



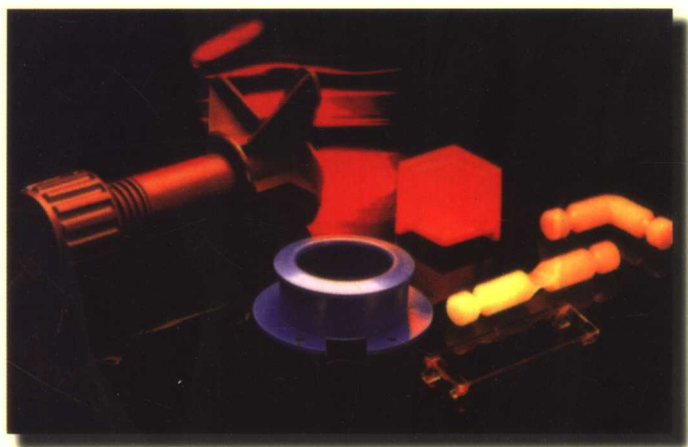
当代石油和石化工业技术普及读本

合成树脂

(第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

黄伯琴 执笔



中国石化出版社

当代石油和石化工业技术普及读本

合 成 树 脂

(第二版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

黄伯琴 执笔

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

合成树脂/中国石油和石化工程研究会 组织编写.—2版.
—北京:中国石化出版社,2005
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 7-80043-955-0

I.合… II.中… III.合成树脂—普及读物
IV.TQ322.4-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 084907 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 3.75 印张 69 千字

2006 年 3 月第 2 版第 2 次印刷

定价:10.00 元

前 言

《当代石油和石化工业技术普及读本》(以下简称《普及读本》)第一版于1999年组织编写,2000年完成全部出版工作。第一版《普及读本》共出版了11个分册,其中上游4个分册,包括勘探、钻井和完井、开采、油气集输与储运系统;下游7个分册,包括石油炼制——燃料油品、石油炼制——润滑油和石蜡、乙烯、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成氨和尿素。

从一开始组织编写《普及读本》,我们就把这套书的读者对象定位在管理人员和非本专业技术人员,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业技术的概貌有一个整体了解。这套丛书列入了新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版规划;出版后在社会上,尤其是在石油石化行业和各级管理部门产生了良好影响;为了满足读者的需求,部分分册还多次重印。《普及读本》的出版发行,对于普及石油石化科技知识、提高技术人员和管理人员素质起到了积极作用,并荣获2000年度中国石化集团公司科技进步三等奖。

近年来,石油石化工业又有了快速发展,先进技术不断涌现;海洋石油勘探开发、天然气开发与利用在行业发展和国民经济中的地位越来越重要;随着时间推

移，原有分册中的一些数据已经过时，需要更新；各方面读者也反映，要求继续补充编写一些新的分册等。在征求各方面专家意见的基础上，我们决定对原先出版的11个分册进行修订，并补充编写9个新的分册，包括海洋石油勘探、海洋石油开发、天然气开采、天然气利用、石油沥青、炼油催化剂、炼油助剂、加油站、绿色石油化工。这9个分册分别邀请中海油、中石油、中石化以及中国石油和石化工程研究会相关领域的专家进行编写。原有分册的修订工作主要是补遗、更新、完善，不做大的结构性变动。

《普及读本》第二版修订、增补工作得到了中国石油化工股份有限公司的大力支持；参与丛书修订、编写工作的离退休专家、教授，勤勤恳恳、兢兢业业，其奉献和敬业精神令人感动。在此，谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢！

中国工程院院士

二〇〇五年八月八日

《当代石油和石化工业技术普及读本》

第二版

编委会

主任：曹湘洪

编委：(按姓氏笔画为序)

王子康	王少春	王丙申	王协琴
王国良	王毓俊	尤德华	亢峻星
刘积文	刘镜远	孙梦兰	孙殿成
孙毓霜	陈宝万	陈宜焜	张广林
张玉贞	李润清	李维英	吴金林
吴明胜	法琪璞	庞名立	赵 怡
宫 敬	贺 伟	郭其孝	贾映莹
徐嗒东	秦瑞岐	翁维琬	龚旭辉
黄伯琴	梁朝林	董恩环	程曾越
廖谟圣			

目 录

第一章 概述.....	(1)
第一节 合成树脂发展概况.....	(2)
第二节 合成树脂的用途.....	(5)
第二章 聚乙烯.....	(7)
第一节 概况.....	(7)
第二节 聚乙烯的生产工艺及发展动向.....	(14)
第三节 国内外聚乙烯工业现状及发展 前景.....	(32)
第三章 聚丙烯.....	(36)
第一节 概况.....	(36)
第二节 聚丙烯的生产工艺及发展动向.....	(40)
第三节 国内外聚丙烯工业现状及发展 前景.....	(56)
第四章 聚氯乙烯.....	(60)
第一节 概述.....	(60)
第二节 聚氯乙烯的生产工艺及发展动向.....	(62)
第三节 国内外聚氯乙烯工业现状及发展 前景.....	(72)
第五章 聚苯乙烯.....	(76)
第一节 概况.....	(76)
第二节 聚苯乙烯的生产工艺及发展动向.....	(78)
第三节 国内外聚苯乙烯工业现状及发展 前景.....	(86)

第六章 ABS 树脂	(89)
第一节 概况	(89)
第二节 ABS 树脂的生产工艺及发展动向	(91)
第三节 国内外 ABS 树脂工业现状及发展前景	(96)
第七章 聚氨酯树脂	(99)
第一节 聚氨酯树脂的主要用途	(100)
第二节 聚氨酯树脂的生产工艺	(101)
第三节 聚氨酯树脂的技术进展	(103)
第八章 环氧树脂	(105)
第一节 环氧树脂的主要用途	(105)
第二节 环氧树脂的生产工艺	(106)
第九章 不饱和聚酯树脂	(109)
第一节 不饱和聚酯树脂的主要用途	(109)
第二节 不饱和聚酯树脂的生产工艺	(110)
参考文献	(112)

第一章 概 述

合成树脂是人类利用化学合成的方法生产出来的一种与天然树脂类似的有机高分子聚合物。它们是由某一种或多种单体反复连接而成，它具备或超过天然树脂所具有的特性，是一种新型的合成材料。若以合成树脂为基料，加上染料或颜料及各种助剂等辅助材料，经过加工，即可制成具有一定特性的可塑材料，通常称为“塑料”。

合成树脂可按以下几种方法分类：

按加工成型特性分类，可分为热塑性树脂和热固性树脂。前者受热后可塑化和流动并可多次反复塑化成型，聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂等即属此类树脂。后者在固化剂存在下，受热和加压而固化，即不再变软，酚醛树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂等即属此类树脂。

按制品应用功能分类，可分为通用塑料、工程塑料和功能塑料。通用塑料来源丰富、生产量大、应用面广、价格便宜，且易于成型加工，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂等。工程塑料的物理机械性能、电性能及耐环境应力开裂性能优异，可替代金属或非金属作为工程结构材料使用，如尼龙、聚甲醛、

聚碳酸酯、聚苯醚等树脂。功能塑料具有某种特异功能，如离子交换树脂、高吸水性树脂、光敏树脂、螯合树脂等。

按聚合物主链结构分类，可分为聚烯烃树脂(如聚乙烯、聚丙烯)、苯乙烯系树脂(如聚苯乙烯、AS树脂、ABS树脂)、乙烯基树脂(如聚氯乙烯、聚醋酸乙烯和聚乙烯醇树脂)、聚氨酯树脂和氟树脂、硅树脂等。

本书着重介绍聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和不饱和聚酯树脂。

第一节 合成树脂发展概况

一、世界合成树脂发展概况

自1909年美国贝克兰发明酚醛树脂(即俗称的电木)以来，在20世纪20到30年代只有酚醛、脲醛、硝酸纤维素(赛璐珞)及醋酸纤维等，以后陆续开发了聚氯乙烯、低密度聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺及醇酸树脂等。由于这些合成树脂用途广泛，产生了良好的社会效果。第二次世界大战以后，由于全球石油炼制工业的飞速发展，为石化工业的发展创造了良好的条件，特别是齐格勒教授和纳塔教授发明了能生产高立构等规结构的聚烯烃的催化剂，使高分子材料生产技术获得了新的开拓和发展，高密度聚乙烯、聚丙烯相继实现了工业化生产。此外，还开发了聚甲醛、聚碳酸酯等工程塑料，使

合成树脂向功能性复合材料方面发展。进入 20 世纪 70 年代, 合成高分子材料的新技术进一步发展, 如聚合物分子设计的应用, 塑料合金的开发, 通过共聚、共混、交联、复合、增强、填充、发泡等方法来改善塑料性能, 提高产品质量。同时, 生产工艺的自动化、连续化, 设备的大型化, 产品的系列化, 使生产技术更趋完善。90 年代以来, 从整体上看, 合成树脂工业稳定发展, 消费量不断上升。

2003 年世界合成树脂产量和消费量均为 2.06 亿吨。1990~2003 年世界塑料消费量年均增长率为 5.02%, 而同期世界 GDP 年均增长率为 2.43%, 钢消费量年均增长率是 1.83%。世界塑料需求的年均增长率是同期 GDP 年均增长率的 2.06 倍, 是钢需求年均增长率的 2.75 倍。

2003 年世界五大通用合成树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和 ABS 树脂)的生产能力为 1.69 亿吨/年, 产量为 1.4 亿吨, 约占世界当年塑料总产量的 68%。预测 2008 年世界五大通用合成树脂的生产能力为 2 亿吨/年, 产量为 1.78 亿吨, 2003~2008 年其生产能力和产量的年均增长率将分别达到 3.5% 和 5.0%。

合成树脂的今后发展预计将遵循以下原则;

1. 产品的高功能化

随着贵金属催化剂的改进和具有新功能催化剂的不断开发, 新型聚合物将陆续出现, 而使产品具有特种功

能的合金化以及不同材料的复合化，成型技术的发展，也将进一步扩大产品的用途。

2. 提高产品的国际竞争力

在国际竞争日趋激烈的情况下，生产合理化(设备的大型化、集中化)和物资流通合理化正在加强企业间的联合，共同开发将不断涌现。

3. 环境问题

工业生产面临严重的环境问题，为了节约能源(产品的薄层化、轻量化、小型化)，物资的再循环利用，对人类生存环境的安全性保障等诸方面，都将会给原材料使用上的竞争开辟一个新局面。

二、我国合成树脂发展概况

我国的合成树脂生产最早始于上海，在 20 世纪 30 年代末，上海、广州等地生产酚醛树脂和硝酸纤维素，但数量很少，直至解放前夕，产量仅数百吨。

新中国成立后，在 20 世纪 50 年代发展生产了酚醛树脂、脲醛树脂，1957 年开始生产聚氯乙烯。60 年代开始以酒精为原料生产高密度聚乙烯和聚苯乙烯。70 年代，兰州化学工业公司 3.45 万吨/年低密度聚乙烯装置和 0.5 万吨/年聚丙烯装置投产，从而开始了我国以石油为原料生产合成树脂的历史。70 年代中期以后，我国相继从国外引进了一批石化装置，建设了低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯装置。与此同时，还建设了许多以电石为原料的聚氯乙烯装置。进入 80 年代以后，随着我国的改革开放和国民经济飞速发

展，在黑龙江、山东、江苏、上海、广东、吉林、新疆、河南、天津、辽宁等地建设了一批乙烯工程，并配套建设了一批聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂装置，从而使我国合成树脂生产能力进一步增长。同时，我国还利用自行开发的以炼油厂丙烯为原料的液相本体法(间歇式)聚丙烯技术，建设了一大批小聚丙烯装置。21 世纪初，我国与外商合资的一批世界级规模的乙烯工程开始建设，并相应建设了一批合成树脂装置，这些装置预计在 2005 年将陆续投产。目前我国聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和 ABS 树脂的生产能力均已有相当规模。2003 年全国聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和 ABS 树脂等五种通用合成树脂的生产能力约为 1869 万吨，产量约为 1535 万吨。但是由于国内市场需求旺盛，2003 年共进口上述五种合成树脂 1307 万吨，出口 14.6 万吨，全年消费量为 2827 万吨，自给率为 54.3%。

第二节 合成树脂的用途

合成树脂具有优异的性能，它密度小、强度高、耐腐蚀性能好。一般来说，塑料的密度只有钢铁的七分之一到五分之一，比钢铁和玻璃要轻得多，聚乙烯和聚丙烯比水还轻。低发泡塑料是一种相对密度在 0.5 左右并具有一定强度的新型材料，高发泡塑料是一种良好的隔音和绝热、防震材料，虽然钢铁等传统材料在强度、刚

度、耐温等多个方面占优势，但塑料以其优异的耐腐蚀性和相对密度小，强度和刚度大，摩擦系数小，耐磨，绝缘性好，易成型加工，复合能力强等优良的综合性能，大大提高了它的应用价值。结构发泡塑料使用各种高强度、高模量纤维以及多种多样的复合、增韧、改性（如阻燃、抗静电、抗臭氧老化等），更使塑料在机械力学和化学性能方面得到极大的改善，使塑料成为一种新兴、优质、多功能的结构材料。

由于合成树脂的性能优异，品种众多，因此它在某些方面可取代传统材料，如钢铁、有色金属、木材、纸张、棉、麻、丝、毛、皮革、玻璃、陶瓷、水泥等，并成为传统材料最有力的竞争者。“以塑代钢”、“以塑代木”已是当代结构材料应用发展的一种潮流。

第二章 聚 乙 烯

第一节 概 况

一、发展简史

聚乙烯(PE)是以乙烯为原料经催化剂催化聚合而得的一种化合物。1939年英国帝国化学工业公司(ICI)实现了年产百吨规模的高压釜式法聚乙烯的工业生产,其产品成功应用于电缆、雷达绝缘材料等方面。1938年德国法本公司(Farben, 今巴斯夫公司)研究成功高压管式法生产聚乙烯的技术。在这期间,聚乙烯是在压力100~300兆帕、温度80~300℃下经催化聚合得到的,其密度在0.915~0.940克/厘米³,由于其密度较低,故也称为低密度聚乙烯(LDPE)。

1953年德国化学家齐格勒用三乙基铝-四氯化钛为催化剂,使乙烯在低压下聚合生成聚乙烯,并于1954年实现了工业化,这种方法后来人们称为齐格勒法或低压法。后来,美国菲利普斯石油公司(Phillips Petroleum)以氧化硅-氧化铝为载体,氧化铬为催化剂,在压力2~4兆帕、温度为106~170℃下使乙烯聚合;美国标准油公司(American Standard Oil)以氧化铝为载体、氧化钼为催化剂,在压力6~7兆帕、温度230~270℃下使乙烯

聚合，并均于 1960 年工业化。由于这两种方法的压力介于其他两种方法之间，故又称为中压法。它们生产的聚乙烯密度较高，在 $0.940 \sim 0.970$ 克/厘米³ 之间，故称为高密度聚乙烯(HDPE)。

到 20 世纪 70 年代，美国联合碳化物公司(UCC)和加拿大杜邦公司(Du Pont, Canada)用高效齐格勒催化剂使乙烯和 α -烯烃(如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯)共聚，在低压下生产出密度为 $0.914 \sim 0.940$ 克/厘米³ 的聚乙烯，这种聚乙烯由于分子排列呈线型，没有长支链，故称为线型低密度聚乙烯(LLDPE)。

在生产 LLDPE 时，如果增大 α -烯烃的碳原子数和共聚物中 α -烯烃的含量，就可以得到非常低密度聚乙烯(VLDPE)和超低密度聚乙烯(ULDPE)，密度为 $0.86 \sim 0.914$ 克/厘米³。

此外，如果用齐格勒催化剂在低压下生产 HDPE 时不用氢气或其他调节剂来调节分子量，可以得到分子量很高的聚乙烯，一般分子量在 60 万以上的称为高分子量聚乙烯(HMWPE)，分子量在 100 万以上的称为超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。

二、聚乙烯的分类

20 世纪 50~60 年代，曾经按生产聚乙烯的操作条件分为高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯，但随着技术的进展，发现聚合压力的大小与所得聚乙烯的结构与性能无明确关系。如在高压下也可得到高密度聚乙烯和线型聚乙烯，在低压下也可得到密度不同的聚乙烯。

目前实际使用的聚乙烯分类方法是按聚乙烯的密度，又适当考虑分子结构来划分，即高密度聚乙烯，密度 $0.941 \sim 0.97$ 克/厘米³，分子呈线型结构并有很少量的短支链；低密度聚乙烯，密度 $0.915 \sim 0.940$ 克/厘米³，它具有长短支链，有的支链呈树枝状；线型低密度聚乙烯，密度 $0.915 \sim 0.93$ 克/厘米³，分子呈线型结构，有一定数量无规则分布的短支链；超高分子量聚乙烯，分子量在 100 万以上。

三、聚乙烯的性能和主要用途

聚乙烯具有优异的电绝缘性、良好的化学性、很低的吸水性和突出的耐寒性。

聚乙烯的分子链只有达到一定长度时才具有高分子化合物的一些优良性能。不同类型的聚乙烯，它的最低限度分子量也是不同的。很多力学性能随着分子量的增加而增长，但分子量大到一定程度后，许多力学性能趋于一个定值。因此，根据不同使用要求，生产不同分子量的聚乙烯。当聚乙烯分子量达到某一范围，它的结晶度和比较高的强度、柔韧性和溶体流动性使它可以用于许多方法进行加工。

三种聚乙烯的性能比较见表 2-1。

(一) LDPE 的性能和主要用途

1. LDPE 的性能

LDPE 的分子量分布较宽，分子量分布与它的成型加工性能密切相关，分子量分布越宽，在高剪切力下越容易流动，有利于降低挤出机头出口压力，产品外观性