

國外塑料動態

上海科學技術情報研究所

国外塑料动态

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 8.5 字数: 275,000

1973年4月出版

代号: 1634096 定价: 0.85元

(只限国内发行)

前 言

遵照毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的伟大教导,为了推动我国塑料工业与塑料加工工业的发展,我们在上海市化工局、轻工局、有机化学工业公司、皮塑公司等革委会的大力支持下,与高桥化工厂、燎原化工厂、长红塑料厂、上海试剂一厂、新华树脂厂、上塑三厂、益民制革厂、红光制革厂、合成树脂研究所、化工研究院、塑料研究所、轻工业研究所、复旦大学、化工专科学校等单位的有关人员收集了最近二年来国外有关塑料及塑料加工方面的期刊、专利等资料,并编译了“国外塑料动态”与“国外塑料加工动态”等资料,供塑料与塑料加工战线上的广大工人、科技人员和干部参考。

由于我们毛主席著作学习得不够,业务水平有限,加上时间匆促,资料中肯定会有不少缺点和错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所
1973.2.

目 录

一、国外塑料工业概况	(1)	5. 苯乙烯共聚物和改性 ABS 树脂	(79)
二、通用塑料	(3)	(1) 热变性温度 235°F 结晶净的聚苯乙烯 (R-235)	(79)
1. 聚烯烃	(3)	(2) 透明 ABS (Cycloac CIT)	(80)
2. 聚苯乙烯	(8)	(3) 改性 ABS 树脂	(80)
3. 聚氯乙烯	(9)	6. 聚碳酸酯类	(86)
4. 酚醛树脂	(11)	(1) 聚碳酸酯 (Lexan 500)	(86)
三、工程塑料	(12)	(2) 聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯	(86)
1. ABS 类树脂	(12)	7. 改性聚砒 Ucardel P-4174	(87)
2. 聚酰胺(尼龙)	(13)	8. 新型热塑性聚酯	(89)
3. 聚甲醛	(16)	(1) X-917	(89)
4. 聚碳酸酯	(17)	(2) PTMT	(91)
5. 聚苯醚和聚苯硫醚	(19)	(3) Valox	(93)
6. 聚砒和聚磺酸酯	(24)	(4) 聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯共聚物	(94)
7. 聚酯	(31)	(5) EKONOL	(95)
8. 环氧树脂	(33)	9. 聚酰亚胺	(96)
四、芳杂环聚合物	(35)	(1) 聚酰亚胺 QX-13	(96)
1. 聚苯	(35)	(2) 聚酰亚胺 P13N	(97)
2. 聚对二甲苯	(37)	(3) Gemon 聚酰亚胺	(99)
3. 聚酰亚胺	(38)	(4) 聚酰亚胺“KC 树脂”	(100)
4. 聚苯并咪唑	(46)	(5) 聚酰亚胺“TH 薄膜”	(100)
5. 聚苯并噻唑	(50)	(6) 聚酰亚胺泡沫塑料	(101)
6. 聚苯并呋唑	(51)	10. 聚苯并咪唑 (AF-R-100)	(102)
7. 梯型聚合物	(54)	11. 聚苯并呋唑酮	(103)
8. 其他芳杂环聚合物	(59)	12. 新型热固性双二烯树脂	(103)
五、新品种塑料	(68)	13. 耐高温碳硼有机硅高聚物 (Dexsil)	(104)
1. 聚烯烃类	(68)	14. 含氟聚合物	(108)
(1) 异丁橡胶接枝的聚乙烯共聚物 (ET-聚合物)	(68)	(1) 抗蠕变的聚四氟乙烯 (Halon G-700)	(108)
(2) 新型耐热的 1,2-聚丁二烯热固性树脂	(70)	(2) 新型的乙烯共聚氟塑料	(109)
2. 酚醛树脂类——“Xylok”	(74)	(3) 四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚氟塑料	(110)
3. 聚丙烯酸酯-聚氯乙烯模塑粉 (Kydene M-600)	(78)	(4) 全氟磺酸共聚物“XR”	(111)
4. 丙烯腈类共聚物 (Barex 210 和 Lopac)	(78)	(5) 多孔聚四氟乙烯	(112)
		15. 增强用高强度有机纤维 (PRD-49-1)	(112)
		六、性能表	(114)
		七、参考资料	(126)

一、国外塑料工业概况

在六十年代,国外石油化工得到了飞速的进展,从而为塑料工业提供了丰富而价廉的原料。由于塑料原料结构的变更,使塑料工业在六十年代得到迅速发展。国外塑料总产量自1960年的640万吨,已发展到1970年的3000万吨,十年之间增长近四倍,而1971年又进一步发展到3200万吨。按目前的速度增长,估计到1980年国外塑料总产量将达到10,500万吨,1985年塑料在体积产量上将超过整个金属材料的产量。

1971年塑料产量超过百万吨以上的有美国、日本、西德、意大利、苏联、法国、英国和荷兰等几个国家。见表1。

其中日本的塑料工业发展最快,1960年为55.4万吨,1970年为511.7万吨,十年中增长8.1倍,年增长率达24.8%。1971年虽受资本主义金融危机的影响,但产量仍维持原状。预计到1975年日本塑

料产量将达到1,000万吨以上。

从塑料按人口的平均消费量来看,则以西德为最高,1970年为59公斤,其次是日本39.3公斤,美国为38公斤。

目前世界上生产的塑料品种有300多种,其中主要的有五、六十种,产量最大的为聚乙烯,1970年总产达700万吨,其次为聚氯乙烯达605万吨^[2];此外如聚苯乙烯、聚丙烯、氨基塑料、酚醛塑料的产量也皆在百万吨以上,见表2。

七十年代国外塑料工业发展趋势是:通用塑料产量大,预计今后十年仍然占塑料总产量的3/4以上;工程塑料的生产成为塑料工业的注意中心,品种将增加;塑料的原料路线继续向“石油化”转换;塑料的生产技术向大型化、连续化方向发展,并采用共聚、掺混、增强等方法改进塑料性能。

表1 近期世界主要国家生产情况^[1]

(单位:千吨)

国 家	1967 年	1968 年	1969 年	1970 年	1971 年	比 率	1971年/1970年
美 国	6207	7110	8339	8820	9000	28.1	1.02
日 本	2675	3462	4275	5117	5100	15.9	0.99
西 德	2635	3250	3963	4326	4700	14.7	1.08
意 大 利	1310	1425	1490	1809	2000	6.2	1.10
苏 联	971	1312	1386	1553	1650	5.1	1.06
法 国	885	1008	1319	1515	1600	5.0	1.05
英 国	1112	1244	1346	1458	1550	4.9	1.06
荷 兰	372	546	682	910	1000	3.1	1.09
其 他	3010	3464	4032	4577	5400	16.9	1.18
世界总产量	19157	22821	26832	30085	32000		1.06

表2 资本主义国家主要塑料品种产量^[3]

(单位:千吨)

区 分		1968 年		1969 年		1970 年	
		数 量	构 成 比	数 量	构 成 比	数 量	构 成 比
美 国	酚 醛 树 脂	467.6	6.6	507.2	6.1	483.3	5.5
	氨 基 树 脂	333.5	4.7	354.2	4.3	319.5	3.6
	聚 氯 乙 烯	1155.2	16.2	1237.5	14.8	1417.5	16.1
	聚 乙 烯	2042.6	28.7	2365.2	28.4	2700.0	30.6
	聚 丙 烯	394.2	5.5	510.8	6.1	545.5	5.2
	聚 苯 乙 烯	1223.1	17.2	1462.5	17.5	1507.5	17.1
	其 他	1493.8	21.1	1901.6	22.8	1937.7	21.9
合 计		7110.0	100.0	8339.0	100.0	8820.0	100.0

(续表)

区 分		1968 年		1969 年		1970 年	
		数 量	构 成 比	数 量	构 成 比	数 量	构 成 比
日 本	酚 醛 树 脂	153.3	4.4	186.6	4.4	219.1	4.3
	氮 基 树 脂	500.9	14.5	553.3	13.0	628.3	12.5
	聚 氯 乙 烯	941.8	27.2	1047.1	24.5	1161.0	22.7
	聚 乙 烯	856.6	24.7	1089.4	25.5	1304.8	25.5
	聚 丙 烯	290.8	8.4	421.6	9.9	579.4	11.3
	聚 苯 乙 烯	333.0	11.1	524.8	12.3	668.1	13.0
	聚 其 他	335.9	9.7	450.5	10.4	546.7	10.7
	合 计	3462.3	100.0	4275.3	100.0	5117.4	100.0
西 德	酚 醛 树 脂	76.0	2.3	93.2	2.4	99.1	2.3
	氮 基 树 脂	36.3	1.1	41.8	1.1	44.0	1.0
	聚 氯 乙 烯	678.7	20.9	798.7	20.2	847.0	19.6
	聚 乙 烯	592.5	18.2	753.7	19.0	818.3	18.9
	聚 丙 烯	40.0	1.2	68.0	1.7	81.7	1.9
	聚 苯 乙 烯	337.5	10.4	396.0	10.0	433.0	10.0
	聚 其 他	1489.0	45.9	1811.6	45.6	2002.9	46.3
	合 计	3250.0	100.0	3963.0	100.0	4326.0	100.0
意 大 利	酚 醛 树 脂	39.0	2.7	42.0	2.8	42.2	2.4
	氮 基 树 脂	26.9	1.9	31.1	2.1	33.2	1.9
	聚 氯 乙 烯	430.0	30.2	410.0	27.5	530.0	30.5
	聚 乙 烯	359.0	25.2	366.0	24.6	441.0	25.3
	聚 丙 烯	72.0	5.1	74.0	5.0	88.0	5.1
	聚 苯 乙 烯	141.0	9.9	165.0	11.1	195.0	11.2
	聚 其 他	357.1	25.0	401.9	26.9	410.6	23.6
	合 计	1425.0	100.0	1490.0	100.0	1740.0	100.0
英 国	酚 醛 树 脂	67.3	5.4	72.5	5.4	76.0	5.2
	氮 基 树 脂	128.0	10.3	129.5	9.6	140.0	9.7
	聚 氯 乙 烯	263.0	21.1	290.0	21.5	302.0	20.8
	聚 乙 烯	291.0	23.4	320.0	23.8	366.5	25.3
	聚 丙 烯	63.0	5.1	68.5	5.1	66.0	4.6
	聚 苯 乙 烯	142.3	11.4	187.1	13.9	202.0	13.9
	聚 其 他	289.4	23.3	278.4	20.7	297.5	20.5
	合 计	1244.0	100.0	1346.0	100.0	1450.0	100.0
法 国	酚 醛 树 脂	54.1	4.5	57.1	4.3	48.5	3.2
	氮 基 树 脂	73.3	7.3	83.0	6.3	91.5	6.0
	聚 氯 乙 烯	280.7	27.8	369.4	28.0	420.0	27.7
	聚 乙 烯	202.0	20.0	312.4	23.7	400.0	26.4
	聚 丙 烯	12.0	1.2	20.0	1.5	20.0	1.3
	聚 苯 乙 烯	98.3	9.8	117.3	8.9	131.0	8.6
	聚 其 他	296.6	29.4	360.1	27.3	404.0	26.6
	合 计	1008.0	100.0	1319.3	100.0	1515.0	100.0
六 国 总 产 量	酚 醛 树 脂	848.3	4.8	958.6	4.6	968.2	4.2
	氮 基 树 脂	1098.9	6.3	1194.9	5.8	1266.5	5.5
	聚 氯 乙 烯	3749.4	21.4	4152.7	20.0	4677.5	20.4
	聚 乙 烯	4343.7	24.8	5206.7	25.1	6030.6	26.3
	聚 丙 烯	872.0	5.0	1165.4	5.6	1289.6	5.6
	聚 苯 乙 烯	2325.2	13.3	2852.7	13.8	3136.6	13.7
	聚 其 他	4261.8	24.4	5201.6	25.1	5599.4	24.3
	合 计	17499.3	100.0	20732.6	100.0	22968.4	100.0
世界总产量		22821.7		26832.4		30016.1	
六国产量/世界产量		76.7%		77.3%		76.5%	

二、通用塑料

通用塑料包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氨基塑料、酚醛塑料等。这六种塑料,产量大、价格低、用途广。在六十年代占塑料总产量的80%。其发展趋势是:聚烯烃发展速度最快,其中以高压聚乙烯产量为最大,因为高压法工艺流程短、小设备大生产,产品性能好,成本低,工艺成熟,所以许多国家采用高压法生产聚乙烯,目前聚乙烯产量已超过聚氯乙烯,跃居第一位。聚氯乙烯的原料已从电石乙炔转向石油乙烯;加以性能优良现占第二位。聚丙烯发展速度较快,1970年产量已达182万吨。共聚改性是聚苯乙烯的重要发展方向。氨基树脂、酚醛树脂生产工艺变化不大,发展缓慢,但近年来改进了树脂流动性,用以注射成型,使酚醛树脂又重新受到了重视。

1. 聚 烯 烃^[4,5]

石油化工的迅速发展,为聚烯烃树脂提供了足够的原料。加以聚烯烃的产量大、价格低、用途广,历年是塑料产量中的第一位。聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及其改性的品种,其中主要的是聚乙烯,其次是聚丙烯。

世界塑料总消耗量1970年是3,000万吨,预计1980年将达9,000万吨,其中聚烯烃也将由800万吨上升至3,000万吨。

历年来世界塑料总耗量与聚烯烃的关系如表3所示。

表3 世界聚烯烃的总耗量

单位: 万吨

	1955	1960	1965	1970	1975*	1980*
世界塑料总耗量	300	690	1450	3000	5350	9200
聚烯烃总耗量	22.5	99	330	800	1600	3000
占世界塑料(%)	7	14	23	27	30	33.5
聚烯烃中:						
高压聚乙烯	22.5	80	230	500	970	1700
低压聚乙烯	—	17	70	170	350	650
聚丙烯	—	2	30	130	280	650

* 为估计数。

高压聚乙烯1960年占聚烯烃的81%,到1970年下降到63%,预计1980年将为56%。但其耗量仍是占优势地位。聚丙烯的消耗量到1980年可与低压聚乙烯相平。

表4 1969年世界各国聚烯烃产量表

单位: 万吨

美	日	西德	意	比/荷	英	法	加拿大	苏	瑞典	西班牙	其他
298	150	81	46	40	39	33	12	12	9	9	48

表5 1969年几个资本主义国家聚烯烃分配率

	世界	美	日	西德	意	英
高压聚乙烯(%)	63	60	47	60	66	67
低压聚乙烯(%)	21	23	24	33	14	13
聚丙烯(%)	16	17	29	7	20	20

(1) 聚 乙 烯

1970年聚乙烯世界总产量达700万吨,是塑料工业中最大的品种之一。其中高压聚乙烯(产品是低密度聚乙烯)为575万吨,占聚乙烯总量的82%;中、低压法聚乙烯(产品是高密度聚乙烯)为125万吨,占18%^[6]。聚乙烯平均年增长率,六十年代为20~30%。

美国是产、耗聚乙烯量较大的国家,1970年生产能力达270万吨、实际消费量达263万吨^[7],占世界第一位。

日本于1958年4月开始投入高压法聚乙烯生产,到1971年底已有近20个厂,生产能力达年产100万吨^[8]。

1) 高压聚乙烯

国外高压聚乙烯大部分采用ICI方法,此法的特点是工艺简单,成本低。它是于1000~2500大气压把乙烯送入釜式反应器,加入触媒氧或过氧化物,在200~300°C连续聚合。转化率仅15~20%。分离出来的乙烯可循环使用。聚合体是低密度(0.910~0.925),故又称低密度聚乙烯。可直接造粒,主要用作包装薄膜。

表6 近年来各国高压聚乙烯产、耗量^[6,9~16]

单位: 万吨

	1966		1967		1968		1969		1970		1971	
	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗
美	120.1	115.6	123.2	116.7	149.0	137.2	175	150	180	170	205	185
日	43.9	30.1	58.1	42.4	63.4	48	77	52.8	86.4	63.1	96.9	70.6
西德	17.7	16.6	24.4	20.0	34.0	30.0	41.5	36.8	43.8	40	49.0	46.0
英	22.3	16.2	23.9	24.1	24.6	20.9	26.6	23.9	31.5	26.3	30.5	29.0
法	10.9	13.4	13.2	16.3	18.0	21.0	26.9	26.6	35.2	29.9	41.5	32.9
意大利	19.6	11.3	24.0	16.0	28.0	20.0	29.5	21.8	34.0	29.0	—	—

表7 近年来各国中、低压聚乙烯产、耗量^[9~16]

单位: 万吨

	1966		1967		1968		1969		1970		1971	
	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗	产	耗
美	41.3	40.3	49.1	44.3	56.9	55.5	67.1	63.5	71.5	69.6	90.0	86.0
日	11.7	9.7	16.7	12.6	22.3	15.6	31.9	19.5	41.0	24.5	—	28.9
西德	16.5	8.4	21.0	11.3	25.5	14.5	34.0	20.0	38.0	22.0	43.0	24.0
英	3.9	3.5	4.5	3.8	5.4	3.6	6.1	4.9	6.1	5.5	6.3	5.8
法	1.9	3.3	2.7	4.0	3.2	4.8	4.3	7.0	5.8	8.6	8.4	9.9
意大利	4.0	3.2	5.3	4.0	6.8	4.7	7.5	5.9	8.0	6.7	—	—

近年来国外在这个基础上又作了发展:

① 强化生产能力

美国北方石油公司采用了四个聚合釜, 强化生产能力达到年产 22.7 万吨。每个聚合釜生产能力达 5.7 万吨^[17]。为扩大生产、降低成本创造了条件。美国现有 21 个工厂生产高压聚乙烯, 年产 20 万吨以上的 1 家, 10~15 万吨的 5 家, 5~10 万吨的 13 家, 5 万吨以下的 2 家^[18]。

② 杜邦法^[19]

采用含有氧的水作反应引发剂进行生产。

③ 法国 SNPA 法^[20]

采用管式反应器, 并在不同位置加入催化剂控制聚合反应。此法的优点是反应速度快、控制方便、产品质量高、线性大、分枝少、分子量分布窄、透明度高。据称已建 3 万吨/年规模车间。

④ 超高压法

日本住友化学公司、三菱石油化学公司、日本友尼卡和三井公司等正在研究 4,000 大气压以上的超高压法生产聚乙烯。据称, 它的透明性和耐老化性能能进一步提高^[21]。

2) 中、低压聚乙烯

1953 年齐格勒发现了有机金属催化剂之后, 使乙烯的聚合能在低压下进行。1955 年德国赫斯托公

司进行了大规模生产。得到的产品密度高(0.940~0.965), 又称高密度聚乙烯。特点是密度高、结晶度大, 机械性能好。缺点是生产过程复杂, 需要很好的后处理, 因而成本高, 影响了扩大生产。从表 5 可看出目前各国低压聚乙烯仅占聚烯烃的 25% 以下, 高压聚乙烯占 60% 以上。为此, 如何简化工艺过程或降低压力来生产低密度聚乙烯作了大量的研究工作。其中以采用高效催化剂生产高密度聚乙烯已获得成效。可以不经后处理而直接制得产品, 简化了工艺, 降低了生产投资和生产成本。如索尔维法, 据称每克催化剂可生产高达 30~60 万克聚乙烯。并已于 1969 年在意大利、1970 年在法国建立了年产 2 万吨的工厂, 美洲也将建立类似工厂^[6,22]。

① 高效催化剂

i. 比利时索尔维公司采用一种属于齐格勒型的高效催化剂生产高密度聚乙烯, 简称索尔维法。这种催化剂主要成分是过渡金属卤化物, 如四氯化钛、三氯化钒等附在特种载体, 如氧化镁、锌和钙等上, 以正己烷作稀释剂, 将乙烯于 25~35 公斤/厘米²压力和 50~90°C 温度下聚合制得。每克钛催化剂可得 30~60 万克聚乙烯, 适于注塑、成膜及拉丝用。得到 10~20 万克/时适于吹塑用, 5~10 万克时供挤出和吹塑用^[6,22]。在这种方法制造中, 有 85~95%

的乙烯聚合成直径 0.05~2 毫米的颗粒, 平均粒径约 0.5 毫米^[28]。

索尔维公司在日本申请的专利中提及这种高效催化剂的组分是二烷基卤化铝、低级饱和脂肪酸的铬盐或钼的卤化物和氢醌等三组分组成。每克过渡金属化合物可得聚乙烯 3~35 公斤。据称将与 SNPA 公司合办年产 25,000 吨的工厂^[24,25]。

又在法国专利中提及, 聚合中可加入有机金属作活化剂, 可提高催化活性。有机金属活化剂有三乙基铝、氯二乙基铝和三异丁基铝等等^[26,27]。

ii. 意大利蒙梯蒂生 (Montedison) 公司采用新的钛金属催化剂来生产高密度聚乙烯, 每克钛可生产 15 万克聚合物, 催化剂仅残留 5~6 ppm。据称已用此法建立一个年产 12 万吨的工厂^[28]。

iii. 荷兰国家矿山 (Dutch State Mines) 公司发展了一种高效金属催化剂生产高密度聚乙烯, 每克催化剂可生产聚合物 5 万克以上。乙烯转化率在 95% 以上, 聚合时间从 2 小时缩短到 10 分钟, 产物毋须清除催化剂。80% 的设备可用碳钢。美国 Sinclair-Kopper 公司已采用此法筹建年产 3、4 万吨工厂, 将于 1972 年投产^[29]。

② 低压法低密度聚乙烯

1969 年美国菲利浦石油公司采用 35~42 公斤/厘米² 压力进行乙烯的聚合, 生成的是一种新型的低密度聚乙烯^[30]。据称, 这种聚乙烯的冲击强度, 硬度, 耐热性和伸长率与高压法聚乙烯一样, 弯曲模数和抗张强度却比低压法为高, 耐应力开裂性也好得多。这种树脂称 A, 与高压法树脂 C 的具体性能比较如下表。

表 8 性能比较表

性 能	单 位	树脂 A	树脂 C
密 度	克/厘米 ³	0.926	0.927
熔 融 指 数		0.13	0.15
抗 张 强 度	公斤/厘米 ²	200	160
抗 张 伸 长 率	%	>600	>600
缺口冲击强度	公斤·厘米/厘米 ²	81	81
维卡软化点	°C	105	105
脆化温度	°C	<-118	<-118
弯曲模数	公斤/厘米 ²	5180	4200
肖氏硬度	D	58	58

低压聚乙烯不仅可作吹塑薄膜, 也可适用于吹塑、注射及旋转模制等。可代替薄纸及玻璃纸, 作装运包装袋等。今后可应用于排水系统的管子。并尚

需进一步改进加工条件、提高品质质量及印花性能, 此外还需提高耐热性、坚韧性及耐应力开裂等性能^[31]。

3) 聚乙烯新的和改性的品种

① 超高分子量聚乙烯

具有优良的抗冲击强度, 耐磨强度是尼龙 66 的五倍。在 -35~150°C 范围内仍有良好性能, 电性能及耐化学性也均优良。

i. 英国 Stanley Smith 公司提供了一种分子量在百万以上的聚乙烯, 牌号为 Vitrathene UHMW。20°C 时断裂抗拉强度为 439 公斤/厘米², 热变形温度为 95°C, 即使在极低温下, 也保持良好的冲击特性。耐磨性也是很好的^[32]。

ii. 美国 Dixon 公司报道了商品名 Pennlon 的超高分子量聚乙烯。它具有极好的抗冲强度, 据称虽命中来福枪或手枪子弹也不致破坏。耐磨性比钢材好, 适用于作轴承和齿轮等^[33]。

iii. 美国菲利浦石油公司发表了二种新型超高分子量聚乙烯, 商品名 Marlex BXM 43065 和 EXM 55035。二者的分子量为中等程度。但 BXM 43065 是乙烯-丁烯共聚物, 具有突出的耐冲击性和耐应力性, 适用作大型的吹塑成型和挤出板材。EXM 55035 是乙烯纯聚物, 性坚韧, 熔融时强度不减, 故适于热成型用^[34]。

② 交联聚乙烯

交联后的聚乙烯, 其耐应力开裂、耐老化、耐热、机械强度比未交联的均有很大提高。目前交联的方法有用有机过氧化物的化学法与辐射法二种。

i. 美国菲利浦石油公司销售的商品 Marlex CL-100 粒子是交联高密度聚乙烯。缺口冲击强度 15 呎-磅/时, 落锤冲击强度 40 呎-磅(锤重 10 磅)。60°C 热老化测试, CL-100 比未交联聚乙烯的耐应力开裂提高 50 倍。加工时易流动, 交联后同高分子量高密度聚乙烯性能一致。可用旋转成型法加工。适用于超坚韧和耐应力开裂性方面。今后可用于汽油槽、农业、化学和污水槽等。目前售价每公斤 0.81 美元^[35,36]。

ii. 辐射聚合法的聚乙烯, 目前美国和日本正在进行工业化研究工作^[37], 已进展到中试阶段。日本原子能研究所高崎分所采用的辐射聚合方法是在 10 升的反应器, 压力 400 公斤/厘米² 和 150°C 下, 将乙烯进行循环, 用钴 60 的 γ 射线照射聚合, 生成粉末状聚乙烯。其特点是双键少, 分子量分布狭, 聚合物中不含催化剂, 电性能优良。

表9 辐射法所得的聚乙烯物性与结构

样 品	数均分子量 $\times 10^4$	枝 化 度 $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$	双 键 $-\text{C}=\text{C}-/1000\text{CH}_2$	密 度	熔融指数	分子量分布 重均/数均	备注
辐 射 法	1	22.3	4.4	0.04	0.938	—	小试
	2	2.5	0	0.09	0.951	7.4	小试
	3	4.3	0.1	0.06	0.941	0.04	中试
	4	2.2	0.7	0.06	0.933	102	中试
高 压 法	2.7	12.3	0.43	0.926	4.0	11~18	
中 压 法	5.2	0	1.5	0.962	5.1	14	
低 压 法	4.0	0	0.7	0.970	5.5	3~13	

日本住友电工公司专利介绍一种既不影响聚乙烯的绝缘性又能提高难燃性的方法。它是在聚乙烯中加入少量锑化物,混合以后,经10~60兆拉特辐照就能达到上述要求^[38]。

iii. 美国 U. S. I 化学公司发表的商品 Petrothene XL 310, 可供125°C 高温的器具和电动机的软芯电线用。加工可采用通常的橡胶挤出机。交联后的产物具有比橡胶优良的性能。目前售价为每公斤0.72美元^[39]。

该公司又介绍了用于电缆的耐腐蚀、阻燃可交联的聚乙烯混合物。它不容易生成腐蚀性气体的卤代聚合物,能获得满意的防火性能,又不影响交联聚乙烯主要物理、电和热性能。克服了聚乙烯相似蜡烛一样燃烧的缺陷。最近介绍的几种牌号的性能见表10^[39]。

③ 耐热聚乙烯^[40]

罗马尼亚研究了使用戊基钠作催化剂来制备高密度聚乙烯,耐温可达200°C。聚合物具有优良的机械性能,近似聚四氟乙烯塑料,可作机械部件用。据称在1973年初可投入年产1万吨规模的生产。

④ 聚乙烯腊^[37]

日本三井石油化学公司利用齐格勒法试制了高密度、中密度和低密度三种类型的聚乙烯腊。商品名“三井 Hi-wax”。它是分子量1,000~10,000的乙烯低聚物。可用于颜料分散、橡胶及塑料加工、涂料、墨水和纸张等。特点是耐化学性和热稳定性非常优良,软化点高达114~132°C而粘度低,与其他腊和树脂相容性好。色泽纯白、无臭无害。电性能优良。另外正在研究用于纤维处理的乳液聚乙烯腊及地板用腊等。

表10 新型交联阻燃聚乙烯混合物

	ASTM 试 验 法	Petrothene		
		XL-1246	XL-335-1	XL-02025
物性				
比重	D-792	1.48	1.39	1.25
色泽	—	白色	白色	白色
发脆温度 (°C)	D-746	-43	-47	-52
吸湿性 (毫克/时 ²)	D-470	17.8	12.2	17.7
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	D-412			
伸长率 (%)	D-412	200	250	300
电性能				
击穿强度 (伏/密耳)	D-149	740	1000	940
介电常数 60 赫	D-150	4.36	3.57	3.75
1000 赫	D-150	4.33	3.55	3.70
介电损耗 60 赫	D-150	0.006	0.006	0.0079
1000 赫	D-150	0.006	0.006	0.0077
体积电阻 (欧姆-厘米)	D-257	3×10^{13}	2.4×10^{15}	1.3×10^{15}
燃烧性				
UL 水平试验	D-470	通过	通过	通过
垂直试验	D-2633	通过	通过	通过
极限氧指数	D-2863	51.1	39.0	31.5

表 11 三井 Hi-wax 聚乙烯腊的特性

类 型	级 别	密 度	分子量	软化点 (°C)	硬度 (毫米)	熔融粘度 (厘泊)
高密度	400	0.97	4000	132	<1	550
	200	0.97	2000	128	1	70
中密度	410	0.95	4000	123	4	500
	210	0.94	2000	120	7	70
低密度	200	0.92	2000	114	13	70

⑤ 羟基乙烯基树脂^[37]

杜邦公司电化分部试制了在烃类骨架中带有羟基的羟基乙烯基树脂, 商品名 ELVON。它比乙烯-醋酸乙烯共聚物具有较高的结晶性, 熔点明显, 使用温度范围高, 即使在同样的熔融指数下其耐蠕变性大 20%。可用于熔融涂覆的粘合剂, 或者用于热熔及挤出覆面。凝固时间短, 高温下蠕变性好。对木材、纸张、纤维、玻璃和大部分金属具有优良的粘结性。再在聚合物上带有羟基, 可以利用它进行交联。目前有两种牌号, 性能见表 12 所示。

表 12 ELVON 的特性

	ELVON 30-E	ELVON 20-B
聚合物性能		
羟基数	310	200
密 度	0.98	0.98
熔 点	109±2	104±2
熔融指数	30	300
熔融粘度 150°C(泊)	19000	13000
175°C	7000	500
200°C	3000	300
薄膜性能(压缩成型)		
抗拉强度 公斤/厘米 ²	246	121
断裂伸长率 %	435	150
弹性模数 公斤/厘米 ²	3445	2390
肖氏硬度	55	48
耐磨性		
荷重 1000 克 1000 周(毫克)	20~24	29~40
脆化点 °C	-50	8
透氧系数		
(毫升(标准状态)/100 吋 ² /24 小时/1 大气压/0.1% 时)		
(25°C, 相对湿度 0%)	41	111
透湿率(克/100 吋 ² /24 小时/0.1% 时)(38°C, 相对湿度 90%)	1.0	1.2
吸水率(25°C, 相对湿度 100% 平衡时)(%)	1.5	0.55

30-E 的分子量较高, 熔融指数低; 20-B 的熔融

指数高, 故粘度低。这两种牌号可混合应用, 以便在性能和熔融粘度方面获得最理想的平衡。

⑥ 乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物^[37]

孟山都公司研究了这种共聚物, 商品名 EMA。聚合物有线型和交联型二种, 结构可分为酸酐式、酸式和钠盐结构三种。

这类共聚物为无味无臭的白色粉末, 均为水溶性, 除溶于冷水和温水外还溶于某些有机溶剂。从溶液可制取透明薄膜, 强度优良。

酸式结构的 EMA 适用于经表面处理过的聚乙烯和纸等粘合剂。还可作为结晶化时的速度调节剂、洗涤液的增稠剂及稳定剂、锅炉用防垢剂、颜料分散剂、纤维上胶剂等等。

表 13 EMA 的性能

性 能	酸酐	酸	钠盐
软化点 °C	170	155	—
熔 点 °C	235	217	—
分解温度 °C	247	250	—
表观比重 磅/呎 ³	20	37	25
40 筛孔以上粒径 %	2	2	2
挥发分 %	1.5	3.0	1.5
pH (1% 溶液)	2.3	2.3	4.6

⑦ 其他乙烯的共聚物

乙烯共聚的品种很多, 如具有优良抗冲强度和耐应力开裂的乙烯-己烯共聚物^[41, 42]; 耐高温, 低温挠性好的乙烯-N-乙烯基吡唑共聚物^[43-45]; 可作塑料、橡胶和粘合剂的乙烯-醋酸乙烯共聚物^[46-47]; 比重小, 高低温性优良的乙烯-丙烯酸乙酯共聚树脂^[48]以及离子型聚合物, 氯化聚乙烯等等已有很多介绍, 这里不再重复。

(2) 聚丙烯^[6, 37, 49]

聚丙烯在聚烯烃树脂中占第二位, 在热塑性塑料中位于聚乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯之后, 占第四位。历年来几个资本主义国家聚丙烯耗量见表 14。

表 14 几个资本主义国家聚丙烯的耗量

单位: 万吨

国家	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	占比率%
美	17	25	29.5	40	49.5	76	97	97	38
西欧	8.3	11.5	16.5	21	26.5	44.5	60	79.5	31
日本	5.7	10	17	29	41	61.5	61.5	70.5	28
其他	—	—	—	—	—	—	15	8	3
合计	31	46.5	63	90	117	182	220	255	100

目前约有 95% 的产量是等规聚丙烯。等规结构赋予聚丙烯高结晶度及良好的性能, 其余是无规的或间规的聚丙烯。无规聚丙烯是一种副产品, 有些象未硫化的橡胶, 熔点、硬度和刚性都较低。间规聚丙烯的性能介于等规和无规之间。

欧洲聚丙烯的生产以西德为第一, 英国第二, 其次是意大利。西德 Höchst 和英国 ICI 公司的年产量均为 6 万吨。

东欧第一个生产聚丙烯的国家是捷克, 年产 3 万吨。

1) 近年来德国 BASF 公司发表了制造聚丙烯时可不经后处理, 商品名 NOVOLLEN。据称结晶度比一般聚丙烯低, 色泽也差些, 故用途会受到一定的限制, 但制造成本较低是一个特点。

2) 提高聚丙烯的染色性

Uniroyal 公司试制了丙烯与烷基丙烯酸戊酯共聚, 可获得染色性优良的聚丙烯。

3) 提高稳定性方面

① Esso 研究工程公司采用 TiCl_3 , AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 作催化剂, 将丙烯与作为抗氧剂的 4-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯酚)-丁烯-1 共聚, 制得的聚丙烯链中带有这种稳定剂。这种聚合物与用物理方法混入等量稳定剂的均聚物相比, 空气中在 150°C 和 80°C 下抗氧化性得到改善^[50]。

② 据介绍加入 3~10% 氧化锌后, 可提高聚丙烯的耐紫外线老化的稳定性高达 13 倍, 并可与有机紫外线吸收剂相比美^[51, 52]。

4) 微孔结构的聚丙烯薄膜

美国 Celanese 塑料公司研究了一种具有亚微细粒大小和不均匀分散小孔的, 厚度 0.025 毫米, 孔径小于 0.1 微米的聚丙烯薄膜, 商品牌号 Celgard。有二种, 2400 号是防水型; 2400 W 是易湿型。能在 $-62\sim+71^\circ\text{C}$ 连续使用。抗张强度 1400 公斤/厘米², 抗张模数 14000 公斤/厘米²。据称, 这种薄膜能通过空气和水蒸汽, 而细菌和灰尘等不能通过。可用于脱盐、过滤、电池分离器、污染场所及生物医药等方面^[53, 54]。

(3) 聚丁烯-1

Petrotex 和 Hüls 公司采用齐格勒-奈塔系催化剂由丁烯-1 聚合制成聚丁烯-1。Hüls 公司投入中试的商品名 Vestolen。美国 Mobil Oil 公司也生产这种产品。特点是耐应力开裂和低温流动性好。在

广阔的温度范围内, 负荷下伸长率变化小, 即使分子量高达 200 万以上, 仍可象聚乙烯和聚丙烯那样进行加工, 并对作为工程塑料应用进行了研究。目前已作为管材应用于工业上。具体的性能应用和研究可直接参阅有关资料^[37, 55~61]。

(4) 聚-4-甲基戊烯-1(TPX)

丙烯在齐格勒-锂或钾系催化剂存在下, 进行二聚化, 可合成高收率(70~95%)的 4-甲基戊烯-1 单体。再用齐格勒-奈塔系催化剂聚合而成聚-4-甲基戊烯-1。密度比聚丙烯更低, 仅 0.83。耐热性好, 熔点 245°C 。透光率可达到 90%。英美均已进行生产。英国 ICI 公司的产品牌号 TPX, 现正在进一步与戊烯-1 或己烯-1 共聚以提高透明性。据称耐候性、耐低温和抗冲性的问题尚未解决。详细情况可参阅原资料^[37, 62~65]。

2. 聚苯乙烯

聚苯乙烯树脂的产量仅次于聚乙烯和聚氯乙烯而占第三位。1970 年美国产量为 151 万吨, 日本 67 万吨, 西德 43 万吨, 英国 20 万吨, 意大利 19.5 万吨, 法国 13 万吨。六国的产量占世界塑料总产量的 10% 以上。

聚苯乙烯具有优良的化学稳定性和电性能。已广泛应用于各种仪表外壳、指示灯罩、电讯零件以及包装材料等。近十年来有人认为可用聚苯乙烯来代替木材。1965 年开始用于家具的计 0.45 万吨, 到 1971 年为 4.5 万吨。预计 1975 年将为 9 万吨, 1980 年将达 18 万吨。可发性泡沫模制的板材也将是聚苯乙烯的市场, 预计 1975 年消耗量将为 4.5~9 万吨。但消耗量最大的将是用作包装材料。聚苯乙烯总消耗量至 1975 年预计是 153 万吨, 1980 年将达 284 万吨^[66]。

聚苯乙烯的主要缺点是机械强度不高、质硬而脆、耐热性低和易燃。因此近年来对提高聚苯乙烯的透明度和强度方面作了共聚改性等研究; 耐火的品级也引起了注意。

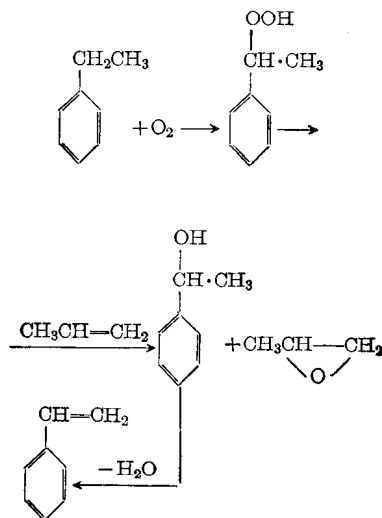
(1) 苯乙烯单体方面

苯乙烯单体的工业制法大致分为两种: 一是由苯和乙烯经烷基化合成乙苯、再脱氢而制得苯乙烯。

另一种是从石油经重整后所生成的 C_8 馏分中得到乙苯经脱氢而得。

美国科学设计公司 (Scientific Design Co.) 提出了苯乙烯与环氧丙烷的联产法。它是将乙苯在 130°C 和 3.5 大气压下进行氧化成乙苯过氧化氢。转化率约 13%，选择性为 84%。反应混合物经浓缩，使乙苯过氧化氢含量达 35% 后，与丙烯在环氧化钼或钨存在下进行环氧化反应。环氧化时，乙苯过氧化物在 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 下与丙烯和催化剂混和 1~3 小时，至反应基本结束，得到环氧丙烷和 α -甲基苄醇。然后将苄醇在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下和钛载体催化剂上脱水得苯乙烯。最后用蒸馏分离法即可得纯度颇高的苯乙烯。此法已在美国、西班牙等地建厂，据称 1971 年投产规模为苯乙烯年产 8 万吨，环氧丙烷年产 3 万吨^[67,68]。

反应式如下：



(2) 聚苯乙烯树脂改性方面

可参阅 ABS 树脂一节 (12 页)

3. 聚 氯 乙 烯

聚氯乙烯是三十年代出现的品种，原是塑料产量中最大的一种。随着聚烯烃的发展，1966 年起已退居第二。由于性能优良，无重大缺陷，同时原料来源广，价格低廉，因而世界各国仍然进行了大规模的生产。

表 15 聚氯乙烯世界产量^[69,70]

单位：万吨

年 份	1963/5	1969	1970	1975*	1980*
产 量	270	550	605	1132	1960

* 估计产量。

(1) 氯 乙 烯 单 体

氯乙烯单体的生产，在五十年代基本上以电石乙炔为基础，六十年代逐步转向石油乙烯为原料，至七十年代基本上是石油作原料了。单体的合成方法也由电石法经石脑油法而向氧氯化法演变。日本用各种方法生产聚氯乙烯的趋势如表 16。

表 16 日本用不同方法生产聚氯乙烯的趋势^[71]

单位：万吨

	1970	1971	1972	1973	1974*	1975*
电 石 法	33	5	—	—	—	—
石 脑 油 法	15	19	22	24	26	30
氧氯化法	77.6	113	129.9	141	153.9	165.6

* 估计产量。

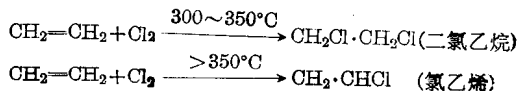
在单体合成方面，近年来也有新的进展如下：

1) 烯炔法制氯乙烯

日本吴羽化学公司采用近 2000°C 的高温过热水蒸气裂解原油的烯炔法路线已试验成功。它的优点是不用氧气，原油价格比石脑油低廉，裂解得到的乙烯、乙炔不需分离，节省了分离设备。据称所用裂解炉的材料和设计以及连续操作的条件已基本解决，可适合于中小型企业投产。该公司在日本锦 (地名) 已投资建立一个年产乙烯、乙炔 10 万吨规模的工厂，于 1970 年 10 月开始运转^[71,72]。

2) 乙烯一步法直接合成氯乙烯^[73]

这种方法既可简化工序又可降低设备费用和节省人力。据称，乙烯与氯气的气相反应在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 时主要是加成反应，超过此温度主要是置换反应。根据这一反应的特点和目前的氯化条件及技术，已可掌握这一操作。即控制在 $350\sim 550^{\circ}\text{C}$ 使乙烯置换成氯乙烯。反应式如下：



气相直接置换氯化反应，在多数情况下是于没有催化剂和在空管中进行。这种反应是放热反应，乙烯易碳化。为此，据日本东洋高压公司专利介绍，

可利用浓流化层来调节温度,防止碳化。它是将流化反应器底部作成 $6\sim 10^\circ$ 的扩散角,乙烯与氯按 $2.5\sim 4:1$ 混合成气体,以 $30\sim 300$ 米/秒速度从底部吹入,在 $60\sim 80$ 目的砂, 500°C , $2\sim 5$ 大气压下停滞 $0.1\sim 2$ 秒。一次转化率按氯计算为 74.2% 。但流化床方法反应,仍要结炭。又据BASF公司的英国专利介绍用上升移动床法,在非活性固体载热粒子上升物流中,将乙烯和氯混合气体上移吹入,这样可防止碳化,经一步法置换反应而获得高产率。如以包覆 $0.1\sim 0.4$ 微米焦炭的石英粉作为热载体,使乙烯与氯按 $3:1$,在反应器上端温度 480°C 下进行反应。按反应的乙烯计算,氯乙烯产率 91% ,二氯乙烯为 45% 。

3) 乙烷直接制氯乙烯^[74~79]

美国 Rohms & Armstrong 公司采用乙烷直接制造氯乙烯的新方法称之为“Transcat”法。特点是用价廉的乙烷,合成中的副产物及焦都利用循环反应,因此基本上可无废料。目前处于中间试验阶段,据称日产 45 公斤的试验曾连续运转六个月之久。

Transcat 法的流程示意图(中等压力和温度)

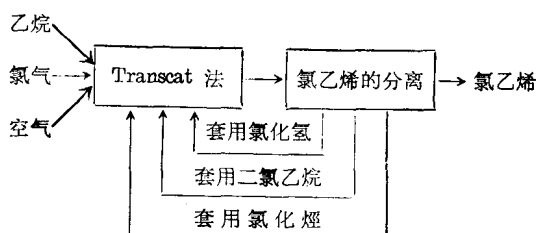


表 17 各种方法生产 1 公斤氯乙烯的
经济指标比较

单位: 法朗

原料	单价	烯炔法	氧氯化法	Transcat 法
乙炔	0.97	2.2	—	—
乙烯	0.39	1.1	2.1	—
乙烷	0.12	—	—	0.8
氯气	0.33	2.2	2.3	2.1
氯乙烯价格		5.5	4.4	2.9

其他有关氧氯化法制氯乙烯^[80,81],石脑油联产氯乙烯和苯乙烯^[82]等可参阅原文介绍。

(2) 氯乙烯聚合新工艺

1) 目前各国大量生产聚氯乙烯所用的方法仍是悬浮聚合为主。但近期来对氯乙烯的本体聚合作了研究,法国 St. Gobain 公司原用一步法本体聚

合,由于反应热的导出没有解决,产品的粒径分布广,因而一直不能推广应用。以后,采用二段法^[83],解决了反应热的导出问题,控制了粒径的大小,使产品质量获得了提高。本方法的特点是聚合的后处理只有过筛和大粒子的再粉碎二道工序;制得的树脂具有良好的热稳定性、透明性、吸收增塑剂快及加工容易等优点。目前已向西德、西班牙、美国和苏联等输出技术。日本尚在观望之中^[84]。

二段法的聚合是先在装有平板涡轮式搅拌器、釜壁有折流板的立式 8 立方米不锈钢高压釜中,将氯乙烯先聚合至聚合率 $8\sim 10\%$ 。引发剂用过氧化乙酰基环己烷磺酰,用量按活性氧计算为单体的百万分之四。反应温度 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 。聚合热通过回流冷凝器和单体蒸发潜热来带走。第二段是在具有框式搅拌器、转速 9 转/分的卧式 16 立方米聚合釜中进行,催化剂可用过氧化十二酰等,反应温度仍为 $40\sim 70^\circ\text{C}$,反应时间 $9\sim 10$ 小时。反应热是通过回流冷凝器和套管冷却装置调节。聚合完成后经过筛及粉碎即可。

2) 美国研究一种新型本体聚合方法是将氯乙烯单体进行气相聚合,使用高活性引发剂过氧化二碳酸二异丙酯及烷烃作助剂。反应温度 60°C ,压力 7 公斤/厘米²,以微量聚氯乙烯粉末作种子。据称,这样制得的聚氯乙烯性能与悬浮法的产品相似^[85]。

3) 美国联合化学公司最近发展一种新工艺,将热稳定剂及助剂在制造时加入反应釜中,得到的树脂的稳定性提高,成本降低。现有 I 型 I 级的白色聚氯乙烯供应,可用制管材^[86]。

(3) 聚氯乙烯的改性

聚氯乙烯的性能优良,价格便宜,因而得到广泛的采用。但加工性、热稳定性、耐热性和抗冲性能等等也存在一定的缺陷。各国对此作了许多研究工作,如通过氯化、掺混、共聚及增强等加以改进和提高。

1) 聚氯乙烯树脂经过氯化来提高耐热性^[87~89]。西德 Dynamit Nobel 公司的商品 Trovidur HTS,据报道,在 90°C 能长期使用^[90]。在氯化聚氯乙烯中加入 $3\sim 20\%$ 聚甲基丙烯酸甲酯可改善加工性及热稳定性,并使产品光滑^[91],以及氯化聚氯乙烯树脂已能在很多设备上加工等等^[92]。

2) 提高聚氯乙烯的冲击强度,除用 ABS 树脂和橡胶来改进外,又可用氯乙烯与乙烯-醋酸乙烯接

枝共聚来提高冲击强度^[93]。

3) 氯乙烯与乙烯或丙烯等共聚以改进加工性能等等。

4) 玻璃纤维增强聚氯乙烯^[93~94]，据介绍含玻璃纤维28%时，热变形温度在18.6公斤/厘米²下达120°C，比未增强的聚氯乙烯提高60°C，冲击强度可提高20倍，抗张强度1370公斤/厘米²，达到工程塑料的性能。

5) 日本东洋公司研究了一种热固性聚氯乙烯液体树脂^[95]，热变形温度达114°C，并有良好的自熄性。现有浇注和玻璃纤维增强的二个品种。可用手糊法、缠绕法、预成型等加工。成型温度40~140°C，而一般热塑性聚氯乙烯需要160~180°C。并可不加润滑剂就能脱模，抗张强度为560公斤/厘米²，据称有关制造工艺正在日本和其它八个国家中申请专利^[96]。

(4) 聚氯乙烯的应用

国外聚氯乙烯应用中以硬材用作管子及建筑方面占多数^[97]。

聚氯乙烯制造合成纸正在研制，据日本积水化学公司称，已制成一种以聚氯乙烯为基材的合成纸，称Printel V，现正试销中。其物性超过以聚苯乙烯为基材的合成纸，但价格为同类木浆纸的2倍^[98]。

表 18 合成纸性能比较

合成纸	比重	抗张强度 (公斤/厘米 ²)		撕裂强度 (公斤/厘米 ²)	
		直向	横向	直向	横向
聚氯乙烯	1.42	575	490	1700	1750
聚苯乙烯	1.15	300	240	700	620

近年来还正在试验超薄聚氯乙烯薄膜，西德Hagedorn公司制造了25微米的薄膜，据称由目前的7000吨到1975年将达2万吨。法国用120毫米

挤出机可生产出薄至15微米的超薄聚氯乙烯，这种薄膜可与玻璃纸相比^[99]。

4. 酚醛树脂

酚醛树脂在热固性塑料中产量最大，主要用于压塑、层压、作壳模及木材粘合剂等。

近年来开展了注射成型的方法，提高了成型速度，降低了成本，因而又引起人们的重视^[100]。日本在1963年仅用10台注射成型机，到1968年已达700台以上；1969年注射成型压塑粉已占全部压塑粉的30%。为了配合这种加工方法，发展了一种流动性好、塑性好、易脱模的粒状酚醛压塑粉^[101,102]。

改进酚醛树脂的性能，提高冲击强度，采用纤维增强的方法，但这种材料组分粗糙难以注射成型，据称采用球形粒子可解决此问题。美国联合碳化物公司生产一种增强泡沫酚醛塑料，用于保护UF₆钢瓶^[103]。

美国联合碳化物公司介绍了一种燃烧时产生烟雾少的新型液体酚醛树脂，商品名Bakelite BRLA-4016^[104]。在高温下具有高强度。25°C时比重1.22~1.24，粘度1600~3600厘泊。烟雾试验在150°C、15~60分钟的最大烟雾密度范围10~16.7%，在170°C时相对为4.7~6.4%，可供飞机内部的零件用。每公斤0.73美元。日本用石棉和氧化锑^[105]或用氢氧化铝^[106]制成了具有阻燃的酚醛树脂。

此外，酚醛树脂用来制成耐火焰的有机纤维，据美国Carborundum公司介绍是高交联的酚醛树脂，商品名Kynol。耐有机溶剂，抗张强度3150公斤/厘米²，伸长率30%。可作耐火衣、烧蚀材料及宇航用器械等方面^[107]。

英国Midland有机硅公司介绍了一种能在200~250°C下长期使用的对苯二甲撑二甲醚与苯酚的缩聚物，商品名Xylok。可作高压容器、火箭外壳、导弹火箭发动机主机。用石棉增强后可用于重型轴承等方面。(详见74页)

三、工程塑料

工程塑料通常是指具有金属性能的高聚物。它在各种环境条件下(如高温、低温、腐蚀、机械应力等)能保持优良的性能,并有很好的抗张强度、剪切强度、韧性和刚性。它可用挤压、浇注、模塑或压制等方法加工成型。用来代替金属做制品,具有加工简易、成型方便、噪音小、磨损少、工作寿命长等特点。

工程塑料通常指热塑性塑料,但也包括极少数热固性塑料。目前工程塑料中的一些主要品种有ABS、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜、聚酯、环氧等等。现就这些品种的近年来情况作一简单的介绍。

1. ABS 类树脂

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(简称ABS树脂)具有良好的机械强度,特别是有优良的耐冲击性,尺寸稳定性、耐腐蚀及电性能也都优良,制得的产物表面硬而有光泽,容易成型及加工,已被广泛用作工程塑料。其价格也是工程塑料中最低廉的一种。具有上万吨生产的国家有美国、日本、西德、荷兰、英国和法国等。如西欧,1971年ABS树脂的生产能力为23万吨,1973年将达46万吨,二年中翻一番^[108]。日本在1971年生产15.47万吨,1972年预计为18.3万吨,1975年达29.1万吨^[109]。

ABS树脂已被应用于通讯电器零件、各种罩壳、车辆零件及一般用品等方面,特别是在汽车工业领域中具有广泛的用途,但在性能上也存在一些缺陷。国外对其耐热性、机械性、加工性、透明度及耐候性等作了进一步的研究和改进,已有一系列的新品种问世。

(1) 透明 ABS 树脂

日本早在1965年就发表了在ABS橡胶中加入甲基丙烯酸甲酯的办法来制得透明树脂^[110~112],有日本东洋人造丝公司的商品“Toyolac 900”及日本合成树脂公司的JSR ABS-35等。1969年又有西德BASF公司报导在甲基丙烯酸甲酯为基础的聚合物上接聚丁二烯的四组份透明ABS称之为

XABS。小批生产的牌号称之KU5004R。透光率85%^[113,114]。

1970年美国Marbon公司介绍了一种与XABS不同的ABS,是甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯的三元共聚物(简称MBS),商品名Cycolac CIT透光率85%(丙烯酸酯为92%和聚碳酸酯为90%)。除了透明之外,性能与ABS相似。(详见第六章ABS一节)

美国Richardson公司介绍一种苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物(简称NAS),具有透光率90%,热变形温度100°C。价格同苯乙烯-丙烯腈共聚物相仿为每公斤0.50美元。但具脆性,应用受到一定的限制,可作家用器皿^[115]。

Richardson公司还介绍了一种苯乙烯三元共聚物,称R-235热变形温度达113°C,透光率90%(具体性能参阅第六章)。

(2) 耐候性 ABS 类树脂

ABS树脂中的丁二烯不耐老化,因而近年来各国采用不同原料代替丁二烯,从而提高了耐老化性。西德BASF公司发展的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯的三聚物,简称ASA,商品名Laran S;日本日立化成公司发展的类似产物称AAS,商品名Vitax;日本昭和电工公司用氯化聚乙烯代替丁二烯称ACS;及近年来正在研究和投产的有日本三井东压化学公司的乙烯、丙烯和二烯三元共聚橡胶(EPDM)接枝苯乙烯的商品名Tafite;和共聚橡胶化学公司发展的由EPDM和苯乙烯-丙烯腈接枝的共聚物,取名Epsan等等,耐热和耐候性比ABS有成倍地提高。这些改性品种可参阅第六章ABS类树脂一节。

(3) ABS 共混产品^[116]

1) ABS/聚碳酸酯合金有美国Marbon公司发表的商品名Cycoloy 800型。具有优良的抗冲强度和耐热性。过去已有介绍,不再赘述。

2) ABS/聚氨酯合金是一种具有聚氨酯的优良的耐冲击和磨损性,又具有ABS的硬性。Ube Cycon

表 19 几种改性 ABS 树脂的性能比较

	单 位	NAS	ABS	R235	CIT	XABS	ASA	AAS	ACS	EPSAN
比 重		1.09	1.02~1.06	1.03	1.07	1.09	1.07	1.07~1.08	1.09	1.03
吸 水 率	%	0.15	0.2~0.4	0.15	0.25~0.5	0.2~0.3	0.5	—	0.17~0.25	0.2
缺口冲击强度	公斤/厘米 ² 厘米	1.6	5.4~54	1.35	28.6	10.3~12.4	24.8	10.8~21.6	5.4~27	34~50
抗张强度	公斤/厘米 ²	700	230~490	525	392	420~440	520	350~400	400~600	400~443
弯曲强度	公斤/厘米 ²	—	420~980	—	—	—	850	500	450~730	690~790
洛氏硬度	R	75	75~115	72	100	—	108	95	—	100~105
热变形温度	°C	100	93~107	113	84	—	82~88	83~85	80~86	86~89
介电常数		2.9	2.4~3.8	—	—	3.2	3.4~3.5	3.4~3.8	3.0~3.1	2.70
介电损耗		0.013	0.07~0.015	—	—	0.021	0.02	0.03~0.04	0.007	0.006
透 光 率	%	90	无	90	85	85	无	—	—	无
价 格	美元/公斤	0.50	0.80	1.10	1.10	—	0.92	—	—	—

公司介绍了二种商品 Cycloy 710 和 730。可作汽车的部件如轮胎及作为结构件的皮带轮和齿轮等^[117]。拜耳和 Uniroyal 公司发展了 ABS 覆面的硬聚氨酯模制品, 产品表面光亮耐磨, 并有良好的抗冲性。加工设备费用低, 加工压力仅 2.8 公斤/厘米², 而不是 1400 公斤/厘米²^[118]。

3) 其他尚可用来掺混工程塑料聚砜、聚芳醚, 提高加工性和聚氯乙烯掺混提高抗冲击性等。

(4) 低发泡 ABS 树脂^[119]

发泡 ABS 树脂是引人注意的一种新品种, 它不仅可节省原料, 降低成本, 而且减轻了产品的重量。据 Marbon 公司称, 用 Cyclocac JH 型 ABS 树脂进行低发泡制得的成形品的外观与木材一样, 同时在感觉和音响方面也与木材一样, 因而有合成木材之称。它显示了硬质 ABS 的刚性、低吸水性 and 耐化学性。可应用于收音机及电视机的罩壳、汽车零件、包装等, 并期望在家具工业上获得应用。

(5) 加工性方面

1) 美国 Marbon 公司发展一种可冷加工的 ABS 树脂, 牌号是 Cycopac 155 和 MS 型。它能象金属一样或在 16°C 进行冷加工。操作压力比金属可低 60~80%。

2) 美国孟山都公司介绍了二种可注射成型的 ABS。一是 Lustran HR-850, 具有良好热稳定性, 耐温高达 105°C 而不变形, 流动性好, 易加工, 产品表面光亮^[120]。另一种是 Lustran ABS 762, 具有优

越的耐化学性、良好的刚性及加工性。抗张强度 350 公斤/厘米², 缺口冲击强度 24 公斤·厘米/厘米, 软化点 97°C, 比重 1.04^[121]。

几种改性 ABS 树脂的性能列表 19 比较如上。

2. 聚酰胺(尼龙)

聚酰胺也称尼龙, 在三十年代已经开始工业生产, 四十年来碳原子数 13 以内的各种聚酰胺都有报导, 但是大量用于纤维和塑料工业方面的还仅只有 6,66 等数种。在合成纤维领域内聚酰胺一向居领先地位, 六十年代初期, 它占合成纤维总产量中的 57%, 但近年来聚酯纤维逐步赶上, 1971 年这二种纤维已经并驾齐驱, 产量同为 345 万吨^[122]。在塑料领域内, 耗用的聚酰胺为数还不多, 但正在上升。1971 年用作塑料的聚酰胺估计为 16 万吨。

表 20 1971 年聚酰胺耗量 单位: 万吨

美 ^[123]	西德 ^[124]	法 ^[124]	日 ^[125]	英 ^[126]
5	4.7	2.15	2.1	1.35

近年来, 聚酰胺用的单体出现了一些新的合成方法, 新的品种也正在增加。

现将这些新的品种和合成方法概述于下:

(1) 尼龙 3 和 4

尼龙 3 和 4 是六十年代后期研究成熟的新品种, 由于它们的酰胺密度很高、吸湿性很好, 非常适宜于制造内衣、人造革以及需要吸湿性的设备部件。