑料的应用与改性

朱 炤 男 编

轻工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了聚丙烯的结构、性质和应用，并着重介绍了共聚、共混、填充、增强、拉伸、发泡、交联和添加适合各种性能要求的助剂等改性技术。

本书可供从事聚丙烯塑料生产和应用的工人和工程技术人员参考。

聚丙烯塑料的应用与改性

朱 熠 男 编

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

重庆新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米1/32 印张:11⁸/₃₂ 插页:1 字数:245千字

1982年1月第一版第一次印刷

印数:1—7,000

定价:1.05元

统一书号:15042·1605

前 言

随着我国石油工业的发展，聚丙烯产量不断增长，目前已成为塑料加工工业的主要原料之一。聚丙烯塑料作为塑料家族中的一员，虽有许多优点，但也有一些不足，尤其耐寒性较差，在低温下变脆。为了改善聚丙烯塑料的性能，扩大其应用范围，许多塑料研究所及工厂正在探求各种改性技术。

因此，笔者结合自己的工作，收集了有关国内外资料，编写成《聚丙烯塑料的应用与改性》一书，介绍聚丙烯的性能、应用，特别是各种改性技术，供从事聚丙烯塑料加工与改性工作的工人、工程技术人员参考。

本书在编写过程中，承陆福臻同志审阅，提出了不少宝贵意见，特此致谢。

书中不当之处，在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

目 录

绪论.....	1
第一章 聚丙烯的结构与物性.....	5
第一节 立体规整性和等规结构.....	5
第二节 结晶性.....	8
一、晶体结构.....	8
二、球晶结构.....	9
三、结晶度.....	10
四、结晶速度.....	11
五、成核剂对聚丙烯结晶性的影响.....	12
第三节 分子量和分子量分布.....	16
第二章 聚丙烯的性质与应用.....	20
第一节 聚丙烯的性质.....	20
一、比重.....	20
二、机械性质.....	21
三、热性质.....	29
四、电性质.....	31
五、耐应力开裂性.....	31
六、化学稳定性.....	32
第二节 共聚体的性质.....	35
一、丙烯-乙烯无规共聚体.....	35
二、丙烯-乙烯嵌段共聚体.....	39
三、其他共聚体.....	40
第三节 聚丙烯塑料的应用.....	43

一、薄膜·····	43
二、注射制品·····	47
三、中空制品·····	47
四、挤出制品·····	47
第四节 聚丙烯树脂品种的选择·····	48
第三章 聚丙烯的老化与防老·····	61
第一节 聚丙烯的氧化与防氧化·····	62
一、氧化现象·····	62
二、氧化机理·····	65
三、抗氧剂的作用·····	67
四、抗氧剂的发展趋向·····	68
五、接触金属氧化·····	83
第二节 聚丙烯的光老化与稳定·····	86
一、光老化现象及其机理·····	86
二、紫外线稳定剂的作用·····	87
第三节 聚丙烯的防老配方·····	94
一、抗氧剂和紫外线稳定剂的协同作用·····	94
二、聚丙烯的防老配方·····	99
第四章 聚丙烯的燃烧与阻燃·····	107
第一节 聚丙烯的燃烧机理·····	107
第二节 聚丙烯的阻燃方法与机理·····	108
一、添加阻燃剂和阻燃助剂·····	108
二、添加填充剂·····	110
第三节 聚丙烯的阻燃配方·····	114
一、阻燃配方实例·····	114
二、由阻燃产生的问题·····	117
第五章 共混改性聚丙烯塑料·····	118

第一节 共混改性的作用	118
第二节 共混改性的基本概念	119
一、共混用高聚物的选择	119
二、共混方法	124
三、共混状态	125
第三节 共混改性聚丙烯塑料	127
一、橡胶共混改性聚丙烯塑料	127
二、橡胶共混、纤维增强改性聚丙烯塑料	132
第六章 填充、增强改性聚丙烯塑料	137
第一节 填充与增强材料的种类与性质	138
一、填充材料的种类与性质	138
二、纤维增强材料的种类与性质	143
第二节 无机物填充与增强聚丙烯塑料的活化处理	145
一、聚丙烯的化学改性	146
二、表面涂覆	147
三、硅烷偶联剂表面处理	148
四、钛酸酯偶联剂表面处理	154
第三节 无机物填充聚丙烯塑料	160
一、无机物填充聚丙烯塑料的性质	160
二、无机物填充聚丙烯塑料的品种和应用	165
第四节 玻璃纤维增强聚丙烯塑料	169
一、形成化学结合的方法	169
二、玻璃纤维增强聚丙烯塑料的性质	173
三、玻璃纤维增强聚丙烯塑料的应用	182
第七章 聚丙烯泡沫塑料	186
第一节 聚丙烯泡沫塑料的种类和用途	186

一、高发泡聚丙烯塑料	187
二、低发泡聚丙烯塑料	189
第二节 发泡剂	197
一、发泡剂的分类与特点	197
二、聚丙烯用高温分解性发泡剂	198
第三节 气泡体的形成过程	201
第四节 聚丙烯树脂的交联改性	203
一、交联方法	205
二、交联发泡实例	215
第五节 玻璃纤维增强低发泡聚丙烯塑料	224
一、短切纤维增强低发泡聚丙烯塑料	224
二、连续纤维增强低发泡聚丙烯塑料	229
第八章 双轴拉伸聚丙烯薄膜	236
第一节 聚丙烯薄膜的拉伸方式和改性效果	236
一、拉伸方式	236
二、改性效果	240
第二节 厚片制造技术	242
一、挤出机	242
二、口模板	245
三、T型机头	246
四、冷却装置	248
第三节 双轴拉伸技术	251
一、平面式逐次双轴拉伸装置	251
二、管式拉伸装置	258
三、平面式逐次双轴拉伸工艺	259
第九章 成型改性聚丙烯塑料的半制品制备	264
第一节 树脂与发泡剂的混合	265

一、干混合	265
二、混炼成粒	265
三、制备母料	266
第二节 树脂与填充剂的混合	266
一、混炼方法	267
二、混炼装置	267
第三节 玻璃纤维增强粒料的制备	274
一、同轴挤出法	274
二、熔融混合法	274
第十章 低发泡聚丙烯塑料的成型加工	279
第一节 注射成型	279
一、低发泡注射成型概况	279
二、低发泡注射成型方法	281
三、低发泡注射成型机	294
四、低发泡注射成型用模具	298
五、成型条件与发泡倍率的关系	308
第二节 挤出成型	312
一、低发泡挤出成型概述	312
二、流行的可控制发泡挤出方法范例	315
三、低发泡挤出成型原理	326
第十一章 玻璃纤维增强聚丙烯塑料的成型加工	332
第一节 注射成型机	333
一、无螺杆式注射成型机	333
二、特殊同轴往复螺杆式注射成型机	335
三、特殊同轴往复螺杆式排气注射成型机	336
第二节 模具设计	339
一、成型收缩率与脱模斜度	339

二、流动性质与浇口、流道	340
三、排气与顶出	341
四、易损部分的设计与模具材质	342
第三节 注射成型条件对制品性质的影响	342
一、成型收缩率	343
二、其他性质	343
第四节 注射成型中的一些问题的讨论	346
一、玻璃纤维长度的变化	346
二、玻璃纤维的定向	347
三、成型机的磨耗	349

绪 论

聚丙烯是由丙烯 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$) 聚合而得的高分子化合物。工业上原料丙烯主要有两个来源：一是在提炼高辛烷汽油时或热分解时精馏操作的副产物；二是从石油或低碳氢化合物热裂解制取烯烃时的一种产物。

采用三溴化铝那样的催化剂，使丙烯进行阳离子聚合，只能得到分子量较低的无定型聚合物。齐格勒 (Ziegler) 自1923年起对各种有机化合物和烯烃的催化聚合反应的作用进行了研究，发现三乙基铝可以催化乙烯的聚合反应而得到低分子量的聚乙烯，进而在该反应中加入 TiCl_4 ，发现即使在低压下也可制得高分子量聚乙烯。这种使乙烯进行离子配位聚合的催化剂称为齐格勒型催化剂。意大利人纳塔 (Natta) 继齐格勒之后，对丙烯聚合进行了一系列研究，并于1955年用他改进了的齐格勒型催化剂 ($\text{R}_3\text{Al}-\text{TiCl}_3$ 型催化剂) 成功地合成了高分子量的结晶性聚丙烯。

自1957年意大利实行聚丙烯的工业化生产以来，美国、西德、法国、日本等陆续从意大利输入这项技术，到1962年这些国家都先后实现了聚丙烯的工业化生产。目前世界上已有十多个国家生产聚丙烯，一般生产能力都在万吨级以上。不少国家都在研究和采用新工艺来提高质量和降低成本。如采用新型催化剂，其活性比一般催化剂大四、五倍，可省去醇洗脱灰工序，产品等规度较高，残留钛含量小于20ppm。

世界聚丙烯的产量1960年仅六万吨，1970年达到约一百

• 1 •

七十万吨，1973年仅美、日、西德、法、意、英等六国的产量就超过二百万吨，占该年塑料总产量的5%以上^[1]。有人估计1980年世界聚丙烯的用量可达六百万吨^[2]。

聚丙烯发展如此迅速的主要原因是：

(1) 综合性能好，用途广泛

与其他通用热塑性塑料（如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯）相比，聚丙烯的比重最小，为0.90~0.91。机械性能如屈服强度、拉伸强度、压缩强度、表面硬度及弹性模量均较优异，并有突出的耐应力开裂性和耐磨性。有较好的耐热性能，连续使用温度最高可达120℃，在没有外力作用下，升温到150℃也不变形。聚丙烯几乎不吸水，具有优良的化学稳定性，除发烟硫酸及强氧化剂外，对大多数介质均不起作用。高频电性能优良，且不受湿度的影响。易于成型加工，可用注射、挤出和中空成型等多种方法高效率地成型各种制品。聚丙烯几乎无毒，且可耐高温消毒，因此可作家庭用品、家俱和医疗器械等。聚丙烯可由吹塑或扁机头制造不定向薄膜，也可由单轴或双轴拉伸制造定向薄膜，用作包装材料 and 合成纸等。聚丙烯是聚烯烃中最好的一种成纤材料，它较高的熔点，在较高温度下强度不易降低，可制成长丝、短纤维、合成草地、无纺布、单丝和带子等。

(2) 原料丙烯来源丰富，价格低廉

丙烯是炼油厂的副产品。用石脑油或原油、柴油裂解制乙烯时联产丙烯，其产量为乙烯产量的一半。一套以轻柴油为原料的30万吨乙烯生产装置，可联产17.5万吨丙烯。有些国家（如美国）丙烯价格已略低于乙烯，聚丙烯价格也略低于聚乙烯，而且价格差距还会进一步扩大^[3]。在丙烯的各种用途中，用于聚丙烯的比例不断增加，1975年美国用于制聚丙烯

烯的丙烯已接近全部丙烯的24%^[4]。

(3) 合成工艺比较简单

采用有机铝和三氯化钛组成的齐格勒-纳塔型催化剂合成聚丙烯的生产工艺跟合成低压聚乙烯基本相同，两者设备稍加改进后即可通用。工艺条件不要求高温、高压和高真空。设备腐蚀不严重。三废较少。

聚丙烯塑料虽有很多优点，但也存在不足之处。最大缺点是耐寒性差，其次是耐气候性差、高温刚性不足、透明性不足、熔融强度小和易燃，等等。为了延长使用寿命并扩大应用范围，须对聚丙烯塑料进行改性。

跟其他热塑性塑料一样，聚丙烯常用的改性方法主要有：共聚、共混、填充-增强、拉伸、发泡、交联和添加适合各种性能要求的助剂等。

(1) 共聚

通过丙烯和乙烯、氯乙烯、丙烯酸等单体共聚制备共聚体，可改进聚丙烯的耐寒性、易燃性、成型流动性以及它同玻璃纤维的粘结性等。

(2) 共混

使它跟其它热塑性树脂和弹性体共混制备共混物，可改进聚丙烯的耐寒性等。

(3) 填充-增强

添加填充材料和增强材料，进行填充-增强改性，可以改进聚丙烯的高温刚性和成型收缩率等。

(4) 拉伸

通过拉伸，使分子定向，可提高机械强度。聚丙烯厚片经双轴拉伸后，强度可提高三倍左右。

(5) 发泡

添加物理或化学发泡剂，制备泡沫塑料，可以减轻重量、节约原料，增加单位重量的刚性，降低导热系数，改进电性质等。低发泡聚丙烯塑料是一种良好的合成木材，它具有与天然木材相近的密度、手感和切削加工性。

(6) 交联

添加交联剂使聚丙烯分子交联，可提高聚丙烯的耐热性、机械强度、熔融强度和改进发泡性质，有利于制备孔隙微细、均匀的泡沫塑料。

(7) 添加适当助剂

添加抗氧剂和紫外线吸收剂可提高聚丙烯的耐气候性，添加阻燃剂可降低聚丙烯的易燃性，添加成核剂可增强聚丙烯的透明性和光泽性并可缩短成型周期。

参 考 文 献

〔1〕石油化工科技资料(有机化工)，5(1975)

プラスチック，26，6，1(1975)

〔2〕ラバーダイジェスト，27，1，101(1975)

〔3〕青木恂次郎，ポリマーダイジェスト，30，2，7(1978)

〔4〕European Chemical News，27，708，28(1975)

第一章 聚丙烯的结构与物性

第一节 立体规整性和等规结构

聚丙烯是一种典型的立体规整性高聚物。它的性质除受分子量和分子量分布的影响外，主要还受立体规整性的影响。

一般乙烯系聚合物 $\text{-(CH}_2\text{—CHR)-}_n$ 按取代基R的位置不同，可分为等规、间规和无规三种立体结构。图1-1就是假定把主链延伸在平面上成为锯齿状的模型，也就是假定保持键距和键角不变而把分子尽量拉长，则主链形成平面“之”字形，主链上的H原子或R基则位于主链平面的两侧。聚丙烯的R基就是甲基($\text{CH}_3\text{—}$)。

根据R基在平面两侧的分布，可分为三种聚合物：

(1) 等规聚合物 所有结晶性R基都在平面的一侧(图1-1a)。

(2) 间规聚合物 结晶性R基交互在平面的两侧(图1-1b)。

(3) 无规聚合物 无定型R基无秩序地分布在平面的两侧(图1-1c)。

如上所述，凡具有某种规则排列的分子所组成的聚合物，叫做立体定向聚合物。聚丙烯通常是等规聚合物，具有高度的结晶性，但在聚合时还生成少量的无规聚丙烯。用乙醚萃取时可得柔软的糊状或膏状无规聚合物，再用己烷或丁

烷萃取时又可得橡胶状聚合物，一般认为这是一种微晶，在结构上它是由等规、间规和无规的分子交替连接而成的，这就是所谓立体嵌段结构。实际上在被乙醚萃取的液体中还含有相当多的间规聚合物。图1-2是高度等规、立体嵌段和无规聚合物的应力-应变曲线^[1]。从图中可见，等规聚合物由于高度结晶而有明显的屈服点，并显示出很大的应力。

立体定向高分子聚丙烯的性质取决于结晶度、取向度、分子量及分子量分布和等规度等。

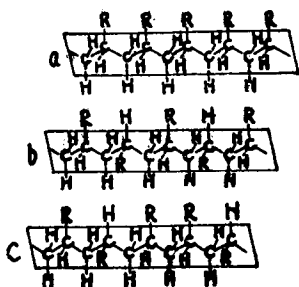


图1-1 假定把烯烃系聚合物的分子链延伸在平面上成为锯齿状的模型

a—等规聚合物 b—间规聚合物
c—无规聚合物

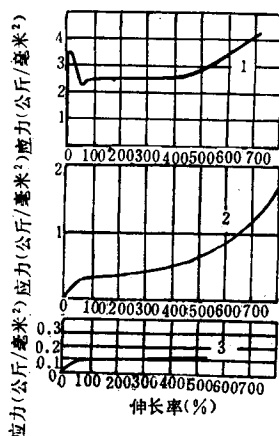


图1-2 聚丙烯的应力-应变曲线
1—高度等规体 2—立体嵌段聚合体
3—无规聚合体

将结晶性聚丙烯拉伸后，进行X射线研究，得知其分子链的等同周期为6.50埃。聚乙烯的结晶部分呈平面“之”字型的链状，等同周期为2.534埃。

结晶性聚丙烯的等同周期6.50埃，接近于聚乙烯等同周期的三倍，但比三倍要短一些。可见它不是跟聚乙烯一样的

平面“之”字型结构。根据它的主链缩短的情况，设想它是如图1-3那样的三重螺旋结构^{[2][3]}，C—C 间键角 ($109^{\circ}28'$) 和键距 (1.54埃) 没有变动，它的主链却因成螺旋结构而表现出缩短现象。显然，这样的三重螺旋结构，不会是间规结构，而应是等规结构。

图1-4表示等规与无规聚丙烯的模型⁽²⁾。

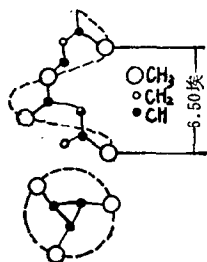


图 1-3 聚丙烯的螺旋结构

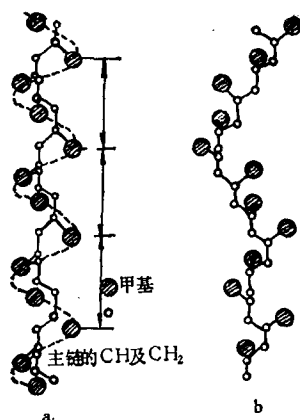


图 1-4 等规与无规聚丙烯结构

a—等规聚丙烯 b—无规聚丙烯

将立体的螺旋结构拉伸，主链以“之”字型平面结构表示，就是聚丙烯的等规结构、间规结构和无规结构的平面图（图1-1）。

聚丙烯的性质与立体规整性结构有很大关系，因此在知道分子量和分子量分布的同时，也要知道等规体的比例（含量）。

等规度是用不溶于正庚烷部分的百分数（%）来表示的。因为正庚烷能溶解无规与间规聚合物而不能溶解等规聚合