



ПОЛИЭТИЛЭ́Н

Авторы: А. В. Марков

ПОЛИЭТИЛЭ́Н (ПЭ), синтетич. термопластичный полимер, продукт *полимеризации* этилена (этена); общая формула $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$; относится к *полиолефинам*. П. также называют некоторые *сополимеры* этилена с др. олефинами.

Впервые радикальная полимеризация этилена проведена в кон. 19 в. Были синтезированы жидкие низкомолекулярные П. (НМПЭ) и П. воска (ПВ). Сейчас их производят как технологич. добавки.

Высокомолекулярный П. был синтезирован в 1932 в Великобритании. Радикальную полимеризацию этилена проводят при высоком давлении (150–300 МПа), поэтому такой П. называют П. высокого давления (ПЭВД). Масса макромолекул П. увеличивается с повышением давления и составляет 80000–500000. П. является разветвлённым (до 30 коротких и длинных ответвлений на 1000 атомов углерода осн. цепи). Являясь регулярным гибкоцепным полимером, П. быстро кристаллизуется с образованием мелких сферолитов. Наличие ответвлений затрудняет кристаллизацию, поэтому степень кристалличности ПЭВД не превышает 50%. ПЭВД имеет невысокую темп-ру плавления (104–110 °С) и низкую плотность (915–930 кг/м³). В связи с этим его принято называть П. низкой плотности (ПЭНП).

В 1953 в Германии К. *Циглером* впервые осуществлён процесс ионно-координационной полимеризации этилена при низких давлениях (до 0,5 МПа) и получен П. низкого давления (ПЭНД). При этом способе молекулярная масса полимера может изменяться в широких пределах и достигать нескольких миллионов у сверхвысокомолекулярного П. (СВМПЭ). Кроме того, количество ответвлений уменьшается в десятки раз. Такой П. имеет степень кристалличности до 75% и темп-ру плавления 125–127 °С. Позднее в США при среднем давлении (до 5 МПа) был получен П. среднего давления (ПЭСД). Он является высококристаллическим П. с темп-рой плавления 135–137 °С. ПЭНД и ПЭСД имеют высокую плотность (955–980 кг/м³), поэтому их принято называть П. высокой плотности (ПЭВП).

В 1970-х гг. появилось неск. видов П. с разл. разветвлённостью: П. средней плотности – 930–940 кг/м³ (ПЭСП), линейные П. низкой плотности – 915–930 кг/м³ (ЛПЭНП), термоэластопласты и эластомеры с плотностью 863–885 кг/м³. Все эти П. синтезируют при низком давлении, как и ПЭНД, но они являются сополимерами этилена α -олефинами (1-бутеном, 1-пентеном, 1-гексеном и т. д.). Выбирая сомономер оптимальной длины (C₅–C₉) и изменяя его содержание в П., можно синтезировать П. с заданной разветвлённостью. ЛПЭНП, полученный на высокостереоспецифич. металлоценовых катализаторах, называют металлоценовым (м-ЛПЭНП). Он имеет узкое молекулярно-массовое распределение и высокую регулярность.

В кон. 1970-х гг. началось произ-во бимодальных П. методом двухстадийной полимеризации (или сополимеризации). При этом на первой стадии синтезируют низкомолекулярные (до 50000) молекулы П., а на второй продолжают полимеризовать только часть высокомолекулярной фракции (до 500000).

Низкомолекулярная фракция обеспечивает бимодальному П. хорошую перерабатываемость, высокомолекулярная – высокие прочностные свойства. Междунар. стандарт ISO 12162 классифицирует П. по предельному напряжению, которое выдерживает материал в течение 50 лет (Minimum Required Strength, MRS, в кг/см²). Бимодальные П. входят в группу ПЭ80 или ПЭ100 (что соответствует MRS 8 и MRS 10).

П. – неполярный насыщенный углеводород. Он химически инертен, нетоксичен, горит голубым пламенем, не выделяя высокотоксичных веществ. При нормальных условиях П. не растворяется в известных растворителях, однако имеет невысокую маслостойкость. При нагревании выше 80 °С растворяется в алифатич., ароматич. углеводородах и их галогенпроизводных. П. устойчив к действию воды, растворов солей, кислот и щелочей, подвержен деструкции под действием сильных окислителей (хлора, фтора, концентрир. азотной кислоты и т. п.). Для предотвращения термоокислит. деструкции при переработке и светового старения при эксплуатации в П. вводят свето- и термостабилизаторы (антиоксиданты). Склеивание и печать на П. возможны только после активации его поверхности.

П. – прекрасный высокочастотный диэлектрик с хорошими деформационными свойствами, высокой ударной прочностью и морозостойкостью. К недостаткам П. относят невысокую прочность, жёсткость, теплостойкость и низкие барьерные свойства (недостаточно низкая газо- и паропроницаемость). Комплекс физико-механич. свойств П. зависит от его молекулярной массы и способности кристаллизоваться. Высокомолекулярные марки П. имеют более высокую прочность и морозостойкость, но высокая вязкость расплавов осложняет их переработку. С увеличением степени кристалличности П. увеличиваются плотность, прочность, жёсткость, теплостойкость и химич. стойкость, а прозрачность и газопроницаемость уменьшаются.

Для повышения теплостойкости кабельной изоляции и труб используют сшитый П. Химич. сшивание может быть пероксидным или силанольным. В первом случае формование изделия и сшивание П. происходят одновременно, во втором используют привитые сополимеры (с силанами), которые сшивают во влажной среде после формования изделий. Реже П. сшивают азосоединениями. Тонкостенные изделия можно сшивать радиационно. Для повышения маслостойкости, эластичности, адгезионных и др. свойств проводят сополимеризацию с полярными сомономерами. Наибольшее распространение получили плёночные, термоэластопластичные и адгезивные сополимеры этилена с разл. содержанием (3–30%) винилацетата (сэвилены, СЭВА), привитые сополимеры с малеиновым ангидридом (малеинизированный ПЭ), сополимеры с виниловым спиртом для произ-ва барьерных плёнок, сополимеры с акриловой кислотой и др. акрилатами. К группе модифицированных П. относят хлорсульфированный (ХСПЭ) и хлорированный (ХПЭ); последний является антипиреном.

Благодаря комплексу ценных свойств и невысокой стоимости П. занимает 1-е место в мировом произ-ве полимеров (мировое потребление составляет ок. 65 млн. т/г). П. перерабатывают в изделия в осн. методами экструзии и литья под давлением. Применяют для произ-ва упаковочных, с.-х. плёнок, водопроводных и газовых труб, ёмкостей, волокон, строит. материалов, санитарно-технич. и мед. изделий, кабельной изоляции, деталей автомашин и др. техники. П. с добавками крахмала и др. биополимеров (биоразлагаемый П.) используют в произ-ве одноразовой упаковки. В строительстве, машиностроении и для изготовления упаковки широко используют экструзионный вспененный П. (ВПЭ) с плотностью 25–200 кг/м³.

Литература

Лит.: Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. 3-е изд. Л., 1984; Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В. Н. Кулезнева, В. К. Гусева. М., 2004.