

第 8 篇 高分子材料篇

编委会、撰稿人和审稿人名单

编委会主任 朱道本

编委会副主任 何嘉松

委 员 (按姓氏笔画排序)

王晓工	朱道本	许春华	李永德	何嘉松	余云照	张军营
陈毅敏	罗益锋	周其庠	郑 平	洪啸吟	唐黎明	

撰 稿 人 (按姓氏笔画排序)

于 建	王国杰	王晓工	孔祥明	许春华	杜 弈	李永德
李焦丽	连彦青	何嘉松	余云照	张军营	张增民	陈毅敏
罗益锋	周 啸	周其庠	郑 平	胡 平	洪啸吟	郭宝华
高彦芳	唐黎明	阚成友				

审 稿 人 冯汉保

目 录

8.1 导论	8-7	8.2.7.1 概述	8-53
8.1.1 高分子材料的结构特点	8-7	8.2.7.2 聚对苯二甲酸乙二酯	8-54
8.1.2 高分子材料的结构与性能	8-7	8.2.7.3 聚对苯二甲酸丁二酯	8-57
8.1.2.1 聚合物的多重结构	8-7	8.2.8 聚碳酸酯	8-59
8.1.2.2 聚合物的多重分子运动	8-8	8.2.8.1 聚碳酸酯的合成	8-59
8.1.3 高分子材料按来源的分类	8-8	8.2.8.2 聚碳酸酯的结构	8-61
8.1.4 高分子材料按用途的分类	8-8	8.2.8.3 聚碳酸酯的性能	8-62
8.1.5 高分子材料名称与缩语	8-9	8.2.8.4 聚碳酸酯的成型加工	8-63
参考文献	8-9	8.2.8.5 聚碳酸酯的改性	8-63
8.2 热塑性树脂和塑料	8-10	8.2.8.6 聚碳酸酯的应用	8-64
8.2.1 概述	8-10	8.2.8.7 发展趋势	8-64
8.2.2 聚烯烃	8-10	8.2.9 聚酰胺树脂	8-64
8.2.2.1 聚乙烯	8-10	8.2.9.1 尼龙的结构与性能	8-64
8.2.2.2 聚丙烯	8-14	8.2.9.2 尼龙的加工性能	8-66
8.2.2.3 茂金属催化剂	8-20	8.2.9.3 尼龙的应用	8-68
8.2.3 氯乙烯系聚合物	8-22	8.2.9.4 尼龙系高分子合金	8-68
8.2.3.1 单体——氯乙烯	8-22	8.2.10 聚醚	8-69
8.2.3.2 氯乙烯均聚物	8-22	8.2.10.1 聚甲醛	8-69
8.2.3.3 氯乙烯与其他单体的共聚——共聚 改性	8-26	8.2.10.2 聚苯醚	8-74
8.2.3.4 聚氯乙烯的共混改性	8-27	8.2.10.3 聚苯硫醚	8-76
8.2.3.5 聚氯乙烯的化学改性及增塑	8-28	8.2.11 热塑性聚酰亚胺	8-78
8.2.3.6 聚氯乙烯的降解与稳定方法	8-28	8.2.11.1 聚酰亚胺的合成及其制备方法	8-78
8.2.3.7 聚氯乙烯制品	8-28	8.2.11.2 聚酰亚胺的热稳定性和化学稳 定性	8-80
8.2.4 苯乙烯系聚合物	8-29	8.2.11.3 聚酰亚胺结构特性	8-80
8.2.4.1 概述	8-29	8.2.11.4 聚酰亚胺应用	8-80
8.2.4.2 性能	8-30	8.2.12 聚砒类树脂	8-81
8.2.4.3 应用领域	8-30	8.2.12.1 聚砒	8-81
8.2.4.4 加工与工艺	8-31	8.2.12.2 聚芳砒	8-84
8.2.4.5 改性聚苯乙烯	8-31	8.2.12.3 聚苯砒砒	8-85
8.2.4.6 苯乙烯系聚合物最新发展动态	8-36	8.2.13 聚酮	8-86
8.2.5 丙烯酸酯类聚合物	8-39	8.2.13.1 聚醚酮	8-86
8.2.5.1 丙烯酸酯类塑料	8-39	8.2.13.2 聚醚醚酮	8-87
8.2.5.2 涂料用丙烯酸类树脂	8-40	8.2.13.3 其他聚醚酮类	8-88
8.2.5.3 丙烯酸酯橡胶	8-42	8.2.13.4 聚芳醚酮类树脂的性能及加工 应用	8-88
8.2.6 氟塑料	8-44	8.2.14 纤维素塑料	8-89
8.2.6.1 聚四氟乙烯	8-44	8.2.14.1 纤维素塑料的物化性质	8-89
8.2.6.2 聚全氟乙丙烯	8-46	8.2.14.2 纤维素塑料的原材料	8-89
8.2.6.3 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共 聚物	8-47	8.2.14.3 纤维素塑料的加工	8-90
8.2.6.4 聚三氟氯乙烯	8-48	8.2.14.4 纤维素塑料的性能及用途	8-90
8.2.6.5 聚偏氟乙烯	8-49	8.2.15 热致液晶聚合物	8-92
8.2.6.6 聚氟乙烯	8-50	8.2.15.1 热致液晶聚合物的表征方法	8-92
8.2.6.7 乙烯-四氟乙烯共聚物	8-51	8.2.15.2 主链型热致液晶聚合物	8-92
8.2.6.8 全氟磺酸树脂	8-52	8.2.15.3 侧链型热致液晶聚合物	8-93
8.2.6.9 四氟乙烯-全氟二噁茂共聚物	8-52	8.2.15.4 聚芳酯热致液晶聚合物	8-94
8.2.7 聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲 酸乙二酯	8-53	8.2.15.5 热致液晶聚合物的应用	8-95
		参考文献	8-96

8.3 热固性高分子材料	8-99	8.3.9.3 有机硅树脂的性能特点	8-122
8.3.1 热固性高分子概论	8-99	8.3.9.4 有机硅树脂的应用	8-122
8.3.1.1 命名与分类	8-99	8.3.10 高性能热固性树脂	8-123
8.3.1.2 热固性高分子的分子设计	8-99	8.3.10.1 双马来酰亚胺树脂	8-123
8.3.1.3 交联聚合和固化过程	8-99	8.3.10.2 氰酸酯树脂	8-124
8.3.1.4 热固性高分子的交联网络与形态 结构	8-100	8.3.10.3 热固性聚酰亚胺	8-127
8.3.1.5 热固性高分子的性能特点和用途	8-101	参考文献	8-129
8.3.2 酚醛树脂	8-101	8.4 橡胶和热塑性弹性体	8-130
8.3.2.1 发展简史	8-101	8.4.1 橡胶概述	8-130
8.3.2.2 酚醛树脂的合成	8-101	8.4.1.1 橡胶的基本结构与性能	8-130
8.3.2.3 酚醛树脂的固化	8-102	8.4.1.2 橡胶的配合	8-132
8.3.2.4 酚醛树脂的性能特点和改性	8-103	8.4.1.3 橡胶的加工	8-134
8.3.2.5 酚醛树脂的应用	8-103	8.4.2 天然橡胶	8-136
8.3.3 氨基树脂	8-104	8.4.2.1 天然橡胶的品种	8-136
8.3.3.1 发展简史	8-104	8.4.2.2 天然橡胶的结构与性能	8-137
8.3.3.2 氨基树脂的制造	8-105	8.4.2.3 天然橡胶的配合与加工	8-137
8.3.3.3 氨基树脂的固化	8-105	8.4.2.4 反式-1,4-聚异戊二烯	8-138
8.3.3.4 氨基树脂的性能	8-105	8.4.2.5 环氧化天然橡胶	8-138
8.3.3.5 氨基树脂的用途	8-106	8.4.3 聚丁二烯橡胶	8-138
8.3.4 醇酸树脂	8-106	8.4.3.1 顺丁橡胶的结构和性能	8-139
8.3.4.1 醇酸树脂的发展简史	8-106	8.4.3.2 顺丁橡胶的配合与加工	8-139
8.3.4.2 醇酸树脂的制造	8-106	8.4.3.3 低顺式-1,4-聚丁二烯	8-140
8.3.4.3 醇酸树脂的分类	8-107	8.4.3.4 乙烯基聚丁二烯(中乙烯基橡胶和高 乙烯基橡胶)	8-140
8.3.4.4 醇酸树脂的性能和用途	8-107	8.4.4 丁苯橡胶	8-140
8.3.4.5 醇酸树脂的改性	8-108	8.4.4.1 丁苯橡胶的结构与性能	8-140
8.3.5 不饱和聚酯	8-108	8.4.4.2 丁苯橡胶的配合	8-141
8.3.5.1 不饱和聚酯的发展简史	8-108	8.4.4.3 溶聚丁苯橡胶	8-142
8.3.5.2 不饱和聚酯的制备	8-108	8.4.5 聚异戊二烯橡胶	8-142
8.3.5.3 不饱和聚酯的固化	8-109	8.4.5.1 聚异戊二烯橡胶的结构与性能	8-142
8.3.5.4 不饱和聚酯的性能	8-110	8.4.5.2 聚异戊二烯橡胶的配合与加工	8-143
8.3.5.5 乙烯基树脂	8-110	8.4.6 乙丙橡胶	8-143
8.3.5.6 烯丙基酯树脂	8-111	8.4.6.1 乙丙橡胶的结构与性能	8-143
8.3.5.7 不饱和聚酯的用途	8-111	8.4.6.2 乙丙橡胶的配合与加工	8-144
8.3.6 聚氨酯	8-111	8.4.7 氯丁橡胶	8-145
8.3.6.1 异氰酸酯的化学反应	8-111	8.4.7.1 氯丁橡胶的结构与性能	8-146
8.3.6.2 多元醇	8-112	8.4.7.2 氯丁橡胶的配合与加工	8-146
8.3.6.3 聚氨酯的助剂及辅助材料	8-113	8.4.8 丁腈橡胶	8-148
8.3.6.4 聚氨酯材料的制造方法	8-113	8.4.8.1 丁腈橡胶的结构与性能	8-148
8.3.6.5 聚氨酯的结构、性能特点和用途	8-113	8.4.8.2 丁腈橡胶的配合和加工	8-148
8.3.7 热固性聚丙烯酸酯	8-114	8.4.8.3 丁腈橡胶的并用	8-149
8.3.7.1 热固性聚丙烯酸酯的组成	8-114	8.4.8.4 氯化丁腈橡胶	8-150
8.3.7.2 热固性聚丙烯酸酯的固化	8-115	8.4.8.5 羧化丁腈橡胶	8-150
8.3.7.3 热固性聚丙烯酸酯的性能和用途	8-115	8.4.9 丁基橡胶和聚异丁烯	8-150
8.3.8 环氧树脂	8-115	8.4.9.1 丁基橡胶的结构与性能	8-151
8.3.8.1 环氧树脂的种类及制备方法	8-115	8.4.9.2 丁基橡胶的配合与加工	8-151
8.3.8.2 环氧基的化学反应及环氧树脂的 固化	8-117	8.4.9.3 卤化丁基橡胶	8-153
8.3.8.3 环氧树脂体系的辅助材料	8-119	8.4.9.4 交联丁基橡胶	8-153
8.3.8.4 环氧树脂体系的性能特点和用途	8-120	8.4.10 硅橡胶	8-153
8.3.9 有机硅树脂	8-121	8.4.10.1 硅橡胶的结构与性能	8-154
8.3.9.1 有机硅树脂结构的特点	8-121	8.4.10.2 硅橡胶的配合	8-154
8.3.9.2 有机硅树脂的合成和固化	8-122	8.4.10.3 室温硫化硅橡胶	8-155
		8.4.10.4 加成硫化型硅橡胶	8-156

8.4.11 氟橡胶	8-156	8.5.6.3 品种、性能与用途	8-182
8.4.11.1 氟橡胶的结构与性能	8-156	8.5.7 聚四氟乙烯纤维	8-183
8.4.11.2 氟橡胶的配合	8-157	8.5.7.1 引言	8-183
8.4.11.3 氟橡胶的加工	8-158	8.5.7.2 结构式与生产技术	8-183
8.4.11.4 羧基亚硝基氟橡胶	8-158	8.5.7.3 结构、品种、性能与用途	8-183
8.4.11.5 氟化磷腈橡胶	8-158	8.5.8 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维	8-184
8.4.11.6 全氟醚橡胶	8-158	8.5.8.1 引言	8-184
8.4.12 聚丙烯酸酯橡胶	8-159	8.5.8.2 结构式与生产技术	8-184
8.4.12.1 聚丙烯酸酯橡胶的结构与性能	8-159	8.5.8.3 结构、品种、性能与用途	8-184
8.4.12.2 聚丙烯酸酯橡胶的配合与加工	8-159	8.5.9 聚酰胺酰亚胺纤维	8-185
8.4.13 聚氨酯橡胶	8-160	8.5.9.1 引言	8-185
8.4.13.1 浇注型聚氨酯橡胶	8-161	8.5.9.2 结构式与生产技术	8-185
8.4.13.2 混炼型聚氨酯橡胶	8-161	8.5.9.3 结构、品种、性能与用途	8-185
8.4.14 聚硫橡胶	8-161	8.5.10 聚酰亚胺纤维	8-185
8.4.14.1 聚硫橡胶的结构和性能	8-161	8.5.10.1 引言	8-185
8.4.14.2 聚硫橡胶的配合和加工	8-161	8.5.10.2 结构式与生产技术	8-186
8.4.14.3 液体聚硫橡胶	8-162	8.5.11 聚苯硫醚纤维	8-187
8.4.15 氯醚橡胶	8-163	8.5.11.1 引言	8-187
8.4.15.1 氯醚橡胶的结构与性能	8-163	8.5.11.2 结构式与生产工艺	8-187
8.4.15.2 氯醚橡胶的配合	8-164	8.5.11.3 结构、品种、性能与用途	8-187
8.4.16 氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯	8-164	8.5.12 蜜胺纤维	8-187
8.4.16.1 氯化聚乙烯橡胶的结构与性能	8-164	8.5.12.1 引言	8-187
8.4.16.2 氯化聚乙烯橡胶的配合和加工	8-165	8.5.12.2 结构式与生产工艺	8-187
8.4.16.3 氯磺化聚乙烯橡胶的结构和性能	8-165	8.5.12.3 结构、品种、性能与用途	8-187
8.4.16.4 氯磺化聚乙烯橡胶的配合与加工	8-166	8.5.13 酚醛纤维	8-187
8.4.17 热塑性弹性体	8-166	8.5.13.1 引言	8-187
8.4.17.1 聚苯乙烯-弹性体-聚苯乙烯三嵌段共 聚物热塑性弹性体	8-166	8.5.13.2 结构式与生产工艺	8-188
8.4.17.2 硬质聚合物-弹性体共混物	8-167	8.5.13.3 结构、品种、性能与用途	8-188
8.4.17.3 多嵌段共聚物热塑性弹性体	8-167	8.5.14 超高分子量聚乙烯纤维	8-188
参考文献	8-169	8.5.14.1 引言	8-188
8.5 合成纤维	8-170	8.5.14.2 结构式与生产工艺	8-189
8.5.1 聚酯纤维	8-170	8.5.14.3 结构、品种、性能与用途	8-189
8.5.1.1 聚对苯二甲酸乙二酯纤维	8-170	8.5.15 聚对苯二甲酰对苯二胺及其共聚纤维	8-190
8.5.1.2 聚对苯二甲酸丙二酯纤维	8-173	8.5.15.1 引言	8-190
8.5.2 聚丙烯纤维	8-173	8.5.15.2 结构式与生产工艺	8-190
8.5.2.1 引言	8-173	8.5.15.3 结构、品种、性能与用途	8-190
8.5.2.2 结构式与生产技术	8-173	8.5.16 聚芳酯纤维	8-191
8.5.2.3 品种、性能与用途	8-174	8.5.16.1 引言	8-191
8.5.3 聚酰胺纤维	8-176	8.5.16.2 结构式与生产工艺	8-191
8.5.3.1 聚己二酰己二胺(聚酰胺66)纤维	8-176	8.5.16.3 结构、品种、性能与用途	8-191
8.5.3.2 聚己内酰胺(聚酰胺6)纤维	8-177	8.5.17 聚对亚苯基苯并双噁唑纤维	8-192
8.5.4 聚丙烯腈纤维	8-179	8.5.17.1 引言	8-192
8.5.4.1 引言	8-179	8.5.17.2 结构式与生产工艺	8-192
8.5.4.2 结构式与生产技术	8-179	8.5.17.3 结构、品种、性能与用途	8-192
8.5.4.3 品种、性能与用途	8-179	8.5.18 碳化硅纤维	8-192
8.5.5 聚乙烯醇纤维	8-180	8.5.18.1 引言	8-192
8.5.5.1 引言	8-180	8.5.18.2 结构式与生产工艺	8-192
8.5.5.2 结构式与生产技术	8-181	8.5.18.3 结构、品种、性能与用途	8-193
8.5.5.3 品种、性能与用途	8-181	8.5.19 碳纤维	8-193
8.5.6 聚氨酯纤维	8-182	8.5.19.1 引言	8-193
8.5.6.1 引言	8-182	8.5.19.2 结构式与生产工艺	8-194
8.5.6.2 结构式与生产技术	8-182	8.5.19.3 结构、品种、性能与用途	8-194
		参考文献	8-197

8.6 涂料	8-199	8.7.3 胶接工艺	8-236
8.6.1 涂料的发展	8-199	8.7.3.1 胶黏剂的选择	8-236
8.6.2 涂料的功能	8-199	8.7.3.2 胶接接头设计	8-238
8.6.3 涂料的主要组成及其作用	8-199	8.7.3.3 被粘材料的表面处理	8-241
8.6.3.1 成膜物和膜的形成	8-199	8.7.4 胶黏剂的固化	8-245
8.6.3.2 成膜方式	8-200	8.7.4.1 环氧胶黏剂	8-245
8.6.3.3 溶剂	8-200	8.7.4.2 聚氨酯胶黏剂	8-245
8.6.3.4 颜料	8-201	8.7.4.3 酚醛树脂胶黏剂	8-246
8.6.3.5 助剂	8-203	8.7.4.4 丙烯酸酯胶黏剂	8-246
8.6.4 涂装技术	8-203	8.7.4.5 有机硅胶黏剂	8-246
8.6.4.1 被涂物的表面处理	8-203	8.7.5 胶接接头性能的特征方法	8-247
8.6.4.2 涂装方法	8-204	8.7.5.1 剪切强度	8-247
8.6.5 涂料的分类	8-204	8.7.5.2 正拉强度的测试	8-248
8.6.6 主要的成膜物与相应的涂料品种	8-204	8.7.5.3 剥离强度和劈裂强度的测试	8-249
8.6.6.1 干性油、松香与大漆	8-204	8.7.5.4 冲击强度	8-250
8.6.6.2 酚醛树脂涂料	8-205	8.7.5.5 接头的持久强度和蠕变	8-251
8.6.6.3 沥青涂料	8-206	8.7.5.6 胶接接头的疲劳强度	8-251
8.6.6.4 纤维素类涂料	8-206	8.7.5.7 胶接接头的耐老化性能和环境试验	8-252
8.6.6.5 乙烯类树脂与氯化聚合物涂料	8-206	8.7.6 胶黏剂的功能与应用领域	8-254
8.6.6.6 醇酸树脂与聚酯	8-207	8.7.6.1 胶黏剂在结构制造中的应用	8-254
8.6.6.7 聚酯树脂	8-208	8.7.6.2 电气功能性及应用	8-264
8.6.6.8 氨基树脂及其他交联剂	8-209	8.7.6.3 生物体相容性及应用	8-268
8.6.6.9 丙烯酸树脂	8-210	8.7.6.4 光学透明性及应用	8-270
8.6.6.10 环氧树脂	8-211	8.7.6.5 压敏胶及应用	8-270
8.6.6.11 聚氨酯	8-212	参考文献	8-271
8.6.6.12 有机硅和氟碳聚合物涂料	8-214	8.8 功能高分子	8-272
8.6.6.13 环境友好涂料的发展	8-216	8.8.1 概论	8-272
8.6.6.14 工业涂料	8-222	8.8.2 高分子吸附剂	8-272
8.6.6.15 建筑涂料	8-224	8.8.2.1 离子交换树脂	8-272
8.6.6.16 功能涂料	8-226	8.8.2.2 吸附树脂	8-274
8.7 胶黏剂	8-229	8.8.2.3 配体交换树脂	8-276
8.7.1 胶接技术概论	8-229	8.8.3 高分子功能膜	8-277
8.7.1.1 简史	8-229	8.8.4 导电聚合物和高分子驻极体	8-281
8.7.1.2 在国民经济建设中的作用	8-230	8.8.4.1 导电聚合物	8-281
8.7.1.3 胶接接头的形成	8-231	8.8.4.2 高分子驻极体	8-285
8.7.1.4 胶接接头的特点	8-233	8.8.5 光敏高分子材料	8-285
8.7.2 重要胶黏剂的类型	8-233	8.8.6 高分子处理剂	8-289
8.7.2.1 胶黏剂主体材料的化学结构	8-233	8.8.6.1 水处理剂	8-289
8.7.2.2 胶黏剂的固化形式	8-234	8.8.6.2 油田开发用高分子材料	8-290
8.7.2.3 胶黏剂物理状态、外观形态和包装形式	8-235	8.8.6.3 减阻剂	8-291
8.7.2.4 根据胶黏剂性能和应用领域分类	8-236	参考文献	8-291

8.1 导 论

高分子材料是天然高分子(如:棉、麻、木、蚕丝、天然橡胶)、天然高分子的衍生物(如:硫化胶、醋酸纤维、黏胶纤维)和合成高分子(如:聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚酰胺、环氧树脂)的总称。高分子材料是由大量的单个长链高分子聚集而成的。由于长链高分子所固有的特点,使得高分子材料在诸多方面不同于其他材料,如:金属、硅酸盐。高分子材料的质轻、价廉、易于加工成型、高比强度、高比模量等诸多优点,使高分子材料在衣、食、住、行和信息、能源、生物医药、航空航天以及国防军工等各个领域得到广泛应用,逐渐取代了木材、金属、玻璃和陶瓷等传统结构材料。

近年来,高分子材料在合成、性能和应用上有了极大的发展。这些方面包括合成新的高分子材料,开发新的催化剂对已有聚合物进行改性或制备新的聚合物,以及用化学或物理过程来改性已有的高分子材料。高分子材料领域的进步使诸多的材料应用领域获益,如:塑料、纤维、油漆、涂料、胶黏剂、膜与超薄膜、弹性体、电流变体、复合材料、功能材料、密封材料、陶瓷材料、生物材料、仿生材料、导电材料、光电材料、阻隔材料、液晶材料、防污材料、憎水材料、亲水材料、建筑材料、耐高温材料、高强度材料、高模量材料、超分子材料、智能材料、热敏材料、无机材料、有机金属材料、超吸收材料、可再生材料、改性天然材料、生物高分子材料、药物释放体系、生物降解材料、表面改性材料、自组装机材料、脱模涂料、化学传感器、生物传感器、化妆品、固定化酶、增容剂、絮凝剂、减阻剂、增稠剂、防缩剂、印刷油墨、食品添加剂、微胶囊、单分散粒子、光纤、泡沫、凝胶、电池、负载化试剂、负载化催化剂。

8.1.1 高分子材料的结构特点

一个孤立的高分子链由一种或多种单体通过共价键链接而成,其分子量一般在 $10^3 \sim 10^6$ 范围。主链大多是一C—C—键,也有些—S—O—键。一些特殊的高分子,其主链也包含—C=C—、—Si—Si—、—C—O—键,也可能包含—C≡C—、芳环、芳杂环、环烷等。由许多高分子链组成的分子凝聚态物质,称为聚合物。聚合物中聚集在一起的高分子链之间存在着包括偶极力、色散力和氢键在内的相互吸引力(次价力),它们的大小由聚合物聚集态结构决定。由于每一个高分子链与相邻链之间相互吸引力的作用点数目很多,故其吸引力的总和就很大。高分子的分子量越大,链越长,链间作用力的总和也越大。主价力(主价键力)和次价力的总和赋予聚合物高的力学性能,使高分子不同于低分子物质,而能够作为材料使用。聚合物是制备或构成高分子材料的原材料。一般的聚合物中分子链的长度(即聚合度或分子量)是不均一的,即具有分子量分布,以及随之形成的具有不同尺度层次结构特点的多重结构。

由于聚合物有这些不同尺度的多重结构,其包含的高分子链的分子运动的热激活活化能不同,因而在给定温度下各种尺度分子运动的弛豫时间也不同,从而形成高分子材料加工与使用性能的特点。

高分子链大多是有机分子,其化学键在不同程度上因热、湿、氧、光、应力等环境因素作用而发生断裂,导致结构破坏,性能劣化,而失去使用性能。又由于聚合物在加工成材料的过程中对热和外力的响应不同,制品内在结构很可能处于非平衡态,导致在存放和使用过程中性能降低。

8.1.2 高分子材料的结构与性能

8.1.2.1 聚合物的多重结构

聚合物是由分子量很大的长链分子凝聚所组成,而每一个分子链都是由共价键链接的成百上千的小分子构造而成。一个孤立的长链分子既有小尺度的化学结构,相当于一个小分子的化学结构;又有较大尺度的结构,包括链的化学结构序列和构象序列;还有大尺度结构,如整个分子链的形态、长支链支化等。许多个孤立的分子链形成凝聚态物质,就产生凝聚态结构,如非晶结构、结晶结构、取向结构、分散体系结构等。聚合物的多重结构综合决定了其各种物理状态与性能。

高分子链的小尺度结构包括一种或几种链单元的化学结构,链单元与链单元之间的链接结构,主链有双键时的顺、反构型,主链有不对称碳原子时的—D—L—构型,—C—C—键内旋转的反式、左右式构象,以及主链上的杂结构,分子链的端基结构,链上支化点和交联点结构等。这些结构是由化学聚合反应所决定的。高分子链的小尺度结构影响着高分子材料的耐热性。高分子主链中可包括有各种链节和键。由于不同的键,其键能值不同,而链节中各种键的键能是决定聚合物稳定性的主要因素,于是由不同键组成的高分子链的耐热性不同,热稳定性也不同。

高分子链的大尺度结构包括链的构象序列、构型序列、共聚序列、长支链支化(支化点密度和分布、支链长度及其分布)、交联密度、分子链的分子量及其分布、链的刚性程度、整个分子链的形态和外形尺寸、链的螺旋构象等。共聚物由两种或两种以上单体构成,按单体链节连接的序列不同,可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。单体以不同的序列构成不同性能的共聚物,而序列是由共聚反应控制的。共聚是对聚合物进行改性的重要手段。高分子链除线型之外,还有支化和交联等不同的形态。一般而言,交联度越大的高分子,物性越刚硬,耐热性及稳定性较好,是热固性的树脂。线型或支化度较小的高分子,物性较柔软,受热后流动性增大,可转变为黏流体,是热塑性的树脂。高分子链支化度(或交联度)的大小和支化点(或交联点)的分布情况以及支化(或交联)链段的长短都足以影响整个聚合物的性质。长支链支化对聚合物的流变性质和结晶性有显著影响。高分子主链还有含环、氢键、梯形、网状和体型的结构形式。这些形式的聚合物一般具有优良的耐热性、稳定性、高模量和高强度。高分子主链上的主价键是结构的根本。含梯形、网状或体型交联结构的聚合物有更大的刚性、拉伸强度和耐热性,就是依靠主价键使高分子链骨架连接所致。共价键的离解能约209.2kJ/mol(50kcal/mol),有效距离为 1.5×10^{-8} cm;氢键的离解能约20.92kJ/mol(5kcal/mol),有效距离为 2.8×10^{-8} cm;范德瓦尔斯力的离解能约8.368kJ/mol(2kcal/mol),有效距离为 4.0×10^{-8} cm。高分子的分子量越大,链越长,链内和链间作用力总值和机械强度也越大,这是不同于低分子物质的一个主要特点,也是高分子能作为材料使用的依据。高分子的分子量及其分布对高分子材料的加工是一个决定因素。高分子整个分子链形态上刚性链高分子与柔性链高分子的区别,也决定着高分子材料的性能。

高分子凝聚态结构与高分子材料的性能有着直接的关系。

系。柔性链高分子的非晶态结构(熔体、高弹体、玻璃体)是相互穿透的无规线团。一般从熔体冷却时结晶或从玻璃体升温时结晶,结晶度不可能很高,一般在40%上下,处于晶相与非晶相共存的热力学非平衡态。聚合物熔体或玻璃体的黏度很大,链段在熔体中的扩散速率比成核速率小。聚合物的结晶速率影响着高分子材料的加工,而结晶度影响着高分子材料的性能。柔性链高分子在外力的作用下链的形态(大尺度链结构)发生沿外力作用方向的伸长,链单元也在外力作用下取向。大、小尺度取向的弛豫速率不同使聚合物的取向有大、小尺度取向之分,从而影响高分子材料的加工。刚性链高分子的凝聚态结构,特别是玻璃态、熔体和液晶高分子的各向同性态时刚性链的分子堆砌影响着高分子材料的加工和性能。而不同的加工过程又可使同一化学组成的聚合物成为具有不同形态、性能和应用的制品。聚对苯二甲酸乙二酯(PET),经过熔融挤出、牵伸纺丝和定型成为涤纶,可作为“的确良”的原料;经熔融挤出、双向拉伸成聚酯薄膜,作为音像记录材料的基材;经熔融吹塑成瓶;经熔融挤出或注塑成各种型材和形状多样的制品。

8.1.2.2 聚合物的多重分子运动

高分子链具有小尺度和大尺度的结构,其分子运动也有各种尺度之分。各种尺度的运动的热激活活化能不同,因而在给定温度下各种尺度分子运动的弛豫时间也不同。高分子链的分子运动有一个非常宽的弛豫时间分布,从毫微秒到小时乃至几年的量级,这是高分子材料的又一特点。

柔性链高分子的一个最重要的分子运动是主链的内旋转,链的构象随着不同程度的自由旋转而改变。内旋转相关长度决定着材料的玻璃化转变。玻璃化转变约与50~100个键的内旋转相关。玻璃化转变温度 T_g 就是足以激发这种尺度的分子链运动的热激活温度。柔性链聚合物,其温度在 T_g 以上,呈高弹态;在 T_g 以下,成玻璃态。柔性链高分子材料在高弹态时,其拉伸模量约1MPa,而在玻璃态时约1~10GPa,差异有三四个数量级,因此 T_g 对于高分子材料的实际应用有重要意义。高分子材料的这两种力学状态是分子链较大尺度运动的表现,与在给定温度下分子链达到施加外力下的平衡态构象有关。柔性链高分子材料力学状态的 T_g 有外力作用速率依赖性。在 T_g 以上,如果外力作用非常快或短暂,材料仍然可能表现为玻璃态;相反在 T_g 以下,如果外力加得足够慢或足够长时间,材料仍然可能表现为高弹态。换个角度说,外力作用的速率(或频率)越高,聚合物表现出的 T_g 越高。由于 T_g 的分子运动本质所致才有时间-温度等效原则,外力作用时间短暂与低温等效,反之外力作用时间长久与高温等效。推而广之,带有极性基团的柔性链高分子,其 T_g 随外加交变电场作用频率的变化也有同样的规律。

高分子链大尺度的分子运动包括整个分子链的迁移,如扩散、在外加切力下的流动和变形。扩散和流动都产生高分子线团质心在空间的位移,并与分子量有重要的依赖关系。柔性链聚合物的熔体黏度 η 在临界分子量 M_c 以下时,正比于分子量, $\eta \propto M$;在 M_c 以上时,则 $\eta \propto M^{3.4}$ 。柔性链聚合物熔体有黏性同时又有高弹性,是黏弹性流体,熔体弹性与分子量的关系非常密切,熔体弹性特别是熔体拉伸弹性不利于聚合物熔体的加工。

柔性高分子链各种模式的分子运动由于运动中的分子链尺度的不同而产生很大弛豫时间差异。室温时小尺度的分子运动弛豫时间与小分子液体的分子运动弛豫时间相仿,约毫微秒到微秒的量级;大尺度的分子运动其弛豫时间要长得多,可达分、小时、日、月、年的量级,所以柔性链的分子运动弛豫时间有10多个数量级的分布。在外力作用下,大、

小尺度的取向响应快慢不同,外力除去后大、小尺度取向弛豫时间也不同。在加工高分子材料时,应该考虑分子链大小尺度取向弛豫时间的不同。再者高分子材料就分子链大尺度的状态来说,往往是非平衡态,因此许多物理性质和力学性能会表现出受温度和外力作用的历史效应,从而在加工高分子材料的储存与使用过程中表现出来。

8.1.3 高分子材料按来源的分类

(1) 天然高分子 主要是蛋白质与糖(包括纤维素)两大类。来自动物的角、皮、毛、蚕丝和来自植物的棉、麻、淀粉、木材等都属此类,此外还有天然橡胶。

(2) 天然高分子的衍生物 通过化学改性而得,例如天然橡胶硫化后所得的硫化胶,纤维素硝化后所得的火药棉,纤维素酯化成的醋酸纤维以及纤维素碱处理而得的丝光纤维,再用二硫化碳处理得到的黏胶纤维、人造棉等。

(3) 合成高分子 以化石原料(煤、石油)作为原料得到各种单体,然后合成得到系列的高分子材料。属于这一大类的有:聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、饱和聚酯、聚甲醛、聚醚砜、聚砜、聚醚醚酮、酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、有机硅树脂、聚酰亚胺等。

8.1.4 高分子材料按用途的分类

按高分子材料的使用形式和力学性能特征,基本可分为以下几大类。

(1) 塑料 塑料是指一类由高分子作为其基本组分所构成的材料,其最终形态是固体,而在制造或加工成最终制品的某一阶段可以流动成型。在一定程度上,塑料与树脂、聚合物是同义词。

根据塑料在受热作用下的表现,又可将其分为热塑性树脂和热固性树脂。热塑性树脂是线型的或支化的高分子,可以重复地受热变软、冷却变硬。它们的加工性、力学性能和热力学性能依赖于其分子量、分子柔顺性、结晶度和极性,其稳定性、可溶性和渗透性依赖于其化学组成和结晶度。一般而言,它们在加工中不发生任何化学变化。但要避免它们在高温下的分解、降解或燃烧。多次反复地加热会影响它们的外观、色泽,也会降低它们的力学性能。热塑性树脂包括:聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯)、氯乙烯系聚合物(如聚氯乙烯)、苯乙烯系聚合物(如聚苯乙烯)、聚丙烯酸酯类聚合物、氟塑料、饱和聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯)、聚碳酸酯、聚酰胺(如尼龙6、尼龙46、尼龙66、尼龙1212)、聚酰亚胺、聚甲醛、聚醚树脂、聚砜(如聚醚砜、聚砜)、聚酮(如聚醚酮、聚醚醚酮)、纤维素塑料、热致液晶聚合物。

热固性树脂是指在加工中经历化学变化,而变成不熔、不溶的塑料。由于具有紧密连接的交联结构,热固性树脂能比大多数热塑性树脂承受较高温度,具有较大的尺寸稳定性。热固性树脂在固化过程中,相邻分子间形成了交联键,成为复杂的、交互连接的网状结构。交联键使塑料在受热时不再产生塑性流动。热固性树脂交联后,再受过量热作用并不发生熔融,而是发生降解。热固性树脂一般不能单独作为结构材料使用,而必须用玻璃纤维、碳纤维增强。热固性树脂包括:氨基树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯及乙烯基树脂、环氧树脂、氰酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、有机硅树脂等。

(2) 弹性体 弹性体是一类由于化学或物理交联而具有橡胶状高度伸缩性和柔韧性的天然橡胶和合成高分子材料。在日常应用中,“橡胶”和“弹性体”这两个术语经常互换使用。属于这一类的有:天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁

基橡胶、硅橡胶、氟橡胶等。基于物理交联的弹性体可以用熔融成型，称为热塑性弹性体。

(3) 合成纤维 在高分子材料的范围中，纤维状物质可描述为一个具有三维规整性的不可逆的取向聚合物体系，由高度各向异性的物理性能所表征。合成纤维既能用于衣着，也可用于工程，还可用于增强热塑性树脂和热固性树脂。聚烯烃类树脂、饱和聚酯类树脂、聚酰胺类树脂、聚丙烯腈树脂等都可以通过不同的工艺制成纤维。而碳纤维、石墨纤维则需先制成纤维，再经过碳化、石墨化制成。按照纤维的各种功能和用途，合成纤维可分为分离用纤维、超吸水纤维、生物降解纤维、光导纤维、离子交换纤维等。

(4) 涂料和胶黏剂 以聚合物作为成膜物质，加有各种颜料、溶剂及其他添加剂，可满足防护、装饰、功能的需要。聚合物涂料已经从金属防腐涂料发展到红外与电磁波隐身涂料、微波屏蔽涂料、防核辐射和防核污染涂料、高温抗氧化涂料、高温隔热涂料、温控涂料等。聚合物用作胶黏剂，可分为必须具有足够高的强度、韧性、疲劳性能和对环境作用的稳定性的结构胶黏剂，和用于胶接非承力结构部件的非结构胶黏剂。有些胶黏剂还具有导热、导电、折射率匹配、真空密封等作用。

(5) 功能高分子材料 表现出特殊的化学反应性或具有特殊的物理、生物、药物或其他用途的聚合物。功能高分子材料的典型功能有：作为催化剂，选择性地结合特殊物质（高分子吸附剂），捕获或输运电荷或能量（导电和压电聚合物），将光转换成电荷载体或将电荷载体转换成光（光敏高分子材料和发光材料），将药物输运到特定组织细胞使其在其中释放（药物释放体系）等。

塑料、橡胶和合成纤维的主要使用性能是力学性能，可归为结构材料。而涂料和胶黏剂则归为非结构材料。除应用力学性能之外，主要应用其特种功能性的高分子材料归为功能高分子材料，如：应用它们的吸附与分离功能的高分子吸附剂和分子功能膜，应用其光特性的光敏高分子材料，应用其导电等性能的导电和压电聚合物。本篇的章节即是按这个分类来叙述的。具有生物功能性的高分子材料，如人工生体软组织、人工生体硬组织、高分子药物、高分子载药体系等，凡涉及生物医药的高分子材料在本手册中归在第12篇“生物医用材料篇”。

习惯上也有按照热塑性树脂的性能和应用情况将它们分为通用塑料、工程塑料和高性能工程塑料（又称先进高分子材料、特种工程塑料、耐高温高分子或高性能树脂等）。其中工程塑料是指可以用作制造工程部件的高分子材料。这是一个动态的定义。在20多年前，人们认为属于这一类的仅有五六种，它们的分子主链除含有碳原子外，还含有氧、氯、氮、硫原子，具有良好的综合性能，特别是刚性大、蠕

变小、力学强度高。而随着科学技术的进步，通过共混、复合或合金化等改性技术改变材料的凝聚态结构、织态结构等高次结构，可以使以往量大面广的所谓通用塑料的性能大为提高，达到了用于制造工程部件的要求。于是，所谓的工程塑料已不再仅仅局限于以往的那几种，这种分类和称呼也逐渐为人们所淡忘。至于高性能工程塑料，它们的分子具有刚性骨架，主链上含有大量的芳环、杂环，有的共轭双键还以梯形或半梯形结构有序排列，使其化学键能高于一般线型—C—C—键，在高温下使用不易发生断链、降解和裂解。它们的分子的规整性好，大分子链的构象变化位垒很高，呈现出高刚性和高熔点（或高黏流温度）的特点，即使在高温下，其分子链仍能保持相对固定的排列。其性能特点是：坚韧，力学强度高，弹性模量高，抗蠕变，尺寸稳定，耐磨损，热变形温度高，使用温度范围宽，对大多数溶剂稳定，连续使用温度在150℃以上。高性能工程塑料主要包括：热致液晶聚合物、聚苯硫醚、聚醚砜、聚砜、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。

8.1.5 高分子材料名称与缩写

聚乙烯 PE	聚醚砜 PES
聚丙烯 PP	聚砜 PSF
聚苯乙烯 PS	聚醚醚酮 PEEK
聚氯乙烯 PVC	聚氨酯 PU
聚丙烯腈 PAN	聚酰亚胺 PI
聚乙烯醇 PVA	天然橡胶 NR
聚四氟乙烯 PTFE	聚丁二烯橡胶 BR
聚酰胺 PA	丁苯橡胶 SBR
聚碳酸酯 PC	异戊二烯橡胶 IR
聚对苯二甲酸乙二酯 PET	乙丙橡胶 EPR
聚对苯二甲酸丁二酯 PBT	氯丁橡胶 CR
聚甲醛 POM	丁腈橡胶 NBR
聚苯醚 PPO	丁基橡胶 IIR
聚苯硫醚 PPS	

参考文献

- 1 Joseph C. Salamone. Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRC Press, 1996
- 2 冯新德. 高分子合成与高分子材料. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 353~359
- 3 钱人元. 高分子材料科学. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 349~352
- 4 林尚安, 陆耘, 梁兆熙. 高分子化学. 北京: 科学出版社, 1982

撰稿人 何嘉松

8.2 热塑性树脂和塑料

8.2.1 概述

热塑性树脂 (thermoplastic resin) 是指可反复加热软化或熔化, 在流动状态下加工成型, 冷却后能变硬或固化, 并保持模具形状和具有力学性能或功能特性的一类树脂。以这类树脂为主要成分, 添加助剂或增强材料可制成热塑性塑料。

热塑性树脂其分子大多具有线型链结构, 也可有少量支化。分子间无化学交联, 仅借范德瓦尔斯力或氢键相互吸引, 其聚集态结构分为晶态、非晶态 (无定形态) 和液晶态。这类树脂可用自由基、离子型等链锁聚合反应或缩合聚合、开环聚合等逐步聚合反应合成。其实施方法主要有本体聚合、溶液聚合、乳液聚合及悬浮聚合和熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚及固相缩聚等方法。

工业上常见的热塑性树脂及塑料品种有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲醛 (POM)、聚碳酸酯 (PC)、聚酰胺 (PA6 或 PA66)、热塑性聚酯 (PET 和 PBT)、聚苯醚 (PPO)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、氟树脂 (PTFE, PCTFE 及 PVDF)、热塑性聚酰亚胺 (PI, PEI)、聚苯硫醚 (PPS)、聚砒及聚醚砒 (PSF 及 PEI)、聚醚醚及聚醚酮 (PEEK 及 PEK)、液晶聚合物 (LCP) 和纤维素等。

热塑性树脂及塑料可通过某些物理、化学和机械手段进行成型加工, 其工艺和设备正在向高效、节能、省料、优质的方向发展, 热塑性树脂在加工过程中可在模具内赋形, 经冷却, 即得到所需的定形制品, 其产量约占全世界合成树脂总产量的 90% 左右。常用成型加工方法有挤出、注射和吹塑。挤出成型适于加工聚烯烃及流动性较好的工程塑料, 其特点是连续生产、产量大、效率高、易操作控制, 但对所加工制品的外形有限制。产品包括管材、片材、异型材、薄膜及电线包覆等。注射成型的特点是高效、易操作、生产周期短, 可加工精密度较高的制品, 缺点是对制品的深度、大小、形状和壁厚有一定的限制, 适用于大部分热塑性树脂及塑料的成型加工。吹塑成型可生产各种薄膜和小至几毫升, 大到几千升的中空容器。吹塑技术有拉伸吹塑、多层吹塑、大型中空制品吹塑和工程塑料吹塑等, 主要适用于聚烯烃、热塑性聚酯和部分工程塑料。

热塑性塑料的制品可用作结构材料和功能材料。前者主要利用其力学性能, 产品包括各种管材、板材、异型材、包装材料、大小容器和各种形状的零部件。后者主要利用其各种功能, 如导电塑料、磁性材料、各种光学玻璃、透镜及光导纤维、光盘材料、阻隔材料、耐磨自润滑材料、分离膜以及生物医用材料等等。上述两类制品广泛应用于工业、农业、建筑业、包装业、医疗、环保、家电等国民经济各部门和航空、航天、电子、信息等国防军工及高科技领域。

随着国民经济和科学技术的迅速发展, 对高分子材料的要求也越来越高。单一组分的树脂及塑料其性能已远远不能满足应用的需要, 必需对其进行改性, 以实现热塑性树脂及塑料的高性能化。改性的方法主要有两类, 即化学改性和物理改性, 或两者兼而有之。化学改性有共聚合、嵌段或接枝聚合、聚合物互穿网络等, 其工业产品有乙烯、丙烯的各种共聚物、共聚物 ABS、热塑性弹性体 SBS 等。物理改性的方向是树脂的合金化和复合化。树脂的合金化是借助外力场、温度场或分散介质 (如溶剂), 将两种或两种以上的聚

合物共混在一起, 得到兼具各组分优点、综合性能优异的聚合物共混物, 又称多组分或多相聚合物材料, 以达到增强和增韧的目的。在混合过程中组分之间有的不发生化学反应, 即物理共混; 有的发生化学反应, 或者有意识地利用组分间的化学反应来控制聚合物的相分离或分散程度, 则属于化学共混, 如力化学共混和反应性共混等。共混体系有树脂/树脂、树脂/弹性体、树脂/无机填料等等。树脂的复合化主要是指以热塑性树脂为基体与各种纤维作增强剂进行复合, 以制备高性能的纤维增强复合材料。绝大部分的热塑性树脂均可作为基体来使用, 而常用的增强剂有玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、硼纤维、特种陶瓷纤维和晶须等, 可以采用长纤维, 也可采用短纤维及编织物。除了上述纤维复合材料之外, 也可通过共聚合方法制备分子复合材料, 以及将液晶聚合物与热塑性树脂共混制备原位复合材料。

目前在热塑性树脂及塑料领域, 正在大力开展将各种纳米材料通过各种技术与热塑性树脂进行共混或复合, 以制备性能更优异或具有某些特殊功能的纳米复合材料, 这也是热塑性树脂及塑料的重要发展方向之一。

8.2.2 聚烯烃

在聚合物学科中, “聚烯烃 (polyolefin)” 一词所指的聚合物含义非常有限, 通常是指利用过渡金属催化剂或自由基引发剂生成的乙烯或烷基取代乙烯的聚合物, 主要是乙烯和丙烯的均聚物和共聚物系列。实际上在工业界, “聚烯烃” 一词是指由 α -烯烃均聚或共聚生成的半结晶热塑性材料, 主要是指聚乙烯、聚丙烯以及有关的共聚物。

8.2.2.1 聚乙烯

聚乙烯 (polyethylene) 是工业生产中非常重要的, 也是十分常见的聚合物之一。聚乙烯一般呈白色蜡状, 柔韧性好, 半透明, 比水略轻, 无毒, 易燃, 而且离火后能够继续燃烧, 火焰上端呈黄色而下端则为蓝色, 燃烧时有熔融滴落现象, 同时, 发出石蜡燃烧时的气味。

1933 年英国 ICI 公司首先发现聚乙烯, 1937 年开始, 聚乙烯进入了工业生产阶段。由于聚乙烯的优良性能和日益广泛的应用, 世界各国都开始迅速发展高压聚乙烯。随着 1953 年低压聚乙烯的发现, 1957 年聚乙烯开始正式在世界各国工业化生产。

(1) 性能

① 耐化学腐蚀性。聚乙烯是耐化学药品腐蚀性最好的塑料之一。聚乙烯在常温下不溶于任何一种已知溶剂, 但是会因芳烃、脂肪烃和卤化烃的作用而引起一定程度的溶胀, 同时, 聚乙烯对油类略有吸收。温度超过 70℃ 以后, 聚乙烯能少量溶解于甲苯、石油醚、乙酸戊酯、三氯乙烯、四氯化苯、矿物油、松节油、氯化烃和石蜡等溶剂中。温度超过 100℃ 时, 聚乙烯仍不溶于水、醋酸、丙酮及其他植物油等。聚乙烯的溶解性不仅受温度影响, 而且与结晶度及分子量的大小等因素也有很大关系。

② 力学性能。聚乙烯具有比较好而均衡的力学性能, 通常聚乙烯的拉伸强度均在 10MPa 以上, 断裂伸长率可达 500% 或更高。

③ 热性能。一般聚乙烯的着火温度是 340℃, 自燃温度是 349℃, 线型聚乙烯熔点范围是 132~135℃。随着聚乙烯

分子量的增大,其塑料的机械强度增大,而加工性能则变差。

④ 电性能。聚乙烯树脂在一切频率范围内的介电性能均非常优异,电阻也很高。它的电绝缘性可与所有已知的介电材料相比。它是生产电线、电缆以及海底电缆等非常重要的绝缘材料。

⑤ 阻隔性。聚乙烯的阻隔性能随密度的增大而改善,高密度聚乙烯比低密度聚乙烯的阻隔性能要好,但对于不同物质的阻隔性能差别极大。聚乙烯对水蒸气透过的阻隔性能较好,尤其是高密度聚乙烯,是阻隔水蒸气透过的最好的塑料之一,其水蒸气透过量仅为 $1.0 \sim 2.0 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa})^{-1}$ 。

⑥ 卫生性。聚乙烯本身无味、无毒,可用于直接接触食品、药物等商品。

⑦ 成型性。聚乙烯的热稳定性和流动性俱佳,因此具有良好的成型性能。

(2) 分类 根据生产方式以及密度的差异,人们通常把聚乙烯分为低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)。当然,如果细分的话,还可以分出中密度聚乙烯(MDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)以及超高分子量聚乙烯等品种,下面分别对这些品种进行介绍。

① 低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)。低密度聚乙烯是指密度为 $0.916 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 的聚乙烯产品,通常是用高压法生产,故又称高压聚乙烯。它是人工合成的第一个高分子量乙烯聚合物。以微量氧或有机过氧化物、无机过氧化物或者偶氮化合物等作引发剂,于 $101.3 \sim 354.6 \text{ MPa}$ 、 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 下条件进行乙烯的自由基聚合,即可得到 LDPE,分子量约在 $15000 \sim 70000$ 范围内。

LDPE 的生产方式根据聚合反应器的类型可分为管式法和釜式法。目前多用管式法。LDPE 的生产工艺流程短,工艺条件容易控制,生产成本低,规模大。LDPE 的电绝缘性能良好,基本不受温度和频率的影响,同时还具有良好的力学性能、化学性能、热性能、透气性以及耐老化性等性能。

LDPE 主要用于制造农用膜,有少部分用于各种包装膜,如食品袋、各种管材、货物袋、工业重包装袋、涂层、电线、复合薄膜或编织内衬、电缆绝缘层等。

LDPE 可通过化学或物理的方法进行改性,改善某些性能,制备专用料。

② 高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)。20 世纪 50 年代以后,Ziegler 催化剂的出现大大降低了乙烯聚合时的压力,出现了中压法($2.03 \sim 7.09 \text{ MPa}$)和低压法($0.10 \sim 2.03 \text{ MPa}$)合成聚乙烯工艺,由此方法合成的聚乙烯密度在 $0.940 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$,所以叫做高密度聚乙烯,其分子量一般在 $40000 \sim 500000$ 之间,软化点为 $120 \sim 130^\circ\text{C}$,最高使用温度可达 100°C 。与 LDPE 相比,HDPE 的分子主链上支链少而短,使大分子之间能紧密堆砌,因此,高密度聚乙烯分子结构规整性强,结晶度高,强度较大。一般高密度聚乙烯的拉伸强度等力学性能均明显地高于低密度聚乙烯,其中拉伸强度甚至可达低密度聚乙烯的 2 倍以上。

工业上合成 HDPE 主要采用溶液聚合法,其中用氢作为调节剂,用汽油作溶剂,反应温度一般在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

HDPE 生产时由于采用了新的高效催化剂,可以简化或省去“脱催化剂残渣”的工序,使投资费用大大降低,既进一步完善了溶液聚合法,又开发了悬浮聚合法、气相聚合法。LDPE 与 HDPE 性能对照见表 8.2-1。

③ 中密度聚乙烯(middle density polyethylene, MDPE)。如要对聚乙烯进行细分,在上述两种聚乙烯之间、密度为 $0.926 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 的聚乙烯,又叫中压中密度聚乙烯或非利浦法聚乙烯,其性能与 HDPE 相似。

表 8.2-1 LDPE 与 HDPE 性能对照

项目	品种	LDPE	HDPE
制造工艺		高压法	低压法
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		$0.91 \sim 0.93$	$0.94 \sim 0.96$
拉伸强度/MPa		$10 \sim 16$	$20 \sim 30$
断裂伸长率/%		$100 \sim 300$	$15 \sim 100$
弯曲强度/MPa			$20 \sim 30$
软化温度/ $^\circ\text{C}$		140	180
邵氏硬度		$41 \sim 46$	$60 \sim 70$
耐热性/ $^\circ\text{C}$		$80 \sim 100$	121
缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1}$			$10 \sim 30$
挤出加工温度/ $^\circ\text{C}$		25000	$10000 \sim 350000$
线膨胀系数/ $\times 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		$148 \sim 180$	$180 \sim 200$
酸对碱稳定性		稳定	稳定

④ 线型低密度聚乙烯(linear low density polyethylene, LLDPE)。如果在乙烯聚合过程中使用二氧化硅为载体的铬化合物高效催化剂,或用钒为载体的铬化合物的催化体系,同时引入丁烯、己烯、甲基戊烯等 α -烯烃类共聚单体,可以明显地改变聚乙烯的分子链结构,得到在线型主链上分布有若干短的支链结构的聚乙烯,这就是被称为第三代聚乙烯的线型低密度聚乙烯(LLDPE)树脂。

LLDPE 树脂的分子结构为线型,而且分支少、支链短,其分子结构与 HDPE 相似,密度却与 LDPE 相近。LLDPE 除了具有一般聚烯烃树脂的性能外,其拉伸强度、撕裂强度、耐环境应力开裂性、耐低温性、耐热性和耐穿刺性尤为优越。

LLDPE 的聚合工艺主要有气相聚合、悬浮聚合、溶液聚合、高压悬浮聚合等方法,目前应用最广泛的是低压气相聚合法。LLDPE 与 LDPE、HDPE 的性能比较见表 8.2-2。

表 8.2-2 LLDPE 与 LDPE、HDPE 的性能比较

性能	比较	与 LDPE 相比	与 HDPE 相比
拉伸强度		高	低
伸长率		高	高
冲击韧性		好	较好
耐应力开裂		好	好
耐热性		高 15°C 左右	低
熔融温度范围		小	小
成型加工性		难	易
浊度		差	好
光泽度		差	好
透明性		差	好
熔体强度		低	低

⑤ 超高分子量聚乙烯(ultra high molecular weight polyethylene, UHMW-PE)。根据美国菲利浦石油公司的划分方法,黏均分子量在 150 万以上的线型结构聚乙烯称为“超高分子量聚乙烯”,为白色粉末状树脂。它几乎集中了各种塑料的优点,具有普通聚乙烯和其他工程塑料无可比拟的耐磨性、耐冲击性、耐腐蚀性、耐低温性、自润滑性、卫生无毒、不黏附、不吸水等综合性能。

UHMW-PE 广泛应用于纺织、化工、医疗、采矿、造纸、包装、石油、农业、建筑、电气、食品、运输、机械、体育及制冷技术等众多领域。

a. 熔体特性。如上所述, UHMW-PE 在固态时具有优良的综合性能,但其熔体特性和普通聚乙烯等一般热塑性塑料又截然不同,给加工带来极大的困难,主要表现在以下三个方面。

⑧ 熔融黏度高。

⑤ 摩擦系数小。UHMW-PE 的摩擦系数极小,因此在单螺杆挤出进料过程中容易发生打滑,无法推进。

⑥ 临界剪切速率低。普通聚乙烯的挤出临界剪切速率为 $10^2/s$,而 UHMW-PE 在剪切速率很低 ($10^{-2}/s$) 时就可能产生熔体破裂现象,因此在进行挤出加工的时候会由于熔体破裂而引起的裂纹现象。

b. 共混改性。为了能够在普通挤出机上对 UHMW-PE 进行挤出加工,可以通过共混改性的方法对 UHMW-PE 的流动性能进行改善,主要采用中等分子量聚乙烯、石蜡共混改性和液晶聚合物改性等,同时还要对挤出机进行适当改进。

④ 中等分子量聚乙烯共混改性。向 UHMW-PE 树脂中添加中等分子量的聚乙烯可改进该树脂的加工性能,但同时也损失了一些物理性能,如冲击强度和耐腐蚀性等性能的下降。如果在共混的时候加入低于 1% (质量分数) 的成核剂——热解硅石,即可减少对 UHMW-PE 物理性能的影响。

⑤ 液晶共混改性。清华大学化工系高分子所采用液晶高分子 (LCP) 对 UHMW-PE 进行共混改性,获得流动性较好的 UHMW-PE 合金,从而可采用单螺杆挤出机加工 UHMW-PE 管材。

(3) 生产 高压生产聚乙烯的工艺主要有釜式法和管式法两种。

① 釜式法。釜式法工艺大都采用有机过氧化物为引发剂,反应压力低,聚合物停留时间长,借助连续搅拌和夹套冷却带走部分反应热。而大部分反应热则是依靠连续通入冷乙烯和连续排出热物料的方法加以调节,使反应温度恒定。此法的单程转化率可达 24.5%。主要缺点是反应器结构复杂,搅拌器的设计与安装比较困难,并且容易发生机械损坏,聚合物易粘连。

② 管式法。管式法所使用的引发剂是氧或过氧化物。反应器的压力梯度和温度分布宽,反应时间短,产物支链少,分子量分布宽,适宜制作薄膜用产品及共聚物等。此法单程转化率较高,反应器结构简单,传热面大。主要缺点是聚合物容易粘在管壁上导致管路堵塞。近年来为提高转化率而采用了多点进料。

(4) 改性 聚乙烯虽然具有优良的电气性能、力学性能和加工性能,但是为了更适应某些用途需要,聚乙烯还需要具有一些特殊的性能,如高速加工性、耐应力龟裂性、抗冲击性、适印性、黏结性、耐热性、难燃性等。可以采用聚乙烯改性来达到上述目的,聚乙烯改性的方法通常包括化学改性和物理改性两种。

① 化学改性。化学改性主要是将乙烯单体和其他单体(如丙烯、丁烯、醋酸乙烯酯等)进行共聚或将聚乙烯链上的取代基置换,制成氯化聚乙烯或氟氯化聚乙烯。同时还可以对聚乙烯进行化学交联。

a. 乙烯、醋酸乙烯共聚。以叔丁醇等为反应介质,以过氧化物或偶氮化合物为引发剂,在乙烯压力为 30.4~40.5MPa、150~250℃条件下,使乙烯和醋酸乙烯共聚,就可以得到乙烯-醋酸乙烯共聚物。

乙烯-醋酸乙烯共聚物的性能与醋酸乙烯含量和分子量有很大的关系。当熔融速率一定时,醋酸乙烯含量越高,材料的性能越接近橡胶,弹性、柔韧性、黏合性和透明度等较好;醋酸乙烯含量越低,材料性能越接近聚乙烯,刚性大,耐磨性及电绝缘性能好。如果醋酸乙烯含量一定时,熔融指数 (MI) 值越高,软化点越低,加工性能和表面光泽性好;反之,MI 越低,冲击强度和耐应力开裂性能越好。从理论上讲,乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯含量可以从 1%~99% 变化。醋酸乙烯含量为 5%~20% 的共聚物是塑料,含

量达到 40%~50% 时则是弹性体,含量如果到了 50% 以上就可以作胶粘剂使用。其中醋酸乙烯含量为 1%~20% 的共聚物可用来生产薄膜。

b. 交联聚乙烯。可以通过物理或化学方法使聚乙烯交联。物理交联是利用电子加速器或高能辐射源产生的高能电子或 γ 射线引发聚乙烯大分子产生自由基,形成 C—C 交联键。而化学交联则是采用化学引发剂使聚乙烯大分子之间形成交联键。经过交联的聚乙烯,由线型结构转变为三维网状结构,耐热性、耐老化性、电绝缘性、阻隔性、耐环境应力开裂性、耐汽油和芳烃性、抗蠕变等都得到了较大提高。

交联聚乙烯主要应用在电线和电缆绝缘层、电缆套、泡沫制品(如救生衣)等方面。

② 物理改性。聚乙烯可以通过物理方法来改性,物理改性主要包括填充改性和共混改性等。

a. 填充改性。低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯中通常使用碳酸钙、滑石、云母等作为填充改性剂。高密度聚乙烯通常使用玻璃纤维、碳酸钙和滑石粉等作为填充剂和增强剂。

③ 碳酸钙。碳酸钙填充的 LDPE 或 LLDPE 具有低比热容和高导热性,可以缩短 LDPE 或 LLDPE 的加工周期,提高其硬度、刚性、载荷扭曲温度、抗环境应力龟裂以及可印刷性等性能,同时使 LDPE 或 LLDPE 断裂伸长率、水气和氧气的渗透率等降低。碳酸钙对 LDPE 或 LLDPE 的光氧化反应没有不利的影响。

④ 滑石、云母。滑石、云母的加入可以使 LDPE 或 LLDPE 在相当宽的温度范围内保持良好的力学性能,而且还可以改善 LDPE 的电性能。用在 LDPE 中的其他填料还有炭黑、二氧化硅、氢氧化铝等。

⑤ 玻璃纤维。玻璃纤维是最常用的聚乙烯增强材料。它可以改善 HDPE 的弹性模量和收缩率。

b. 共混改性。所谓共混是指聚乙烯与其他不同种类的高分子物质和填充材料、添加剂等通过挤出机、拌和机和混炼机进行混炼。实际上共混往往和接枝聚合、交联反应等方法一起并用,以达到使用的效果。下面介绍几种常用的共混体系。

③ HDPE/LDPE 共混体系。HDPE 硬度大,缺乏柔韧性,因此不适宜制薄膜等制品。而 LDPE 则因强度和气密性较低而不适宜制容器和齿轮等。如果将 HDPE 与 LDPE 共混,就可以制备出软硬适中的聚乙烯,以适应更广泛的用途。共混物的物理性能见表 8.2-3。

表 8.2-3 HDPE/LDPE 共混物的物理性能

HDPE/LDPE ^①	密度/g·cm ⁻³	结晶度/%	邵氏硬度(D)	熔体流动速率/g·(10min) ⁻¹	软化点/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	热变形温度/℃
0/100	0.920	48	49-51	1.86	106.5	0.13	750	43.9
10/90	0.923	50	53-55	3.24	109.2	0.12	400	51.6
20/80	0.926	52	52-55	5.94	109.4	0.13	275	51.6
30/70	0.929	54	53-56	10.58	110	0.14	100	52.7
40/60	0.931	55	56-57	17.06	115	0.15	75	52.7
50/50	0.933	57	55-57	33.00	115.6	0.17	25	56.1
60/40	0.937	59	58-59	60.0	115.6	0.17	10	57.7
70/30	0.934	64	59-61	76	118.3	0.16	10	60
80/20	0.947	63	61-62	144	118.8	0.15	10	61.1
90/10	0.950	69	62-64	255	119.4	0.14	10	65.5
100/0	0.952	70	63-65	467	121.1	0.14	0	65

① 表中数据 HDPE/LDPE 表示 HDPE 在共混物中所占含量 (%) 与 LDPE 在共混物中所占含量 (%) 之比。

⑤ PE/EVA 共混体系。聚乙烯 (PE) 是非极性聚合物,印刷性、黏结性能比较差,容易应力开裂。而乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 则具有优良的黏结性和耐应力开裂性,而且挠曲性和韧性也很好。将 PE 与 EVA 共混制成

的材料具有良好的印刷性、黏结性、柔韧性和加工性。但是, EVA 的加入会降低 HDPE 的拉伸强度。因此, 考虑到 EVA 对聚乙烯力学性能的影响, EVA 的加入量不宜过多。添加少量的 EVA, 可使 HDPE 的加工流动性明显改善。

③ PE/CPE 共混体系。PE/CPE 共混体系, 可用于提高 PE 的印刷性能。而且氯化聚乙烯 (CPE) 中氯含量越高, 聚乙烯印刷性能的改善也越大。PE/CPE 共混物的力学性能也与 CPE 中的氯含量密切相关。同时, 因为 CPE 中含有氯的成分, 因此将 CPE 与 PE 共混, 还可以提高 PE 的耐燃性。此外, CPE 还可以改善 HDPE 的耐环境应力开裂性。

④ PE/弹性体共混体系。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (三嵌段) 共聚物 (SBS) 是一种用途广泛的热塑性弹性体, HDPE/SBS 共混体系具有卓越的柔软性以及良好的拉伸性能和冲击性能。该共混体系适合于采用常规的挤出吹塑法生产薄膜。

除 HDPE/SBS 共混体系外, HDPE/SIS、HDPE/丁基橡胶也是重要的 HDPE/弹性体共混体系。其中 SIS 是苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物, HDPE/SIS 共混体系的伸长率大大高于 HDPE, 有良好的加工流动性。而 HDPE/丁基橡胶共混体系则可显著提高 HDPE 的冲击性能。

(5) 加工 聚乙烯熔融黏度较低、流动性好, 在加工温度范围内不分解, 具有良好的成型性能, 同时聚乙烯的成型过程不需要添加增塑剂, 操作也简单, 容易进行大规模生产。最常用的加工成型方法有挤出、注射、吹塑、真空成型等。

(6) 应用 聚乙烯根据其品种不同, 用途也有所不同。低密度聚乙烯主要用于农业薄膜、工业薄膜、包装薄膜、中空容器、日用制品、电线电缆等。高密度聚乙烯有良好的耐环境应力开裂性、低吸湿性、耐疲劳性以及高抗冲性等性能, 可以用于化工设备和储槽、管道、阀件、衬套以及高频水底电缆和一般电缆的包覆层等。

① 聚乙烯薄膜。在 PE 的各项应用中, 薄膜始终占据很大的比重。聚乙烯农用薄膜在作为温室或塑料棚的覆盖材料方面仅次于聚氯乙烯薄膜而占第二位, 在地膜使用方面, 聚乙烯薄膜的用量则居第一位。用作农膜的 LDPE 的密度通常在 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 左右, 比 PVC 密度小的多, 因此覆盖单位面积的成本也比 PVC 低。PE 薄膜在包装领域也有着广泛的应用。

PE 薄膜的主要特点是成本低、耐撕裂、耐低温性能好, 力学性能优良, 而且还有良好的耐热性和耐寒性, 能够在 $-40\sim 70^\circ\text{C}$ 温度范围内使用。聚乙烯薄膜没有增塑剂渗出问题, 不易黏附灰尘; 聚乙烯薄膜在燃烧时不会放出有毒气体, 不会污染大气, 废物处理比较容易; 聚乙烯薄膜的透明性比较好, 这也是它能够作为农膜使用的重要条件。

a. 低密度聚乙烯薄膜。大约有 70% 的 LDPE 用于生产薄膜, 这些薄膜有各种各样的用途, 例如包装和覆盖以及农业地膜和棚膜等。LDPE 可使用的温度范围从 $-40\sim 70^\circ\text{C}$, 经表面处理后可彩印, 表面光亮、透明, 很适于做包装材料。普通 LDPE 薄膜是指厚度为 $0.02\sim 0.1\text{mm}$, 这种薄膜的生产工艺比较简单, 如果没有特殊需要可不添加其他助剂, 因此适于用作日用品的包装袋及其他包装的内衬袋等。用 LDPE 生产的厚度为 $0.2\sim 0.3\text{mm}$ 的薄膜, 经制袋、印刷后可以用于包装较重的物料, 便于存放和印刷, 这种用途的薄膜通常用作重包装用薄膜。LDPE 薄膜无毒、无嗅, 开口性、热封性和透明性均优良, 因此还可以用于食品的包装。一般食品包装用的 LDPE 薄膜厚度为 $0.015\sim 0.030\text{mm}$ 。为了保护食品、延长储存期, 经常要对食品进行冷藏或冷冻, 由于 LDPE 薄膜在低温下仍具有较好的韧性, 因此常用于冷藏、冷冻食品的包装, 一般厚度为 $0.010\sim 0.050\text{mm}$ 。

挤出复合法生产一种含有气泡夹层的 LDPE 气垫膜, 该膜具有隔音、防震性能, 可用于玻璃器皿、仪器仪表等的包装。经辐照交联的双向拉伸 LDPE 薄膜, 收缩温度可以大于 110°C , 厚度为 $0.02\sim 0.05\text{mm}$, 常用于家禽、鲜肉和书籍的包装, 而比较厚的单向拉伸 LDPE 薄膜可以用于集束或托盘收缩包装。LDPE 拉伸包装薄膜一般厚度为 0.025mm 。

b. 高密度聚乙烯薄膜。HDPE 薄膜力学性能优良, 熔点 134°C , 耐热性好, 加工温度在 $180\sim 280^\circ\text{C}$, 因此可以用于 100°C 蒸煮袋及热物料包装。在吹塑 HDPE 薄膜时进行强力拉伸, 可以得到大约 0.010mm 厚的完全不透明的所谓拟纸膜, 该膜具有较强的韧性, 有类似纸张的感觉, 适于用作包装材料。HDPE 的耐低温性能与低密度聚乙烯相仿, 但是透气性不如 LDPE 膜, 后者的透气性是前者的 5~6 倍。HDPE 膜的耐化学性能要优于 LDPE 薄膜, 特别是耐油和油脂的性能。HDPE 膜主要用于包装、膜纤维和拟纸膜。

c. 线型低密度聚乙烯薄膜。LLDPE 薄膜具有力学性能好, 耐环境应力开裂性能优良等特点, 主要用于包装和农业领域。但是由于其熔点较高, 加工比较困难, 成本较高, 所以很少单独使用, 而是更多地与 LDPE 共混制成薄膜。LLDPE 的包装薄膜, 一般厚度为 $0.010\sim 0.030\text{mm}$, 耐穿刺性和力学性能好, 适于商业和食品包装。LLDPE 的挤出平膜可用作拉伸包装薄膜, 而吹塑膜可做重包装袋等, 共挤出薄膜常用作冷冻食品的包装。

d. EVA 薄膜。乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 可以用吹塑法或 T 型机头挤出法成膜, 前者主要用于生产收缩薄膜, 硬度较高; 而后者所制得的薄膜透明性较好。EVA 薄膜与 LDPE 薄膜相比有如下特点: 热封温度低、冲击强度高、弹性好、耐环境应力开裂性能好、对湿气和空气的阻隔性好、韧性强、耐低温性好、摩擦系数大、印刷性好。醋酸乙酸的含量对共聚物薄膜的性能有很大影响, 当醋酸乙烯含量 7%~8% 时, 共聚物薄膜可以被看作是改性 LDPE 膜; 当醋酸乙烯含量达到 15%~20% 时, 共聚物薄膜更柔韧。EVA 薄膜可用作农膜、包装用膜和工业用膜。

e. 抗紫外线聚乙烯薄膜。选用分子量较大的 LDPE, 添加抗紫外线添加剂, 来达到抗紫外效果。常用的紫外线吸收剂和光猝灭剂有: 水杨酸酯类、二苯酮类、苯并三唑类和位阻胺类等。

f. 保温型聚乙烯薄膜。通常可以用添加无机或者有机添加剂, 与保温性好的材料进行复合和涂料涂覆等方法改善薄膜的保温性能。

g. 无滴聚乙烯薄膜。PE 农用薄膜凝聚水珠的现象比 PVC 薄膜少些, 但也会形成一层阻挡光线的雾珠。可以用表面活性剂作为聚乙烯的无滴剂, 也可以加入离子聚合物延长薄膜的无滴性能。如果加入同样的表面活性剂但不加离子聚合物, 则因表面活性剂很快会渗出到薄膜的表面, 与凝结的水分一起流失而丧失无滴性, 因此普通的无滴聚乙烯薄膜的抗雾滴性只能维持 3~6 个月。如果对聚乙烯薄膜表面进行电晕放电处理, 再与共聚单体进行自由基接枝聚合, 从而在薄膜表面形成亲水层, 则可以显著提高农用薄膜防雾滴的持久性。

h. 低热收缩率的黑色地膜。一般对农用地膜的要求是厚度薄、强度高、成本低和热收缩率小。而普通的聚乙烯地膜热收缩率比较高, 因此可以采用分子量比较窄, 熔融指数较小的 LDPE 来制备低热收缩率的薄膜。

i. 耐候性绿色地膜。为了抑制绿色颜料的光敏性及其对聚烯烃树脂的加速老化作用, 提高其耐候性, 延长绿色地膜的寿命, 可以在绿色颜料粉末颗粒的表面包覆一层热固性树脂或高熔点树脂, 再将这种包覆后的颜料与树脂混炼制成薄膜, 就制得了特殊结构的绿色薄膜。在这种薄膜中, 绿色颜

料和聚乙烯树脂不再直接接触,因此薄膜也就不会因为绿色颜料的加速老化作用而损失强度,降低使用寿命。

② 聚乙烯管材。HDPE管因为它具有优良的耐化学腐蚀性能、韧性、耐磨性以及低廉的价格和安装费,成为了仅次于PVC管、使用量占第二位的塑料管道材料。

a. HDPE双壁波纹管。HDPE双壁波纹管挤出技术在20世纪70年代中期才发展成为一种成熟的技术,它用料省、刚性高、弯曲性好,同时具有波纹状外壁和光滑内壁。双壁管较同规格同强度的普通管可省料40%,而且具有高抗冲、高抗压的特性,发展很快。在欧美发达国家中,HDPE双壁波纹管,在相当范围内已经取代了传统的钢管、铸铁管、水泥管、石棉管和普通塑料管,被广泛用作排水管、污水管、地下电缆管、农业排灌管。

b. 螺旋缠绕熔接高密度聚乙烯管。该管材的壁薄、刚度高,达到相同强度时,塑料原料的消耗比普通的实壁塑料管材减少一半;同时该管材可在一定范围内任意弯曲,也便于运输。因此可用于城镇排水管道、农田排灌管道、通风管道等,大口径的管材还可用于小型粮仓。

c. 螺旋缠绕嵌接高密度聚乙烯管。在工厂生产出HDPE型材,将型材在工厂或在工地螺旋缠绕成管材,在缠绕时相互嵌接,并在嵌接处加入熔融聚乙烯作黏结剂。这种制管技术的优点是便于根据需要生产不同直径的管材,而且口径可达3m,同时因为可以把HDPE型材运输到工地现场螺旋缠绕嵌接成管材,还可以最大限度地减少管接头。

d. 聚乙烯燃气管。聚乙烯燃气管代替钢管用于燃气系统的优势是明显的。聚乙烯燃气管比钢管工作寿命长(聚乙烯燃气管寿命可达50年,钢管寿命一般为10~20年),施工更快捷方便,维护费用也更低,因此其综合成本实际上大大低于钢管。根据欧、美各国以及日本对各种塑料管材的研究结果表明,适用于燃气输配的塑料管材以聚乙烯管材为最宜,其中又以MDPE管材为佳。因此,目前使用在燃气输送系统中的塑料管基本上都是MDPE管材,这种管材具有如下优点:优异的物理性能,较大的输送流量,良好的卫生性能,显著的经济效益,长久的使用价值以及方便的施工性能。

e. 化学交联聚乙烯热收缩管。化学交联聚乙烯热收缩管具有“弹性记忆”效应,加热到一定温度时可径向收缩回复到原来的形状和尺寸。

f. 硅烷交联聚乙烯管。硅烷交联聚乙烯管具有优良的综合性能,特别是耐热性好、强度高、使用寿命长,在国外具有大量使用的成熟经验,被广泛用于各种冷热水工程。

g. 超高分子量聚乙烯管。绝大多数塑料管材输送介质主要以水质流体为主,而范围更广泛的各种固体颗粒、粉体以及浆体的输送,对管材的磨损和腐蚀比较严重,因此传统的金属管道难以满足使用要求,一般塑料管道也无法胜任。超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)管道作为一种高耐磨、耐腐蚀、耐低温、耐冲击、自润滑的新型塑料管道,在固体颗粒和粉末的耐磨耗气力输送、浆体的耐磨蚀水力输送以及各种腐蚀性流体、气体的输送方面,具有独一无二的优越性,是固体、液体、气体三态物质均可输送的高性能工程塑料管材。

③ 聚乙烯包装容器

a. 成型工艺

④ 吹塑成型。在聚乙烯包装容器中,吹塑容器是产量最大、应用面最广的品种。聚乙烯吹塑容器主要指中空容器。聚乙烯吹塑容器与聚氯乙烯、聚丙烯、涤纶等常用塑料吹塑容器相比,主要有容积跨度范围大(从几立方厘米的小瓶到10m³的大型储槽均有工业化生产)、使用温度范围广(可在-40~80℃范围内使用)、耐腐蚀性强、综合物理力学

性能优越、应用领域十分广阔等特点。聚乙烯吹塑成型有挤出吹塑和注射吹塑两种方法,其中以挤出吹塑为主。在挤出吹塑中,直接挤出吹塑主要用于生产中、小型聚乙烯容器,应用量最大。而储料缸式挤出吹塑则用于生产广口瓶类产品如医药瓶等。

⑤ 滚塑成型。就应用的绝对数量而言,聚乙烯滚塑容器明显少于聚乙烯吹塑容器,但可以采用滚塑成型方法制成容量在20m³以上的特大型容器,这是吹塑成型方法无法做到的。而且采用滚塑成型方法制备大型与特大型聚乙烯容器,往往比吹塑成型制备的聚乙烯容器具有更好的经济性。此外,滚塑成型方法还可用于制备交联聚乙烯容器、发泡聚乙烯容器等特殊品种,因此滚塑聚乙烯容器在包装中亦具有相当重要的地位。

HDPE和LDPE均可用于滚塑成型,其中LDPE对滚塑成型工艺的适用性比较好,但LDPE刚性差,只能用于较小的容器的滚塑,而HDPE的刚性较好,是制备大型和特大型滚塑聚乙烯容器比较理想的原料。

b. 容器种类

④ 塑料周转箱。在注射成型包装用的聚乙烯容器中,塑料周转箱具有最高的使用价值,大量用于食品、蔬菜、饮料、啤酒、杂品等多种商品的周转、储运中,也用于工厂生产过程中半成品的周转,它已经从开发初期仅作为木质周转箱的替代品,发展成为一大类具有自身特色的、重要的塑料包装材料。在某些特定领域,塑料周转箱已经取代了其他材料。目前的塑料周转箱常以HDPE或聚丙烯为基材。HDPE类周转箱冲击韧性及耐低温性较佳,而聚丙烯类周转箱的刚性和耐高温性能较好。

⑤ 钙塑瓦楞箱。聚乙烯经碳酸钙填充改性可以制得钙塑纸,然后由钙塑纸制成钙塑瓦楞板,再经过类似于制牛皮纸瓦楞箱的切割瓦楞板、压痕制箱等方法制成钙塑瓦楞箱。加入的大量碳酸钙,一方面可以降低箱子的成本,提高使用过程中与其他包装材料间的竞争力,另一方面可以明显地提高聚乙烯的刚性及抗蠕变性,改善箱体承受压力的能力。

钙塑瓦楞箱的应用领域十分广泛,已经成为现今塑料包装容器中的一种非常重要的品种。主要应用在如下领域:食品与药物类商品的包装、化工产品的包装、五金产品的包装、仪器仪表的包装等。

8.2.2.2 聚丙烯

聚丙烯(polypropylene)系以丙烯为单体(或者以丙烯为主要单体)聚合而得的高分子化合物。自从1957年丙烯淤浆法工业化以来,20世纪40年内聚丙烯生产工艺不断发展。在60年代出现了本体聚合工艺,解决了丙烯聚合中的无溶剂问题;70年代又开发成功了高效催化剂,实现了无脱灰流程;1980年高产催化剂在本体聚合工艺上应用,进一步降低了装置投资及生产成本。近年来,聚丙烯树脂的生产工艺技术更是不断改进,特别是开发使用了新高效催化剂,进一步扩大了装置的生产能力,简化了生产流程,提高了产品质量,增加了产品品级,使聚丙烯树脂的发展超过了其他通用树脂。从而使聚丙烯树脂的产量仅次于LDPE和PVC,居于世界第三位。

聚丙烯发展如此迅速的主要原因有以下3点。

① 综合性能好,用途广泛。与其他通用树脂比较,聚丙烯的综合性能好,可广泛地应用于工农业及生活日用品等各个方面。

② 原料丙烯来源丰富,价格低廉。丙烯的来源,一方面为炼油厂的副产品即炼厂气;另一方面则为蜡、柴油或其他烃类裂解生产乙烯时的相关产品。

③ 随着催化剂的不断改进,生产工艺越来越简单,同

时建设投资及生产成本也逐渐降低。采用有机铝和三氯化钛组成的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂催化合成聚丙烯的生产工艺与合成低压聚乙烯基本相同, 两者设备稍加改进后即可通用。同时工艺条件也不要求高温、高压和高真空, 对设备腐蚀并不严重, 三废也比较少。

(1) 性能 聚丙烯的拉伸强度一般为 21~39MPa, 弯曲强度为 42~56MPa, 压缩强度为 39~56MPa, 断裂伸长率为 200%~400%, 缺口冲击强度为 2.2~5kJ/m², 低温缺口冲击强度为 1~2kJ/m², 洛氏硬度 (R) 95~105。一般工业聚丙烯的分子量约为 75000~200000, 熔融指数约为 0.1~30。而作为衡量分子量分布宽度的 $Q (M_w/M_n)$ 值则约为 10~40。

如上所述, 聚丙烯具有非常优良的综合性能, 具体体现在如下方面。

① 密度小。聚丙烯的密度仅为 0.90g/cm³, 是常见塑料中密度最小的品种。

② 刚性大。聚丙烯的刚性较大, 如果制作同样刚性的制品, 采用聚丙烯至少可以比 HDPE 的壁厚降低 10% 左右。

③ 强度高。聚丙烯的拉伸屈服强度达 30MPa 以上, 经拉伸加工之后, 其强度还可成倍提高。

④ 耐热性好。聚丙烯容器不仅可以经受 100℃ 以下温度的热罐装, 而且可承受 120℃ 高温的灭菌消毒。

⑤ 耐水防潮性好。聚丙烯耐水性优良, 吸湿性小 (仅为 0.02%), 对水蒸气透过的阻隔性能也比较突出, 是一种比较理想的阻湿防潮材料。

⑥ 透明性好。聚丙烯具有较好的透明性, 特别是接触透明性好, 而且聚丙烯在加入成核剂等透明化助剂或者经拉伸加工处理之后, 还可以明显提高其制品透明性。

⑦ 耐化学药品性好。聚丙烯耐化学药品性好, 无机酸、碱或盐的溶液, 除具有强氧化性者外, 在 100℃ 温度下, 对聚丙烯几乎没有破坏作用。只有一些卤代化合物、芳烃和高沸点的脂肪烃能使其溶胀, 而且在高温下才能溶解聚丙烯。

⑧ 优良的电性能。聚丙烯是非极性结晶高聚物, 具有优良的电绝缘性, 且不受湿度的影响, 同时介电常数和介电损耗角正切也很小, 还具有优良的高频特性。

⑨ 聚丙烯的优点还包括尺寸稳定性好, 抗挠曲疲劳性突出, 常温条件下冲击性能优良等。

需要注意的是, 聚丙烯的力学性能与它的分子量有关。一般地讲, 分子量增大, 其冲击强度、耐久性会提高, 而拉伸屈服强度与刚性则有不同程度的下降 (主要是结晶性下降的结果), 同时还可能会出现断裂伸长率提高、耐应力开裂性改善及表面硬度下降等现象。

(2) 分类 聚丙烯是一种典型的立构规整性聚合物。它的性质除了受分子量和分子量分布的影响外, 主要还受立构规整性的影响。聚丙烯分子为线型结构, 同时在主链上每隔一个碳原子就有一个甲基侧基存在, 于是整个分子在空间结构上就产生三种不同异构体, 即全同聚丙烯 (也叫等规聚丙烯)、间同聚丙烯 (也叫间规聚丙烯) 和无规聚丙烯。假定把聚丙烯分子的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 原子和甲基侧基则位于主链平面的两侧。根据甲基在平面两侧的分布, 可以将聚丙烯分为三类:

等规聚丙烯 所有甲基侧基都在平面的一侧;

间规聚丙烯 甲基侧基交互分布在平面的两侧;

无规聚丙烯 甲基侧基无秩序地分布在平面的两侧。

由于聚丙烯的分子结构影响到它的结晶性, 因此聚丙烯的许多性质都与等规度或结晶度有着密切的关系。

聚丙烯的屈服强度与等规度有密切关系。等规度增加

时, 屈服强度明显增加。

而对于同样等规度的聚丙烯来说, 熔融指数越高, 屈服强度也就越大。这是因为熔融指数大的树脂, 分子量低, 结晶度就高, 因此屈服强度随熔融指数的升高而增加。

等规度和熔融指数还影响到聚丙烯的简支梁冲击强度。熔融指数小时, 冲击强度高, 等规度对其影响小; 而熔融指数大的时候, 仅在等规度较低时才能有较高的冲击强度。

当等规度和熔融指数增加时, 聚丙烯的洛氏硬度和屈服强度增大。显然这也是结晶度增大的结果。

聚丙烯的维卡软化点和热变形温度也与等规度和熔融指数有关。等规度和熔融指数都比较高时, 维卡软化点和热变形温度也较高, 同样是因为这些因素影响到了聚丙烯的结晶度。

等规度对低温脆性影响不大, 而熔融指数对低温脆性影响较大。尤其是当等规度比较高的时候, 脆化点随熔融指数增加而很快升高。

下面分别对这三种聚丙烯进行介绍。

① 无规聚丙烯。无规聚丙烯 (atactic polypropylene) 为乳白色至浅棕色的橡胶状物质, 可溶于烷烃、芳烃等有机溶剂。其分子立构规整性较差, 等规度约为 5%。无规聚丙烯是典型的非晶态结构, 呈无定型态, 内聚力小, 玻璃化温度低。力学性能和耐热性均较差。其密度约为 0.85g/cm³, 熔点为 75℃ 左右, 平均分子量为 2 万~5 万, 还有低于 2 万或数千分子量的。分子量很小的无规聚丙烯, 常温下呈柔软的糊状物或膏状物, 分子量分布也较宽。

无规聚丙烯是生产等规聚丙烯时的副产物, 在产品使用上虽然价值不大, 但是作为填充母料的载体树脂, 效果非常理想。除此以外, 无规聚丙烯还可以作为增韧改性剂使用。

② 等规聚丙烯。如上所述, 凡具有某种规则排列的分子结构所组成的聚合物叫做立构定向聚合物。通常的聚丙烯都是等规聚合物, 具有高度的结晶性。

等规聚丙烯 (isotactic polypropylene) 的晶体形态有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方五种, 最普遍的是 α 晶聚丙烯。它属单斜晶系, 是最稳定的结构, 一般在 138℃ 左右产生, 熔点为 180℃, 其晶格参数为: $a = 0.665\text{nm}$ (6.65Å); $b = 2.096\text{nm}$ (20.96Å); $c = 0.650\text{nm}$ (6.50Å); $\beta = 99^\circ 20'$, 晶体的计算密度为 0.936g/cm³。

β 晶聚丙烯属六方晶系, 一般产生在 128℃ 以下, 熔点是 145~150℃, 晶格参数为: $a = b = 0.638\text{nm}$; $c = 0.633\text{nm}$, 计算密度为 0.939 g/cm³。如果在其熔点以上进行热处理, β 晶聚丙烯可以全部熔化, 再结晶成 α 晶聚丙烯。

γ 晶聚丙烯属三斜晶系, 熔点比 α 晶聚丙烯低 10℃ 左右, 它只有在分子量低、分子活动性很高时才能得到。

δ 晶聚丙烯, 一般在无定形多的试样中可以看到。

拟六方态也叫次晶结构, 又叫蝶状液晶。如将等规聚丙烯熔融后急冷至 70℃ 以下, 或在 70℃ 以下进行冷拉伸, 就可以得到拟六方晶聚丙烯晶体。这种结构非常不稳定, 如果在 70℃ 以上重新进行热处理, 就会转变成 α 晶。

等规聚丙烯从熔融状态缓慢冷却时所形成的晶体, 一般都具有球晶结构。结晶温度越高, 球晶也就越大; 反之, 结晶温度越低, 球晶相对越小。由于球晶越大, 聚丙烯越脆, 因此球晶的大小直接影响到成型制品的冲击强度, 也直接影响到纤维、薄膜和带状制品等的拉伸性能。

在结晶型塑料中, 对制品性质影响最大的就是结晶度。结晶度一般是以结晶部分的质量占总质量的百分数来表示的。一般聚合物的等规度越高, 结晶度就越大。同时, 聚合物的分子量越大, 分子链扩散越困难, 结晶度就越大。但是分子量相同情况下, 如果成型条件不同, 结晶度也会发生变

化。比如说渐冷时结晶度高,急冷时结晶度低,但无论如何急冷,结晶度也不会变成零。还有,改变聚丙烯的处理条件,也可以改变其结晶度。注射成型中的聚丙烯,结晶度一般为50%~70%。如果在室温中放置,由于聚丙烯的二次结晶,使结晶度稍有增加,这也是促使老化的原因之一。热处理一般能使聚合物的结晶度增加,但也有可能下降。这是因为易熔部分的聚合物熔融后会进行二次结晶,而在熔点附近处理时间比较短,二次结晶速度比较缓慢。

结晶速度一般是用指定温度下,完成了全部结晶量的一半(一般测定比容的变化)所需时间的倒数来表示。聚丙烯等规度越高,结晶速度越大。同时聚丙烯的分子量越大,由于分子链扩散越困难,因此结晶速度越小。

③ 间规聚丙烯。间规聚丙烯(syndiotactic polypropylene)不能通过降低模冷却温度来缩短注塑周期,因为在很低的模温(如10℃)下,在聚丙烯从模中顶出以前,需要很长的冷却时间,特别是低间规度聚丙烯更是如此。对于间规聚丙烯,一般采用成核剂来加快结晶速度,其有效度取决于成核剂的类型和浓度,以及结晶温度等因素。

间规聚丙烯的注塑制品与等规聚丙烯相比,雾度低、光泽度好、冲击强度高、弯曲模量低、维卡软化点低,同时间规聚丙烯还有较低的热变形温度。

室温下的放置对间规聚丙烯的伸长率、拉伸强度、拉伸模量及弯曲模量等都会产生一定影响,随着室温下放置时间的增加,间规聚丙烯的伸长率下降,拉伸强度及拉伸模量都是先增大,后减小;而弯曲模量则是增大的。

(3) 生产聚丙烯的生产工艺根据反应介质及反应器构型可以分成三大类。

① 淤浆法工艺。主要指丙烯溶于惰性烃类稀释剂(如丁烷、戊烷、己烷、庚烷或壬烷)中聚合,该工艺主要包括:

- a. 环管反应器工艺,例如索尔维工艺;
- b. 沸腾丁烷反应器工艺,例如壳牌工艺;
- c. 连续式搅拌床反应器工艺,例如赫斯特、三井、阿莫科、壳牌等工艺;
- d. 间歇式搅拌床反应器工艺,例如三菱工艺。

② 气相法工艺。其是直接气相丙烯中聚合或成固相的聚合物产品的工艺,该工艺主要包括:

- a. 气相立式搅拌床反应器工艺,例如巴斯夫工艺;
- b. 气相流化床反应器工艺,例如联碳、住友工艺等;
- c. 气相卧式搅拌床反应器工艺,例如阿莫科/室素工艺。

③ 本体法工艺。其是在液态丙烯中发生聚合反应的工艺,该工艺主要有:

- a. 液相釜式反应器工艺,例如埃克森、三井、壳牌、住友、Rexene工艺等;
- b. 液相环管反应器工艺,例如海蒙特、赫斯特、索尔维、菲利普工艺等。

随着人们对丙烯聚合过程研究的不断深入,液相本体法和气相本体法以其物耗和能耗低、产品牌号新等特点,逐渐处于聚丙烯工艺的主导地位。下面对这两种方法进行以下分析比较。

丙烯液相本体聚合法不采用另外的烃类溶剂,而是在液态丙烯中进行聚合,液态丙烯在工艺过程中同时作为稀释剂使用。其优点主要有对原料纯度要求不高、催化剂活性高、原料和催化剂的消耗及能耗均较低、工艺流程比较简单、产品等规指数高等。丙烯液相本体聚合法是在1964年实现工业化的,后来该技术不断进步,已经成为当今聚丙烯工艺中较为先进的方法。

气相本体法则代表了聚丙烯生产领域内最简单的工艺技

术。与淤浆工艺和液相本体工艺相比,气相本体法最明显的特点就是工艺中不用溶剂或大量液态丙烯。因此,该工艺不需要储存和处理大量溶剂,可以简化反应控制,使得工艺安全性得到改进,同时还将对环境的不良影响减少至最低程度。丙烯气相本体聚合工艺是在1969年实现工业化的,发展也很快。

(4) 共混和改性 聚丙烯是一种通用树脂,具有良好的综合性能。但它制作工业部件和结构部件时,不能完全满足这类部件所需的耐热性、刚性、尺寸稳定性等要求。为了改进这些缺点,可添加填充剂或者增强剂来改善聚丙烯的性能。

一般将与基体树脂在界面相互作用大、力学性能改进效果好的添加材料叫做增强材料(或叫增强剂);而把界面相互作用小、力学性能改进效果小的叫做填充材料(或填充剂)。如果从形状划分,则把纵横尺寸比大的纤维叫做增强材料,而把粒状和粉状物质叫做填充材料。但是,“外观比例”较大的薄片结构和纤维在聚丙烯中都能起到增强作用。而薄片结构的滑石、云母等作为添加剂对聚丙烯刚性和热变形温度虽然有显著的提高,仍然没有达到纤维增强材料的增强效果,所以最终还是把它归为填充材料。所以,确定一种材料是增强剂还是填充料,最终还是视其在复合材料中所起的作用而定。

① 填充材料(填充剂)。一般的填充材料没有补强的效果,只是起到增量剂的作用,主要用来降低生产成本而不是用来改进聚丙烯树脂的性能。但是某些填充材料对聚丙烯也有改性效果,如提高硬度、改进耐热性和尺寸稳定性、降低成型收缩率和热膨胀性等。此外如果选择的填充材料适当,并对其进行表面处理以后,还可以改进聚丙烯的耐燃性、耐化学侵蚀性、电绝缘性和成型性等,同时还可提高强度。因此现在的填充剂不仅仅作为增量剂使用,也可以作为增强剂添加到聚丙烯中。填料通常是无机物,极少用有机物。其中惰性填料主要是增加聚合物的体积、降低成本;活性填料则可用于改善聚合物的某些力学和物理性能。

通常在聚丙烯中填充无机物,可以提高聚丙烯的刚性、热稳定性、耐蠕变性、尺寸稳定性等等,还可以提高聚丙烯的硬度、热变形温度和弯曲强度,但同时会使伸长率和冲击强度有所下降。而且所填充无机物的种类和添加量对机械强度也有显著影响,因此应根据材料用途进行综合考虑。

a. 改善聚丙烯的力学性能。如果在聚丙烯中添加少量滑石和石棉,由于起到成核剂的作用,因此聚丙烯结晶度增大,屈服强度提高;增大添加量的时候,虽然仍然可以起到成核剂的作用,但由于填充材料的体积效应以及填料粒子周围存在的空隙等物理因素,使屈服强度随添加量增加而降低;如果在聚丙烯中添加的是碳酸钙或硅藻土,屈服强度一般随添加量增加而降低。

聚丙烯的成型收缩较大,可以采用填充改性的方法,该方法对要求纵横向成型收缩均匀的制品特别有效。

b. 改善聚丙烯的热性能。在聚丙烯中添加一定量填充剂,还可使树脂的热变形温度提高30~40℃,可以扩大聚丙烯塑料的应用范围。同时还降低了树脂的热膨胀系数和收缩率。

c. 改善聚丙烯的电性能。一些无机矿物如云母、滑石等,本身就具有良好的电绝缘性。特别是云母,很早以前就被作为电绝缘材料。因此把这些无机物添加到聚丙烯中,可以大大改善聚丙烯的电绝缘性能。

使用填充剂的时候需要注意的是,填充剂的化学纯度非常重要。不能有金属(如铜、镁或钴等)存在,即使有,含量也必须限制在极低范围内。因为这些金属会对聚丙烯的热稳定性产生不利的影响。

向聚丙烯树脂中添加填充材料有时候需要对无机物和聚丙烯基体树脂进行活化处理。所谓活化处理,就是使聚丙烯和填充材料之间形成化学键,从而增加制品的机械强度。无机物填充材料与聚丙烯塑料的活化处理方法主要有聚丙烯的化学改性和无机物填充材料的表面处理两种。其中,对于无机物填充材料的表面处理主要有表面涂覆、硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂表面处理等。

根据填充材料的形状和使用方法的不同,偶联剂的涂覆方法也是不同的。最常用的方法是把偶联剂、填充材料与热塑性树脂三者组合,有的将偶联剂预先涂布在填充材料上,有的将偶联剂直接混在树脂中,有的将填充材料、树脂和偶联剂三者同时混炼。

偶联剂的效果随填充材料的品种不同而有所不同。例如硅烷偶联剂对二氧化硅、氧化铝、滑石、硅灰石、黏土、玻璃珠和碳化硅等有明显的活化效果,对石棉和二氧化钛效果就比较微弱,而对碳酸钙和石墨则是完全没有效果。

② 增强材料(增强剂)。所谓增强剂主要是指可以提高聚合物拉伸强度或弯曲模量的材料,同时增强剂还可以用于增加聚丙烯的刚性、弹性模量、硬度,改善聚丙烯的尺寸稳定性,提高聚丙烯的断裂拉伸应力、拉伸和压缩强度以及密度、交变弯曲强度、导热性和熔体黏度等性质。下面介绍以下几种主要的增强材料。

a. 玻璃纤维。玻璃纤维增强聚丙烯是所有增强热塑性塑料中最重要的一种。玻璃纤维增强的主要优点是,可以在很宽的温度范围内保持很高的拉伸强度和较高的刚性,并改善聚丙烯的蠕变行为。短或长的玻璃纤维都可用于增强聚丙烯。短纤维主要是提高聚丙烯的韧性和刚性,而长纤维则能改善聚丙烯在较高温度下的拉伸强度和扭曲强度,并改善聚丙烯的蠕变性能和弯曲强度。玻璃纤维增强聚丙烯的缺点主要是由于取向效应,降低了聚丙烯的冲击强度,使其表面粗糙并增加了加工机械的磨蚀。玻璃纤维比其他种类的纤维增强材料历史都要长,同时玻璃纤维的性能比较优异,增强效果也比较好,而且价格适当,因此目前仍然是聚丙烯最主要的纤维增强材料。

玻璃纤维增强聚丙烯塑料可分为物理结合型与化学结合型两大类。物理结合型玻璃纤维增强聚丙烯主要是通过聚丙烯与玻璃纤维之间的机械黏结力结合在一起,因此增强效果较小,而化学结合型玻璃纤维增强聚丙烯由于在聚丙烯与玻璃纤维之间形成了坚固的化学和机械结合力,因此增强效果显著。化学结合型玻璃纤维聚丙烯是目前玻璃纤维增强聚丙烯塑料的主要发展方向。

玻璃纤维含量增加时,增强聚丙烯的密度增大,成本提高,技术上也会产生很多困难,因此玻璃纤维的含量一般不要超过40%。一般用乙烯基三乙氧基硅烷作为玻璃纤维的表面处理剂(即偶联剂),这样处理过的聚丙烯树脂与玻璃纤维的黏结力虽然比采用普通的玻璃纤维时有所增加,但是效果还不是很理想。因为这时的聚丙烯依然是惰性的,它没有尼龙、不饱和聚酯与玻璃纤维之间那样的黏结力。为了改进这一缺点,可以采用下面的方法。

③ 以过氧化硅烷偶联。使用含有双键置换基团的某些过氧化硅烷对于玻璃纤维进行表面处理以后,再用于增强聚丙烯。

④ 以改性聚丙烯偶联。采用含有少量化学活性基团的单体与丙烯共聚生成改性聚丙烯,同时用一种能与改性聚丙烯中的活性基团进行反应的硅烷对玻璃纤维进行表面处理。

⑤ 以氯化物偶联。将硅烷与全氯环戊烷、氯化二甲苯和氯桥酸酐等高氯化物并用,可以显著地改善玻璃纤维增强聚丙烯的强度。

按玻璃纤维长度可将玻璃纤维增强聚丙烯大致分为两

类。一类是长纤维增强聚丙烯,另一类则是短纤维型或称为分散型的增强聚丙烯,一般认为纤维长度大于200 μm 时对于聚丙烯有改性效果,同时纤维分散的越好,聚丙烯强度提高的越大。

玻璃纤维增强聚丙烯的力学性能随温度上升而略有下降,但是不像无定形高聚物(例如耐热ABS和AS树脂)那样在玻璃化温度附近急剧降低,即使在100 $^{\circ}\text{C}$ 以上玻璃纤维增强的聚丙烯也还具有相当的强度,因此玻璃纤维增强聚丙烯塑料的性能已经超过了通用树脂,进入了工程塑料领域。

b. 石棉纤维。石棉纤维是另一种应用较多的聚丙烯增强材料。石棉是天然的多晶无机纤维。它有蛇纹石型与角闪石型两种,现在主要使用的是蛇纹石型。蛇纹石型纤维直径约为20 μm ,其拉伸强度大致与玻璃纤维相当,而弹性模量却比玻璃纤维好得多。同玻璃纤维相比,石棉纤维具有使制品翘曲小、成型机械磨损小、树脂耐燃性好、制品价格低等优点。但在树脂稳定性、电性和着色性等方面和玻璃纤维有一定差距。

石棉纤维是以单晶纤维形态存在于自然界的。它的资源非常丰富,价格很低,而且石棉纤维本身具有优异的机械强度和耐热性,特别是蛇纹石类的石棉,拉伸强度可高达4237MPa,而熔点可达1520 $^{\circ}\text{C}$ 。

c. 多晶纤维。多晶纤维是一种由很多微晶构成的纤维,现在已实际应用的多晶纤维主要有碳纤维与碳纤维。其中尤其是碳纤维的用量正在不断增长。碳纤维的力学性能非常好,特别是比弹性模量很高。碳纤维增强聚丙烯同玻璃纤维增强聚丙烯塑料相比,具有力学性能(特别是弹性模量)好、湿态下力学性能保留率高、导电性好、蠕变小、热导率大、耐磨耗性强等优点。但耐冲击性要比玻璃纤维增强的聚丙烯略差一些。

d. 须晶。须晶是没有缺陷的纤维状单晶。用作增强材料的须晶,直径应在数百微米以下,力学性质极优,但还有不少问题,因此大多还处于研究阶段。最近发展的钛酸钾须晶,价格较低,并已开始实际应用。

采用钛酸钾须晶增强的聚丙烯力学性能比玻璃纤维增强聚丙烯稍差,但是在配合过程中纤维的破损较少,同时制品中纤维定向均匀,翘曲小,同时表面光泽度高。

e. 成核剂。当聚丙烯具有较高的熔体指数时,加入成核剂可以缩短30%的加工周期。聚丙烯的成核过程对于改善膜的光学性能很重要。成核膜(加入成核剂后所成的膜)雾度低、光泽度高、亮度好,同时具有很高的强度。成核剂除了可以改善膜的力学性能以外,还可以降低分层趋势、减少毛边的形成、凹陷和空腔等。活性较高的成核剂一般为芳香族或脂肪族酸的碱金属盐或铝盐,如苯甲酸铝、 β -萘酸钠、苯甲酸锂、钠或钾以及叔丁基苯甲酸铝等。

需要注意的是,有机成核剂最好在球磨机上粉碎至5 μm 以下,并且以低于0.5%的含量与聚丙烯的粉末一起混合干燥。然后再以溶液干燥的形式加入,否则,如果以批量的形式加入则效果会降低。

③ 共混。与高聚物共混是对聚丙烯塑料改性的简便而有效的方法。一般说来,将两种或两种以上的高聚物共混时,可以制备兼有这些高聚物性质的混合物。

a. 以聚丙烯为主体的高聚物共混改性的主要作用有以下几点。

④ 改进聚丙烯耐低温冲击性。将聚丙烯和乙丙橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯、1-聚丁烯、聚丁二烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等共混,可以提高聚丙烯的冲击强度,尤其是耐低温冲击强度。

⑤ 改进着色性。将聚丙烯和聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚