

高性能结构材料技术丛书

高分子材料与工程

徐 坚 瞿金平 薛忠民 姜振华 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书是国家“863”计划高性能结构材料技术主题“十五”研究进展丛书——《高性能结构材料技术丛书》之一。本书会聚了高性能高分子材料领域的数十位专家学者,内容涉及在“十五”期间中取得的主要研发成果和相关领域的国内外进展,如高性能高分子材料的制备技术、高分子材料的复合改性与加工成型技术、新一代高分子材料探索等方面,探讨了高性能高分子结构材料和技术的研究热点问题,阐述了高性能高分子材料的发展背景及前沿动态,提出了高性能高分子材料研究的新思路、新方法及应用前景。

本书内容新颖、前沿、可读性强,可供材料科学和化学领域的科研工作者、研究生、高校教师以及科技管理部门的相关人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料与工程/徐坚,瞿金平,薛忠民,姜振华主编. —北京:科学出版社,2008

(高性能结构材料技术丛书)

ISBN 978-7-03-020977-1

I. 高… II. ①徐…②瞿…③薛…④姜… III. 高分子材料
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 010987 号

责任编辑:杨 震 袁 琦 / 责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 1 月第一次印刷 印张:32 1/4

印数:1—2 500

字数:643 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

“十五”国家 863 计划新材料技术领域
《高性能结构材料技术丛书》编委会

顾问 (以姓氏拼音字母为序):

杜善义	冯纪春	海锦涛	何天白	黄伯云
廖小罕	刘久贵	刘治国	乔金梁	劭力勤
王新林	吴以成	肖定全	许京	殷庆瑞
郑燕康	周廉			

主任: 徐坚

副主任: 谢建新 李建保

编委 (以姓氏拼音字母为序):

卞曙光	丁文江	董瀚	傅殿霞	傅正义
黄世兴	姜振华	李建保	刘兵	瞿金平
田志凌	王琦安	谢建新	熊柏青	徐坚
薛忠民	朱衍平	左良		

《高性能结构材料技术丛书》序

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,也是社会现代化和高新技术发展的先导。高性能结构材料技术有力地支撑着现代交通运输、能源动力、资源环境、化工、建筑、航空航天、国防军工以及国家重大工程等领域的可持续发展,带动传统产业和支柱产业的升级改造与产品更新换代,促进包括新材料产业在内的高新技术产业的形成与发展。

“十五”期间,国家 863 计划新材料技术领域高性能结构材料技术主题紧密结合国民经济和社会发展重大需求,开展了战略性和前瞻性研究。研究内容主要包括高性能金属材料、先进陶瓷材料、高性能高分子材料、高性能低成本复合材料、先进建筑材料,以及先进制备、成形与加工技术等六个专题和研究开发环境(基地)建设。通过认真调研,制定战略规划,精心组织项目,严格管理规范,以及项目承担单位与研究人员的共同努力,突破了一批结构材料制备关键技术,产生了一批在国内外有较大影响、具有自主知识产权的新材料技术成果,在提升传统产业和支柱产业的国际竞争力,形成新的产业和新的经济增长点,培育具有开拓创新能力、能胜任国家重大攻关任务的新材料技术研发队伍,提高国家综合科技实力、巩固现代国防、保障重点工程建设、提高人民生活质量和促进社会可持续发展等方面,做出了重大贡献。

“十五”期间 863 计划高性能结构材料技术主题研究工作取得的主要成果包括:

申请专利 1412 项,其中发明专利 1195 项,国外发明专利八项,拟立的新材料技术标准和规范十项;

发表论著 5475 篇,主编或参与编写专著 30 部;

获得国家技术发明二等奖四项,国家科技进步二等奖两项,省、市科技进步奖一等奖四项、二等奖三项;

培养研究生 1845 名,一批中青年课题负责人成长为各个单位的学术带头人和技术骨干;

70%以上的课题有企业参与,在 200 家以上企业进行了工程化和产业化,七项课题进入产业化示范工程项目;新材料产值达到 100 亿元以上,牵引社会资源和间接经济效益超过 200 亿元。

为了总结、展现上述成果,推动相关技术的进一步发展和产业化,高性能结构材料技术主题专家组组织部分取得代表性研究成果的课题负责人,编辑出版了

《高性能结构材料技术丛书》，包括《先进钢铁材料》、《高性能轻金属材料》、《镁合金科学与技术》、《先进镁合金材料》、《先进陶瓷及无机非金属材料》、《高分子材料与工程》、《材料先进制备与成形加工技术》七个分册，是一件非常有意义的工作。希望这套丛书的出版，能为广大材料科技工作者提供有益的参考作用。

“十五”863 计划新材料技术领域专家委员会主任

中南大学校长、教授

中国工程院院士

中国科协副主席

黄伯云

2006 年 6 月

目 录

《高性能结构材料技术丛书》序

第一篇 绪 论

国外高分子材料技术发展状况·····	徐坚	3
中国高分子材料工业发展现状与趋势·····	徐坚	5
国家“863”计划的支持重点与目标·····	徐坚	7

第二篇 高性能高分子材料的制备技术

线性低密度聚乙烯材料原位共聚制备技术·····	胡友良等	11
一、引言·····		11
二、LLDPE 制备技术的发展·····		12
三、LLDPE 原位共聚制备技术的最新研究进展·····		22
四、原位共聚制备 LLDPE 技术的应用前景展望·····		28
中国稀土顺丁橡胶的研究和产业化开发·····	张学全等	35
一、引言·····		35
二、顺丁橡胶的开发历程及其发展趋势·····		36
三、研究进展情况·····		50
四、发展前景·····		55
热塑性弹性体 SEBS 制备技术·····	邬智勇	57
一、引言·····		57
二、SEBS 合成技术的发展·····		57
三、热塑性弹性体 SEBS 最新研究进展·····		65
四、SEBS 性能及应用·····		69
五、热塑性弹性体 SEBS 的发展前景·····		71
聚酰亚胺侧链功能化与新型薄膜材料的制备·····	顾 宜	74
一、PI-OH/SiO ₂ 有机/无机杂化新型薄膜材料·····		74
二、含联苯侧基的聚酰亚胺新型薄膜材料·····		79
聚酰亚胺材料研究进展·····	杨海霞等	84
一、聚酰亚胺发展简介·····		84

二、热固性聚酰亚胺	87
三、热塑性聚酰亚胺	95
四、含氟聚酰亚胺	97
五、聚酰亚胺在微电子工业中的应用	100
耐高温、高韧性、高性能树脂基复合材料树脂..... 张万金等	112
一、引言	112
二、第一代热固性聚酰亚胺树脂	113
三、第二代热固性树脂	117
四、耐热性和易成型性、韧性兼备的第三代热固性树脂	121
五、展望	126
可渗透性有机硅改性双酚 F 环氧树脂的研究	肖加余等 129
一、引言	129
二、新型有机硅改性剂的合成研究	130
三、有机硅改性双酚 F 环氧树脂性能研究	143
四、项目研究工作总结	151
PHBV 微生物发酵合成方法及其应用	陈学军等 155
一、聚 β -羟基丁酸酯(PHB)和 β -羟基丁酸酯与 β -羟基戊酸酯 共聚物(PHBV)在生物降解高分子中的地位和作用	155
二、PHBV 发展的现状及趋势	157
三、PHA 的生物合成路线	158
四、聚- β -羟基烷酸酯的生物分解	166
五、聚- β -羟基烷酸酯分子结构的检测	168
六、PHBV 的性能	169
七、PHBV 的高性能化	172
八、国内外进展及产业化前景	181

第三篇 高分子材料的复合改性与加工成型技术

高性能低成本工程塑料改性新技术	王琪等 187
一、ABS 阻燃新技术 ^[1~23]	188
二、PA6 阻燃新技术	195
三、聚甲醛增韧新技术	202
聚合物-黏土纳米复合材料——一种新型轻质高性能聚合物复合材料	田明等 211
一、引言	211

二、纳米黏土和 PCN 制备技术	213
三、聚合物-黏土纳米复合材料的发展	218
四、聚酰胺基 PCN 材料	222
五、橡胶基 PCN 材料	226
六、聚合物-黏土纳米复合材料应用及发展前景	229
纳米改性聚酯材料及其应用研究进展	田兴友等 235
一、引言	235
二、聚酯 PET 材料的发展及市场情况	236
三、聚酯 PET 材料的研究现状和发展	238
四、纳米改性聚酯 PET 的最新研究进展	251
五、纳米改性聚酯纤维的应用和发展前景	259
聚合物/无机物复合材料物理场强化制备新技术	何和智等 262
一、引言	262
二、相关领域国内外发展现状与趋势	263
三、聚合物/无机物复合材料物理场强化制备技术的研究与最新进展	269
四、应用与发展前景	272
聚氯乙烯的工程化技术及其应用	熊传溪等 275
一、引言	275
二、PVC 结晶技术	276
三、PVC/纳米碳酸钙复合技术	287
四、结论	296
聚氯乙烯力化学自增塑和阻燃抑烟技术	郭少云等 298
一、引言	298
二、聚氯乙烯在力化学反应过程中的结构演变与性能的关系	299
三、聚氯乙烯力化学自增塑的研究	303
四、聚氯乙烯阻燃抑烟机理的研究	304
五、PVC 纳米复合材料的力化学增强增韧研究	311
六、聚氯乙烯力化学自增塑技术的产业化及发展前景	313
高阻隔性聚乙烯/尼龙积层材料	蒋涛等 317
一、引言	317
二、高阻隔性 HDPE/PA 积层材料的发展	318
三、最新研究成果	322
四、应用与前景	333
特种聚酯薄膜工程化	唐安斌等 336
一、引言	336

二、聚酯薄膜的发展及我国的现状	337
三、最新研究进展	339
四、应用前景	344
高性能阻尼减振结构材料	孟光等 345
一、引言	345
二、阻尼材料在高速列车减振降噪的发展	345
三、高性能阻尼材料研制及在高速列车减振降噪中应用的研究进展	355
四、应用和发展前景	369
高模、低缩聚酯、尼龙 6 帘子线的制备技术	李春成 372
一、引言	372
二、高模、低缩聚酯、尼龙 6 帘子线的发展	373
三、最新研究进展	377
四、应用前景	384
高强度纤维素丝的环境友好新技术	张俐娜 386
一、引言	386
二、再生纤维素丝的发展现状与趋势	387
三、高强度纤维素丝的无污染新技术研究成果	389
四、新型纤维素丝及其他产品的发展前景	404
聚合物成型加工仿真与模拟	申长雨等 409
一、引言	409
二、聚合物成型加工仿真与模拟的发展	410
三、最新研究进展	412
四、应用与发展前景	427
阻燃抗熔融纤维新材料技术	夏延致等 432
一、引言	432
二、阻燃抗熔融纤维新材料的发展	433
三、最新研究进展	436
四、应用与发展前景	445

第四篇 新一代高分子材料探索

重组 DNA 和化学合成制备聚苯材料	陈国强等 451
一、引言	451
二、聚苯材料技术国内外发展现状与趋势	453
三、最新研究进展	467

四、应用与发展前景	468
蜘蛛丝仿生纺丝技术的初探	邵惠丽 473
一、引言	473
二、蜘蛛丝仿生纺丝技术的国内外研究现状	474
三、蜘蛛丝仿生纺丝技术的最新研究进展	478
四、蜘蛛丝的应用前景预测	490
聚合物仿生材料	徐坚等 493
一、引言	493
二、聚合物仿生材料的发展	494
三、应用与发展前景	500

第一篇 绪 论

国外高分子材料技术发展状况

徐 坚

(中国科学院化学研究所,高性能结构材料技术主题专家组)

我们生活在高分子或者称之为大分子的世界中,吃的食物、穿的衣料,还有生机勃勃的植物和动物都是由高分子或大分子所组成,甚至我们人类自身也是由DNA等这样的生物大分子构成的。可以说人类利用高分子的历史和人类的历史一样悠久,但是,利用化学应对天然高分子改性,人工合成高分子,却只有80多年的历史,而高分子形成完整的科学体系,仅仅数十年。从20世纪20年代到今天,高分子材料的应用已涉及经济、日常生活和国防安全的各个领域,合成高分子材料(合成树脂和塑料、合成纤维、合成橡胶)的世界年用量高达1.78亿t(表1),其中中国消费量占世界27.3%。

表1 2004年世界和中国的高分子材料产量

产品名称	消费量		
	世界合计/万 t	中国合计/万 t	中国所占比例/%
五大通用合成树脂	13 384.6	2952.7	22.06
五大工程塑料	461.9	110.0	23.81
合成橡胶	1111.8	248.7	22.37
合成纤维	2852.8	1556.3	54.55

20世纪以来,通用塑料(聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚氨酯)和工程塑料(ABS树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚酯)得到了迅速的发展,产量达到1.38亿t/a,高分子工业趋于大型化、连续化、自动化、高速化、高效化和定向化,目前世界大型的石化企业,如美国的道化学公司、杜邦公司,英荷壳牌公司和中国石油,所属的许多工厂的年炼油能力超过1000万t、乙烯产量超过100万t,流程工艺实现了计算机控制下的自动化、连续化。

国际高分子材料研究工作重点放在利用已有的高分子品种,利用化学共聚、交联、大分子基团反应、物理共混、填充、增强、增塑、复合等途径,改善高聚物的性能。通用高分子向高性能、多功能、低污染、低成本方向发展,通过分子设计和材料设计、新的聚合催化剂、合金化技术实现高分子高性能、低成本化。深入、系统地研究聚合物材料制备中的基本化学和物理问题,研究不同层次结构及调控、认识结构与

性能之间的本质联系。功能高分子材料向光电信息功能材料领域的应用拓展,光、电、磁等功能高分子将作为新一代载体而占据重要的地位,成为多功能化、高性能化、微型器件化甚至纳米器件化发展的主流。生物医用高分子将向再生和重建有生命的、永久性的修复和可替换的组织 and 器官发展,从药物缓释发展到控释、靶向释放。同时来源多样化、绿色制备、生物可降解、环境友好的高分子材料日益得到了重视。

中国高分子材料工业发展现状与趋势

徐 坚

(中国科学院化学研究所,高性能结构材料技术主题专家组)

高分子材料的应用涉及国民经济、日常生活和国防安全的各个领域,自 20 世纪 80 年代以来,我国石油化工进入高速发展时期,到 20 世纪末我国基本上建成了门类比较齐全的石油化工体系,并且已具有相当大的规模。在引进、消化吸收与自主研发产业化的基础上,我国高分子材料总体水平已有了长足的进步。进入 21 世纪,我国石油化工继续快速发展,2004 年我国乙烯、合成树脂、合成纤维、合成橡胶的产量分别为 626.58 万 t、1790.99 万 t、1313.96 万 t、147.76 万 t,在世界上分别列第三、第二、第一和第三位,产业规模和消费量已处于世界第一位,我国天然橡胶种植已有 100 年历史,到 2003 年天然橡胶种植面积已达到 66.1 万 hm^2 ,产量达到 56.5 万 t,均居世界第五位。2003 年我国天然橡胶实际消费量 166 万 t,是世界第一大天然橡胶消费国和进口国。

我国在合成树脂、合成纤维、合成橡胶 3 种主要高分子材料方面,除合成纤维占国际市场份额 19% 外,高性能的聚合物材料仍然主要依靠进口,同时也是世界上最大的合成树脂进口国,主要是高档品种进口所占比重很大。2003 年我国进口高分子材料 165.07 亿美元,在化工进口总额中占 25.93%,如各种专用料,包括:燃气管专用 PE、PPR 管;BOPP 膜等专用料的 PP、ABS 树脂;汽车车身及各种部件专用料;工程塑料中的 PC、POM 等。我国高分子材料的主要差距表现在通用高分子材料的新品种开发不多、专用料品种少。在我国需求量大、涉及面广的压力管材专用树脂、汽车专用树脂、包装阻隔专用树脂以及特殊用途材料等,我国能提供的专用料品种不足千种,不能满足应用要求。而国外聚烯烃专用料的品种可达数万种,且基本上已形成专有技术网络,或限制销往我国的牌号,或控制销往我国的价格,极大地限制了我国对此的应用需求。我国高分子材料的主要问题是产品能耗高、成本高、初级和通用品种多,高档专用、高附加值的产品品种少、产量较小、质量不够稳定、缺少相关品种(如改性料品种),并且面临美国、欧洲及日本的高档产品和中东的低价通用产品的双重竞争。

发展高性能与低成本相结合、环境友好、原料资源多样化的工程塑料和高分子树脂的先进制备(合成)技术,加强高分子合金的共性和关键技术研究,开发高附加值的专用料,实现高分子材料的高性能化和工程化。重点研究开发应用于交通运

输、化工纺织、农业和环境治理等国家重点工程的高分子合成材料,发展有自主知识产权的聚合物新材料,孕育和形成高分子材料工业未来新的经济增长点。其中,高性能、高附加值的高分子材料及其制备技术的发展将是促进产品市场扩展的关键因素,关键技术主要包括两个方面:

(1) 高分子材料的高性能化技术,如通过高分子材料的合金化及复合化等技术,使高分子材料在强度、模量、韧性、疲劳、耐温、防腐、耐磨等方面的性能得以不断提高,从而降低成本,增加专用料的品种,减少进口。同时要重视高分子材料的新的合成和制备技术,使高分子材料的结构能得到更精确合理的控制,提高性能,降低成本,并减少生产过程中的环境问题。

(2) 高分子材料的环境友好化技术,我国各种高分子材料的年使用量已近3000万t,且需求量还在日益增加,但高分子材料的环境消纳性差,回收和再利用困难,由此引起的环境问题日益突出。目前世界各国都在对高分子材料的使用及回收进行立法,并投入大量的人力和物力来解决高分子材料的生产和使用带来的环境问题。因此高分子材料的环境友好化技术是今后高分子材料发展的关键技术。利用高分子材料的可重复加工的特点,研究低成本回收利用废旧高分子材料的新原理、新技术和新设备,开发综合性能好的再生高分子材料的制品加工技术,尽量延长使用周期以节约资源,实现高分子材料的低成本环保型的循环使用。减少通用高分子材料的使用品种,实现单一品种多种用途,降低材料使用后的回收成本,方便循环再使用的高分子材料的再资源化技术。

高分子材料在未来数十年内将保持持续的高速发展,以节能、环境保护、提高产品性能为目标,开发具有低成本、节能、环境友好、低资源消耗和循环再生利用的高分子材料高性能化的新技术,突破制约高分子材料产业发展的重大关键和共性技术,产生一批具有我国自主知识产权的高性能的合成和改性高分子材料新品种,并形成一定规模的生产能力,提高高档品种的高分子材料的国内自给率。

国家“863”计划的支持重点与目标

徐 坚

(中国科学院化学研究所,高性能结构材料技术主题专家组)

国家“863”计划新材料领域高性能结构材料技术在高性能高分子材料的发展战略是以国民经济发展和国家重大需求为牵引,根据高分子材料科学技术的发展规律和趋势,强调以先进制备与成形技术的发展为基础、以材料的设计技术发展为先导,开展与高性能结构材料发展相关的高新技术研究。充分利用我国的资源优势 and 已有技术优势,合理布局,突出重点,点面结合,支持原始创新。形成一批具有自主知识产权、有利于培植新经济增长点、有较高显示度的关键技术。在高新技术产业发展、传统工业技术提升、基础支柱产业增长、国家重大工程实施中实现高性能高分子结构材料的跨越式发展,通过国家“863”计划的自身支持和导向牵引作用,为我国在 10 年左右的时间里实现材料强国的宏伟目标提供必要的技术支撑。

在国家“863”计划支持下,高分子材料以加强原始创新,形成一批具有自主知识产权的研发成果,科研院校与优势企业合作为途径,发展高分子材料产业升级换代的共性关键技术,为石化产业高新技术的工程化和可持续发展奠定技术基础,从而大幅度提高高分子材料市场竞争力,实现材料的高性能化、低成本化、高附加值化。实现了“十五”计划新材料领域关于高性能高分子材料部分的战略目标。

由科研院校与中国石油化工股份有限公司(中石化)、中国石油天然气集团公司(中石油)等超大型和优势企业联合,在聚烯烃、合成橡胶等高分子材料规模制备关键技术和工程化方面取得了显著的进展。包括“高性能聚烯烃新结构材料的制备技术”制备高性能茂金属线性低密度聚乙烯,在中石化齐鲁石化公司气相流化床工艺聚乙烯装置(6 万 t/a)上进行工业应用试验获得一次成功;“原位共聚制备线性低密度聚乙烯(LLDPE)的中试技术”课题应用独创技术线路的后过渡金属/茂金属双功能催化剂体系乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯,制备出具有不同长度支链的、结构可调且性能优异的 LLDPE 产品;“原位化学共混型高性能聚丁二烯橡胶新材料的合成”课题,着眼于现代轮胎材料的要求,在中石油独山子石化公司 3 万 t 级工业生产线进行了工业级扩试,开发具有安全(抗湿滑性高、刹车性能好及防爆)、节能(节省燃油,减少排气量,降低大气污染)、舒适、耐磨等性能子午线轮胎用新型聚丁二烯橡胶材料,在 80 万套子午线工业生产线上进行了子午线轮胎工业试验;开发了稀土顺丁橡胶产业化的关键技术,应用改进的稀土催化剂制