

目 录

工程塑料现状	1
新塑料	7
玻璃增强热塑性塑料的物理性能和用途	17
塑料发展的展望	25
欧美塑料的新品种	36
国外塑料新产品(一)	44
国外塑料新产品(二)	46
欧美发展的新塑料材料	50
塑料加工主要设备的发展	61
西欧新型的塑料加工装置	63
塑料性能	75
附录: 常用塑料的缩写及中、英、日文对照	83

工 程 塑 料 现 状

工程塑料之所以受到重视和发展,主要是由于它们具有机械性能好、容易加工和经济效果好等特长,再加上一般热塑性塑料在设计、色泽和成型等方面所具有的优点,使它们在食品工业、交通运输、建筑、医学、电子工业、宇宙航行工业等方面的应用上有了迅速的发展。

定 义

“工程塑料”通常指热塑性塑料,但也包括极少数热固性塑料,一般是指具有金属性能的高聚物。工程塑料具有预应力应变性。它在各种环境条件下(如高温、低温、腐蚀、机械应力等),仍保持其优良性能,并有很好的抗张强度、剪切强度、韧性和刚性,所以工程塑料能在许多方面代替金属。

广义来说,几乎所有热塑性塑料都可称作“工程塑料”,但更能符合这个词义的,实际上仅有少数几个主要品种,即:尼龙,聚甲醛,聚苯醚,聚碳酸酯和 ABS 共聚物等。这五类热塑性塑料,都已作为商品生产,而不是处于试验或研制阶段。

用 途

尼龙、聚甲醛、聚苯醚、聚碳酸酯和 ABS 共聚物,它们在市场上都已占有一定的地位,并由于这些材料在经济上的优越性,使它们在市场上的应用得到了迅速的增长。如用它们代替金属制成的齿轮、轴瓦、轴承底板、套子、车身、管件、绕线蕊子、洒水车等,都有了一定的发展。

表 1~5 列出了这五种工程塑料的商品用途,其中 1969 年的消费数字是估计值。

表 1. 尼龙消费量(单位:百万磅)

用 途	1967 年	1968 年	1969 年*
用 具	4.8	5.5	6.3
汽车和卡车	10.3	11.8	13.4
消 费 品	7.0	7.9	9.0
电 器	7.5	8.7	10.0
丝 和 线	0.1	7.0	8.0
薄 膜	4.5	5.4	6.0
机 器 零 件	5.0	5.6	6.0
增强混合物**	6.0	7.5	8.8
板, 棒, 管	3.8	4.2	4.5
电线, 电缆	6.0	7.4	8.2
其 他	1.0	2.0	2.6
合 计	56.0	73.0	82.8

* 估计数字(表 1~5 同)

** 包括其他项目

表 2. 聚甲醛消费量(单位:百万磅)

用 途	1967 年	1968 年	1969 年
用 具	3.5	3.8	4.2
汽车, 卡车	8.0	9.0	10.4
消 费 品	4.1	4.6	5.2
电 器	5.1	5.9	7.0
金属器材和 自来水工程	5.9	6.3	7.0
机 器 零 件	8.1	9.0	10.4
板, 棒, 管	3.0	3.9	5.0
其 他	2.0	3.0	3.8
合 计	39.7	45.5	53.0

表 3. 聚苯醚消费量(单位: 百万磅)

用 途	1967 年	1968 年	1969 年
用 具	0.1	0.4	0.6
通讯及电子工业	0.1	0.6	1.6
食 品, 医 药	0.1	0.2	0.3
其 他	—	0.1	0.4
合 计	0.3	1.3	2.9

表 4. 聚碳酸酯消费量(单位: 百万磅)

用 途	1967 年	1968 年	1969 年*
用具及照明设备	7.6	9.5	11.7
通讯及电子工业	6.9	7.4	8.1
薄 膜, 板 材	3.4	5.0	7.0
保险器材, 食品, 医药	3.0	3.2	3.4
交 通 运 输	0.2	1.0	1.6
其 他	0.9	0.9	1.2
合 计	22.0	27.0	33.0

表 5. ABS 消费量(单位: 百万磅)

用 途	1967 年	1968 年	1969 年
自动化设备	55	70	38
商 业 设 备	30	38	50
家 具	3	5	8
军 工	8	10	12
提 包	24	26	27
大 器 具	45	55	63
管 件	45	55	65
文 娱 用 品	23	35	43
鞋 跟	20	22	23
小 器 具	15	23	32
其 他	37	41	44
出 口	46	45	50
合 计	345	425	510

生成和特性

尼龙

尼龙在化学上属于聚酰胺类,是由直链的二元胺与二元酸反应生成的。自从 1938 年尼龙出现后,已有几种产品完全实现了商品化,主要产品有:尼龙 66、尼龙 6 和尼龙 610。其它产品,如尼龙 7、尼龙 8、尼龙 9 和尼龙 12 (主要在欧洲)也已经发展起来了。尼龙的编号表示参加反应的二元酸单体单独存在时的碳原子数,而混合编号则表示结合的二元胺和二元酸的碳原子数。

聚己二酰己二胺



尼龙 66

聚己内酰胺



尼龙 6

聚癸二酰己二胺



尼龙 610

尼龙 66 和尼龙 6 占尼龙总产量和应用的绝大部分。这两个产品是坚韧、牢固而又比较硬的热塑性塑料。它们具有摩擦系数低、耐磨性好等特点。它们的耐化学性也极优良。蚁酸和苯酚是尼龙的特殊溶剂。吸水性是尼龙的一个非常突出的问题。吸水后,会引起尼龙的膨胀,并使树脂塑化。尼龙不受生物侵蚀的影响。尼龙的特性列在表 6 中。

主要用途

尼龙在消费品和工业上都有应用。在消费品方面有织物、丝、食品袋、拉链和洗衣机上的混合阀等。在工业应用方面有轴承、套筒、轴瓦、齿轮、输送机的传送带、汽车挡风的刮水器零件、电缆的外包皮、航海器材、五金器材、步枪枪托等。

表 6. 尼龙(聚酰胺)的特性

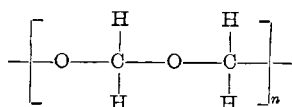
性 能	尼 龙 66	尼 龙 6	尼 龙 610
密 度(克/厘米 ³)	1.14	1.13	1.09
比 容(时 ³ /磅)	24.3	24.35	25.5
抗张强度(磅/时 ²)	10500	10500	8500
压缩强度(磅/时 ²)	9600	10700	7200
挠曲强度(磅/时 ²)	不碎	不碎	不碎
冲击强度(呎-磅/时, 悬臂梁式)	1.5	2.5	1.2
耐 热 性(°F, 连续)	240	225	200
介电常数(60 周)	4.3	4.2	3.9
衰耗因数(60 周)	0.027	0.04	0.04
燃 烧 速 度	自 熄		
酸 碱 作 用	受 强 酸 影 响		
有机溶剂作用	无 影 响		
机 械 性 质	优 良		
透 明 度	半 透 明 到 不 透 明		

尼龙的特殊用途是用作与冷冻剂及磷酸盐溶液接触的零件, 如自动密封燃料槽的控制阀门, 杀虫喷雾器及其他农业化学用器的部件。

最近出现的大型尼龙构件很有发展前途。这些大型构件如果聚合以后再成型, 则成本太高。现在, 尼龙在特殊结构的模子中聚合, 制成的构件能符合对结构上和环境性能的要求。

聚甲醛

聚甲醛是甲醛单体以直线型结合形成聚氧次甲基链的聚合物。它的平均链长可超过 1000 个 CH₂O 单元, 典型的结构如下:



聚甲醛以高温下保持优良的机械性能而出名。它的熔点是 347°F。它具有高强度和硬度, 良好的耐疲劳、弹性和韧性, 并具有高抗溶剂性、低吸湿性和优良的电性能。这些性能使它适用于在结构上要求高的场合。它的特性列在表 7。

表 7. 聚 甲 醛 的 特 性

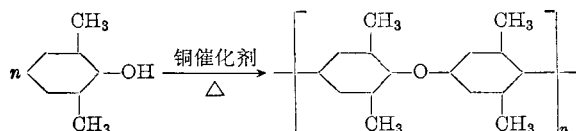
性 能	均 聚 物	共 聚 物
密 度(克/厘米 ³)	1.425	1.410
比 容(时 ³ /磅)	19.5	19.7
抗张强度(磅/时 ²)	10,000	8,800
压缩强度(磅/时 ²)	18,000	16,000
挠曲强度(磅/时 ²)	14,000	13,000
冲击强度(呎-磅/时, 悬臂梁式)	1.4	1.3
耐 热 性(°F, 连续)	185	2
介电常数(60 周)	3.6	3.8
衰耗因数(60 周)	0.004	0.004
燃 烧 速 度	缓 慢	
酸 碱 作 用	受 强 酸 影 响	
有机溶剂作用	无 影 响	
机 械 性 质	优 良	
透 明 度	半 透 明 到 不 透 明	

主要用途

聚甲醛树脂已应用在输送设备(尤其是需要保持清洁卫生的食品传送机)、泵的齿轮零件、汽化器零件、水控制阀、绕线筒、汽车轴承和车门拉手等。用量大的新用途是作汽车护冲器的伸出部件,每一部件需用0.75磅聚甲醛树脂。发展最快的用途是作管件(从管子到阀门)、配件、草地洒水车等。聚甲醛树脂还在各方面不断地在取代金属(从计算机一直到夹子)。

聚苯醚

芳香族多元醇的氧化偶合已有过一段时间的研制,于1964年实现了商品化。聚苯醚是2,6-二甲苯酚在铜的催化氧化下生成的,如下所示:



这样生成的聚合物通常称为“PPO”。“PPO”实质上是一种线型分子。模压PPO的平均分子量为25,000~30,000。它的特性列在表8中。

表8. PPO 的部分特性

密度(克/厘米 ³)	1.06	介电常数(60周)	2.58
比容(吋 ³ /磅)	26.10	衰耗因数(60周)	0.00035
抗张强度(磅/吋 ²)	11,000	燃烧速度	自熄
压缩强度(磅/吋 ²)	13,000	酸碱作用	无作用
挠曲强度(磅/吋 ²)	15,000	有机溶剂作用	醇类无作用;芳香族及氯化物溶剂的作用缓慢
冲击强度(呎-磅/吋,悬臂梁式)	1.7	机械性质	优良
耐热性(°F,连续)	315	透明度	不透明

性能

PPO的使用温度范围广(−275°~375°F左右),其热变形点为264磅/吋²。在这一强度范围内,它的机械性能和电性能几乎保持不变。PPO对水溶液的环境条件有非常强的抵抗能力。它的抗水解性强,并能耐酸碱。更重要的是,PPO在熔融状态下,可以用普通的热塑性塑料的加工设备进行加工,而制成产品。

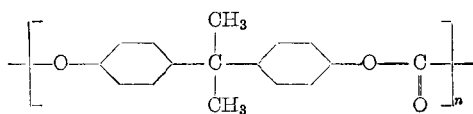
应用

PPO大部分用于电器和电子工业上,特别是用作雷达导波器和电解质条状线的高频绝缘体。PPO抗水性好,制造又方便,因此在医院设备、医疗器材和外科设备上的应用正在迅速发展。由于PPO耐热水性好,使它在家庭用具、食品加工和运送设备上的应用也获得了发展。PPO在用作管件方面也有巨大的潜力。很明显,PPO以后一定会与非常廉价的ABS树脂和硬聚氯乙烯进行长期的非常剧烈的竞争,并象这两种材料一样驰名。

聚碳酸酯

聚碳酸酯1960年西德首先进行研制,现在它已成为一类重要的工程塑料。

聚碳酸酯基本上是二羟基碳酸酯和芳香族二元酚反应的产物。当芳香族二元酚光气化时,便产生当量的聚碳酸酯。典型的重迭结构如下所示:



芳环是更迭的,其间有四个碳原子,并与 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 链相连,这样的结构使分子有特殊的坚韧性和硬度。表 9 所列为其特性。

表 9. 聚碳酸酯的特性

密 度 (克/厘米 ³)	1.2	介电常数 (60 周)	3.20
比 容 (时 ³ /磅)	23.0	衰耗因数 (60 周)	0.0009
抗张强度 (磅/时 ²)	8,700	燃 烧 速 度	自 熄
压缩强度 (磅/时 ²)	12,600	酸 碱 作 用	受碱及强酸作用
挠曲强度 (磅/时 ²)	13,400	有机溶剂作用	可溶于芳香族及氯化物溶剂
冲击强度 (呎-磅/时, 悬臂梁式)	14.0	机 械 性 质	优 良
耐 热 性 (°F, 连续)	250	透 明 度	透明到不透明

主要用途

聚碳酸酯在硬度、完全透明度(由无定形结构所引起)以及坚韧性上的特点,使它在许多领域内已代替金属应用。用聚碳酸酯制成的手工工具套子能经得起破坏,使用温度范围广,耐化学性好,而且是电绝缘的,因此很得好评。

聚碳酸酯属于热塑性塑料,完全可用普通设备加工,宜于大批生产。聚碳酸酯吹塑成型的球型路灯灯罩和玻璃窗,能经得起种种破坏的考验,因此也得到好评。

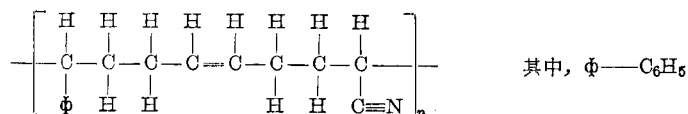
聚碳酸酯其它方面发展较迅速的还有:电风扇格栅、眼镜镜片和镜架、电话机拨号盘、感光物质的瓶子、电动上鞋油机、水表套子和零件、食品盘盖(特别是热的食品)等。生物医学上研究新陈代谢和微量食物分配所用的设备也采用这种塑料,这些设备要能经得起机械性破坏和反复消毒的考验。

1968 年聚碳酸酯在室内外照相设备上的应用发展得最迅速。它制成的实验室用小瓶也有增长。最引人注目的是用它制成了铁锤(即铁锤的圆头)。

聚碳酸酯也可用作空气调节器的外壳,泵的叶轮和汽车挡风玻璃。

ABS 共聚物

各种 ABS 树脂是用三种单体:丙烯腈、丁二烯和苯乙烯按不同的排列生成的。其中苯乙烯和丙烯腈的分子中各有一个双键。这两种单体结合起来就形成一系列的塑料。加入了具有一对双键的丁二烯,就使最终所得的三聚物或聚合物的混合物里含有弹性组分,因为最终产物里的丁二烯仍有一个游离的双键可进行内旋转。典型的三聚物如下所示:



ABS 树脂的硬度、韧性和刚性很好。为了提高刚性,以往总是用降低冲击硬度的办法来达到的,反过来也一样。而现在 ABS 树脂的优点,就是这种树脂的上述两个性质都很佳。ABS 树脂还具有耐热、表面硬而有光泽、尺寸稳定性好、耐化学性好、电性能优良和容易加工制造等优点。它的特性列在表 10 中。

表 10. ABS 树脂 的 特性

性 能	模 制 品			
	挤 出 型	中 冲 击 型	耐 高 温 型	高 冲 击 型
密 度 (克/厘米 ³)	1.070	1.100	1.100	1.100
比 容 (时 ³ /磅)	26	25	25	25
抗张强度 (磅/时 ²)	5,000	6,200	6,700	5,700
压缩强度 (磅/时 ²)	4,500	6,200	6,700	5,700
挠曲强度 (磅/时 ²)	7,000	9,500	10,500	8,750
冲击强度 (呎-磅/时, 悬臂梁式)	2.5~8.5	1.0~2.0	2.4	5.0
耐 热 性 (°F, 连续)	170	180	210	185
介电常数 (60 周)	2.9			
衰耗因数 (60 周)	0.008			
燃 烧 速 度	缓 慢			
酸 碱 作 用	受氧化性酸影响			
有机溶剂作用	溶于丙酮、酯和氯代烷系烃			
机 械 性 能	很 好			
透 明 度	半透明到不透明			

主要用途

ABS 树脂已用于汽车、设备、管件、配件和外壳上。它在上述方面的应用还在增长, 估计 1970 年将达三亿九千万磅。ABS 树脂在汽车上的用途最大。福特汽车公司现在已在试验用 ABS 树脂制造汽车的整个车身。电镀 ABS 树脂的应用也有很大的发展趋势。这项应用估计 1970 年将达六千万磅, 达到普通金属电镀物的水平。

摘译自《Hydrocarbon Processing》1969 年第 7 期, 第 123~130 页

耐热性热塑性树脂“Astrel”

最近, 美国 3M 公司制造了一种耐热性热塑性树脂“Astrel”。这种树脂比目前市售的热塑性树脂耐热性能至少约高 100°F。抗张强度在 500°F 时为 13,500 磅/时²。压缩强度在 100°F 时为 18,000 磅/时², 500°F 时为 8,000 磅/时²。在 500°F 时可耐长时间的负荷。它的结构是使酚醛和苯二酚与氧和砒连结。它能耐酸、盐基、喷气燃料、水压机用液体和各种溶剂, 并具有破坏电压 350 伏/1 密耳的绝缘性能。它的重量和成本都比金属或陶瓷优越。注射成型或自动化, 也远远比热固性树脂的压缩成型效率高。此外, 废料也可回收再用。

最初实用的产品是电插头。它在化学工业上对管子、阀和密封等有很大用途。目前, 正在进一步研究用它作为飞机的透明盖或防风设备。

摘译自《高分子加工》1969 年第 10 期, 第 4~7 页

新 塑 料

一、泛 用 树 脂

(一) 乙烯系树脂

1. 乙烯-己烯共聚物

乙烯的共聚改性方面,高密度聚乙烯没有低密度聚乙烯发展得快。最近,Phillips 石油公司发展的“MARLEX”M505 和 Celanese 塑料公司发展的“FORTIFLEX”B55-40H 是两种已经工业化生产的乙烯-己烯共聚物。“MARLEX”M505 的密度为 0.952 克/厘米³。它的耐环境应力断裂性能和冲击强度都比相同密度和熔融指数的高密度聚乙烯来得好,并且加工方便,多用于吹塑成型和制造薄片、细丝和吹塑法薄膜。“FORTIFLEX”B55-40H 具有特别高的熔融流动性能,因而加工性能良好,吹塑复杂形状的制品,也不会造成厚的部位变薄的现象。

2. 可交联的聚乙烯

USI 化学公司发表了与 Phillips 石油公司的“MARLEX”0535 相同的可交联的聚烯烃“PETHROTHENE”XL,适用于注射成型,可改进低温强度、电性能、耐热、耐磨耗以及耐环境应力断裂性能等。是否象“MARLEX”0535 那样聚合了丁二烯,尚不明确。

3. 不需去除残留催化剂的聚合工艺

Solvay 公司制造了一种高活性的聚合催化剂。采用催化剂用量少的聚乙烯低压聚合方法,便不需要在聚合后进行去除残留催化剂的聚合物精制工序。据报道,此催化剂包含有二烷基氢氧化铝,低级饱和脂肪酸的铬盐或钒的卤化物,醌、氢醌三种成分。每转化 1 克金属化合物就生成 3~35 公斤聚乙烯。

(二) 丙烯系树脂

随着聚丙烯的需要量的增加和用途的逐渐扩大,一些公司发展了具有许多特点的新品种,主要是使用乙烯来进行共聚,改进了耐寒和耐冲击性能。

1. 玻璃纤维增强聚丙烯

Hercules 公司的“PROFAX”PC-072 是一种为了提高聚合物与玻璃纤维的粘结性能而进行某种改性的品种。将未经偶合剂处理的玻璃纤维在成型现场进行混合,不经造粒阶段即可直接成型。聚丙烯与玻璃纤维间也能形成化学键,并可获得充分的增强效果。

2. 聚合物-掺合物

在发展耐冲击性品种的初期,曾探讨过在聚丙烯中掺加各种弹性体成分的方法。近来已采用掺加乙烯系聚合物来达到改性。日本合成化学公司的“NP”树脂是在聚丙烯中加入 10~20% 的聚乙烯醇的掺合产物。这种树脂具有吸湿性能,静电效应小,耐冲击性大,适于作成型材料。其密度为 0.93~0.95 克/厘米³,抗张强度为 310~340 公斤/厘米²,悬臂梁式缺口冲击强度为 5~6 公斤/厘米²。由于聚丙烯和聚乙烯醇在溶解度上有较大的差异,因此,仅以单纯的混合不可能获得均匀、稳定的混合物,而且物理性能也要显著下降。“NP”树脂

之所以具有优良的物理性能,估计是经过特殊的加工处理的。

依靠单纯的混合,不能使两相溶性不很好的聚合物很好地混合。可以掺合与两聚合物相互作用的第三种聚合物来达到改性聚丙烯的目的。因此发展此第三种聚合物是重要一环。

要使热塑性树脂和热固性树脂掺合,曾试图将聚丙烯与酚醛树脂混合,以图发挥两者所固有的特性,然而仅以混合的方法能否达到此目的,尚有疑问。

3. 与乙烯单体的共聚物

此共聚物虽然仍处于研究阶段,但是对聚合物具有稳定效果的立体障碍性的乙烯基苯酚的衍生物——例如,4-(3,5-二特丁基-4-氧化苯基)-丁烯-1和丙烯的共聚物,与以同样量的稳定剂进行混合的产品相比,其氧化稳定效果的持久性得到显著的改进。

对丙烯聚合物导入极性基,过去曾作过许多试验,阴离子游离基聚合是一种新的设想,值得注意。利用配位阴离子聚合的活性,从烯烃的阴离子聚合开始,在极性单体的游离基聚合,控制其聚合的历程,使极性单体与烯烃聚合物嵌段聚合。从反应历程上看,极性单体的均聚物的生成是不可避免的,但它能控制到何等程度,对聚合物的物理性能又有何种影响,将有待于今后的研究发展。

(三)其他烯烃系树脂

Mobil 化学公司生产的等规聚丁烯-1,质轻,属交联型,而且蠕变小,因此其压缩永久变形小。它主要用于食用水管道、重包装袋、收缩包装薄膜等。据报道,在丁烯-1和丁烯-2的混合物中,加有少量4-甲基-戊烯-1,用齐格勒催化剂使其聚合,可制得透明的丁烯共聚物。

以石油系不饱和烃为原料的聚烯烃,分以环戊二烯为主体和以高级烯烃为主体的两种。Esso 化学公司的“ESCOREZ”属后一种树脂,它是由挥发油裂解气体中的烯烃和二烯烃混合物在常温常压下聚合的,是具有非芳香环结构的低不饱和度的聚合物。它与聚烯烃、橡胶和石蜡的相溶性好,适用于低成本产品的包装,使用后即可废弃。

Firestone 公司的 FCR-1261,是一种注射成型用的热固性树脂,估计是以聚丁二烯为基材的。它的固化速度快,可以5秒的周期成型,具有极好的耐热性能(热变形温度为260°C)、耐化学药品性能和电性能,适用于电气零件。

(四)氯乙烯系树脂

最近发展的聚氯乙烯树脂,均具有新的特点,可分为(1)改善成型性能;(2)改善耐冲击性能;(3)改善耐热性等三种。

据报道,在聚氯乙烯中加入1~5%细粉状聚乙烯,可改善其流动特性和耐冲击性。这些树脂的性质列于表1。

1. 氯乙烯-乙烯共聚物

UCC 公司最近发展了氯乙烯-乙烯共聚物,其加工性能良好,特别适宜于吹塑容器。由于使用无毒的Ca-Zn系稳定剂,可制造无色透明的容器。这种树脂的特点是耐冲击性、热稳定性、耐热性好,并且不受共聚的影响。氯乙烯-丙烯共聚物的性能与上述共聚物相近。氯乙烯-乙烯共聚物配合ABS树脂作耐冲击性的增强剂后,其耐冲击性能更为优良。

用于吹塑容器的有三个品种:QSQM、QSQL常用于非食品用容器,QSQH由于含有无毒的Ca-Zn系稳定剂,适合于食品用容器。

表 1. 氯乙烯系、苯乙烯系和丙烯腈系树脂的特性

性 能	种 类	“接枝共聚物” E 铅 配 合	“LURAN” S		“BAREX” 210
			KR 3039	KR 3040	
抗 张 强 度 (公斤/厘米 ²)		500	520	440	665
抗张断裂伸长 (%)		160	15	20	5
挠 曲 强 度 (公斤/厘米 ²)		—	850	700	980
挠 曲 弹 性 (公斤/厘米 ²)		—	—	—	34,300
悬臂梁式冲击强度 (公斤·厘米/厘米, 缺口)		—	7	9	8
单梁式冲击强度 (公斤·厘米/厘米, 缺口)		725	—	—	—
热 变 形 温 度 (ASTM) (°C)					
4.6 公斤/厘米 ²		—	—	—	74
18.6 公斤/厘米 ²		—	106	102	—
软 化 温 度 (JIS) (°C)		70	—	—	—
特 性		耐燃性、耐气候性 良好, 流动加工性 比聚氯乙烯好	耐气候性好		透明性、耐药品 性良好, 对气体 的可变性良好

2. 乙烯-醋酸乙烯共聚物与氯乙烯接枝成三元共聚物

Bayer 公司发展了使乙烯-醋酸乙烯共聚物与氯乙烯接枝而成耐气候性良好的耐冲击性树脂。通过改变乙烯-醋酸乙烯共聚物的比例, 使此树脂可制成硬质、半硬质和软质的各种型式。

接枝共聚物分成 E 系(硬质)和 R 系(半硬质和软质)两种类型。E 系具有耐冲击性和耐气候性, 可用于挤压制造一般的硬质制品(一般建筑材料, 工业用管道, 埋设管道, 板等), 和注射成形制品(屋外标识、热水器、电器外壳等)。R 系不加或加少量的增塑剂, 可制成软质的断裂强度大的薄片。由于它有良好的低温特性, 因此可用于电车和汽车的车顶, 排水用薄片, 寒冷地带的室外用品等。

(五) 苯乙烯系树脂

在苯乙烯树脂中, ABS 树脂的发展是很快的。这里介绍作为新产品出现的旋转成型用的珠状 ABS 树脂和耐气候性良好的耐冲击性树脂“LURAN” S。

1. 旋转成型用的珠状 ABS 树脂

Rexall 公司发展了一种旋转成型用的珠状 ABS 树脂。这一树脂, 珠粒大小为 35~50 筛目的小球, 在成型时流动性能良好。珠粒在 260~370°C, 5~10 分钟之间熔融, 适于制造家俱。

目前市售的 ABS 树脂, 大部分是将丁二烯胶乳和苯乙烯及丙烯腈的混合物用乳液聚合法进行接枝所得。但是 Rexall 公司的 ABS 树脂是将丁二烯橡胶溶解于苯乙烯或丙烯腈的混合物, 采用与部分本体聚合-悬浮聚合法进行接枝共聚 H1 聚苯乙烯相似的程序制备的。它的机械性能或制品的表面光泽度比一般的聚合法更优良。

2. 耐气候性的耐冲击性树脂“LURAN”S

BASF 公司最近发展了一种“LURAN”S 树脂,它是用丙烯橡胶增强的苯乙烯-丙烯腈树脂。它与 ABS 树脂有类似的性质。但是在耐气候性方面要比 ABS 树脂高十倍以上。

ABS 树脂的成型加工性、耐冲击性和耐化学性能虽好,但由于使用丁二烯橡胶作耐冲击性增强剂,所以易受紫外线作用而老化,在屋外使用存在问题。“LURAN”S 由于采用耐紫外线作用的丙烯橡胶代替丁二烯橡胶,因此其耐气候性较 ABS 树脂优良得多。“LURAN”S 可用作电视天线的零件、空气调节器外壳、路标及汽车零件等室外用途。它有 KR3039 和 KR3040 二个品种。

(六) 丙烯腈系树脂

甲基丙烯酸甲酯系聚合物,在最近一年中未发现新的产品。众所周知的是用丙烯腈、甲基丙烯酸来作共聚成分使用,而应用这些树脂作主要成分的新塑料的研究工作正在进行之中。

聚丙烯腈的硬度、耐溶剂性、低的透气性、透湿性都好,但其成型性差,至今还没有实用价值。最近, Sohio 公司发展了一种成型性显著改善的热塑性丙烯腈系树脂“BAREX”210。

这种树脂可能是在丁二烯-丙烯腈共聚物存在下,由丙烯腈和甲基丙烯酸共聚制成的(从试样的 N 分析得知,丙烯腈的重量百分含量约为 62%)。

这种树脂的主要特点,在阻止气体透过性能方面比制造透明容器的常用树脂要高 10~20 倍,能耐对 ABS 树脂增强的氯乙烯树脂完全溶解的溶剂的侵蚀,并且其耐冲击性和透明性的配比性能特别优良。

此树脂,为发挥其阻气性能,适用于对氧敏感的食用油、醋等的食品容器,需要保持香味的洗涤剂、洗发粉等化妆品容器,以及需要耐化学性的家用或工业用药品容器等。

二、工程塑料

(一) 聚酰胺系树脂

1. 聚酰胺合金

西德 H. Römmler 公司发表了由尼龙 6 或尼龙 66 和低密度聚乙烯所组成的新材料 Polyamide BSE 9010 和 ASE 9010。这两种材料的尼龙含量均在 90% 左右。这种树脂是在两成分中加入游离发生剂,用双辊混炼机在高压下混合制成,它不是单纯的混合物,而是形成了化学键合,成为稳定的混合状态。

杂志中没有报道制品的物理性能,但与聚酰胺比较,它的吸水率要少 10~15%,注射成型周期缩短 30~40%。此外,它的成本也低。主要用来制造小型的机壳及零件。

2. 用快速聚合法吹塑尼龙 6 制品

Bayer 和 Metzder 公司正在研究采用氯乙烯溶胶或粉末聚乙烯的滚塑成型工艺,在双辊滚塑模中使己内酰胺快速聚合,制造尼龙 6 吹塑制品的技术。

由于尼龙对烃类的阻断性能良好,因此可作石油产品的容器、贮槽(例如汽车的汽油桶)等。此外, Bayer 公司还在研究尼龙 6 泡沫的应用。

(二) 聚酯系树脂

1. 非增强聚酯树脂

AKU 公司的聚对苯二甲酸乙二醇酯系成型材料 ARNITE AR150 改称 A150, 随后又出现了 A 200 和 A 250 二个品种。A 200 是无定型品种。在 50°C 以下低温成型时, 除得到透明的制品外, 在制造无定型薄板时, 还可取得真空成型性好的无定型或结晶化的制品。A 250 是结晶性的, 用于挤压成型。

Glanzstoff 公司发展的 ARNITE G 与上述 A 系列相同, G 系列中 G 700 与 A 200 同样是无定型品种。G 600、G 620、G 640 是结晶度、流动性不同的三种结晶性品种。G 系列可在 50~110°C 成型(A150 是 140°C)。G 系列的成分没有发表, 但从其比重来看, 估计是添加了相当量的物质。

2. 玻璃纤维增强聚酯树脂

继 1968 年介绍的聚对苯二甲酸乙二醇酯的玻璃增强材料之后, 又有一些公司发展了玻璃增强聚对苯二甲酸乙二醇酯, 牌号为 ARNITE A 300、A 310、A 320、Thermo Comp WF 等品种, 其中, AKU 公司的 ARNITE 牌, 含玻璃纤维 18%, 比其他公司含量少。

(三) 芳香族聚醚

Uniroyal 公司发表了一种叫做 Arylon T-3198 的芳香族聚醚成型材料。聚合物的化学结构还未发表。它具有仅次于聚碳酸酯的冲击强度(悬臂梁式 27 公斤·厘米/厘米)和次于聚苯醚、聚砜的热变形温度(149°C, 18.4 公斤·厘米/厘米), 并且具有与耐热性 ABS 树脂 Kralastic K-2938 相同程度的流动性以及良好的成型性。

这种新材料能在高温下使用, 可用于汽车发动机的附件。它还能耐烤漆温度, 可用于汽车的外部装饰或电子仪器零件等。

(四) 聚苯撑硫醚

Phillips 石油公司出售一种商品名称为 Ryton 的具有直链状分子结构、熔点为 288°C 的粉末状 AP-140 新材料。这种材料在有空气的存在下, 加热到 340°C 以上可发生交联。由于这种材料对填充材料的亲和性好, 可大量添加填充材料。成型时混合填充材料, 在热风炉中于 340~370°C 加热 40~60 分钟, 在发生交联之后于 370°C 进行压制成型(或挤压成型)。

成型品耐药品性好, 在 230°C 以下无溶剂可使它溶解。它的耐热性好, 高温下的机械性能也好。

除 AP-140 以外, 还有一种具有枝链分子结构的产品。它是一种具有热塑性, 不经交联即可成型的材料, 但在成型性能方面尚存在问题, 因此未在市场出售。

三、耐热性树脂

新发展的耐热性树脂不多。耐热性树脂成型材料还不能大规模应用。

(一) Resin M-33 树脂

Rhône-Poulenc 公司发表了可以在 200~250°C 下使用的新材料, 预定 1970 年中期在市场销售。这类材料有 Resin M-33A 和 Resin M-33B 二种。二种材料都以黄色粉末供应, 在以预备交联状态成型之后, 在 200~250°C 加压下使其固化而使用。

表 2. 新的工程塑料与原有的

性 能	树 脂 商 品 牌 号 单 位	聚 对 苯 二 甲 酸 乙 二 醇 酯						聚芳基 醚
		(ARNITE) G 700	(ARNITE) G 600	ARNITE G 620	ARNITE G 640	ARNITE A 200	ARNITE A 150	ARYLON T3198
加工温度	°C	260~290	260~290	260~290	260~290	270~300	250~290	275~330
模具温度	°C		50~110	50~110	50~110	<40	>140	90~115
成形收缩	毫米/毫米					0.001	0.018	
比 重	—	1.302~ 1.306	1.32~1.35	1.32~ 1.35	1.35~ 1.38	1.34	1.37~ 1.38	1.14
张力下的屈服强度	公斤/厘米 ²	590	670	710	790	570	730	520
张力下的扯断伸长率	%	>200	>50	>30	>17	250	300	
张力下的弹性模数	公斤/厘米 ²						3.1×10 ⁴	2.1×10 ⁴
弯曲强度	公斤/厘米 ²	800	975	1,050	1,070	870	1,170	770
弯曲弹性模数	公斤/厘米 ²	2.05×10 ⁴	2.4×10 ⁴	2.55×10 ⁴	2.75×10 ⁴	2.4×10 ⁴	2.85×10 ⁴	2.03×10 ⁴
压缩强度	公斤/厘米 ²						1,300	
压缩弹性模数	公斤/厘米 ²							27
悬臂梁式缺口冲击强度	公斤·厘米/厘米, 缺口	7~10	5~7	3~5	2~3	5	4	
张力下的冲击强度	公斤·厘米/厘米 ²						1.5	
洛氏硬度	—					M 57	M 106	R 115
锥形磨损	CS-17, 1,000 克 毫克/1,000 R					1	3	
摩擦系数	—	0.14	0.14	0.14	0.12	0.19	0.19	
热变形温度 (4.64 公斤/厘米 ²)	°C						115	
热变形温度 (13.56 公斤/厘米 ²)	°C					70	85	143
马登斯热变形温度	°C	56.0	60.5	61.0	62.5			
线膨胀系数	1/°C	16×10 ⁻⁵	5~12 ×10 ⁻⁵	5~12 ×10 ⁻⁵	5~12 ×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁵	6×10 ⁻⁵	
吸水率 (23°C 平衡)	%					0.7	0.6	
比 电 阻	欧姆·厘米	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴		>3×10 ¹⁶	
击穿强度	千伏/毫米	>35	>35	>35	>35		16.0	
介电系数 10 ³ 周/秒	—	3.0	3.0	3.0	3.1			
介电系数 10 ⁶ 周/秒	—						3.4	

工程塑料的一般性能比较

聚苯撑 硫 醚	聚 苯 醚		聚 砜	尼 龙 6	尼 龙 66	尼 龙 12	透明尼龙	聚 甲 醛		聚碳酸酯
RYTON AP-140	PPO C-1001	NORYL	BAKE- LITE P1700	AMILAN CM1011	AMILAN CM3001	VESTA- MID 1202	TROGA- MID T	DELIRIN 500	CELCON N90-01	PANLITE K1300
	290~340 120~150	255~280 80~105	340~400 100~160	240~295 25~100	260~340 25~100			195~205 0.020~ 0.25	180~220 65~130	250~280 ~100 0.005~ 0.007
0.0012	0.007	0.005~ 0.007	0.008	0.008~ 0.022	0.015~ 0.040				0.020	
1.33	1.06	1.06	1.24	1.13~ 1.15	1.14~ 1.15	1.01	1.12	1.425	1.41	1.20
560~700	770	670	720	785	830	530	850	700	620	645
2~4	50~100	20	100	200	60	280	70	15	60	90
1.9×10^4	2.7×10^4	2.5×10^4	2.5×10^4			1.8×10^4	2.9×10^4	2.87×10^4	2.8×10^4	2.45×10^4
2,670	1,050	950	1,120				1,250	990	910	960
2.8×10^4	2.6×10^4	2.5×10^4	2.7×10^4	2.86×10^4	3.3×10^4			2.9×10^4	2.6×10^4	2.38×10^4
1,060	910	1,150	980	840	910			1,260	1,120	730
0.54×10^4		2.6×10^4	2.6×10^4						3.15×10^4	2.41×10^4
2.9	1.38	9.5	6.5	20	10	7.5	10~15	7.6	6.5	12~16
	7.5~9.6	2.6	5.4						1.5	
R124	M78~ R120	M78~ R120	M69~ R120	R114	R118			M94~ R120	M80	M63
150	17	20	20		20		25	20	14	
	0.18~ 0.23	0.35~ 0.45	0.40	0.22	0.22			0.18~ 0.27	0.15	
			181				140	170	158	
102	190	130	174	55~58	58~61		130	124	110	133~142
3×10^{-5}	5.2×10^{-5}	6×10^{-5}	5.6×10^{-5}	8×10^{-5}	10×10^{-5}	10.2×10^{-5}	6×10^{-5}	8.1×10^{-5}	8.5×10^{-5}	7×10^{-5}
0.008	0.10	0.14	0.62	10.7	8.0	1.4	1.4	0.9	0.8	
2.5×10^{16}	1×10^7	1×10^{17}	5×10^{16}	47×10^{14}	4.5×10^{13}	2×10^{15}	$>5 \times 10^{14}$	6×10^{14}	1×10^{14}	2.1×10^{16}
21.5	18~20	22	17	31.0	15.4	33 3.6 (800周/秒)	25.0	18.6	20.0	16.0
3.26	2.58	2.64	3.14	3.4	3.3		3.1	3.7	3.8	3.0

Resin M-33A 可以 40% 的组份填充玻璃、云母、石墨等。它可以在 230~250°C, 100 公斤/厘米²的一般成型条件下压制成型或连续成型。在 250°C 可连续使用。

Resin M-33B 作为 40~50% 溶液(溶剂为 N-甲基吡咯烷酮)使用, 溶液的适用期为一星期。

(二) Quantad 159 树脂

Quantum 公司出售一种聚酰胺系 Quantad 159, 以溶液状销售。它可用于玻璃纤维增强成型品, 浸积层压板, 耐蚀、耐磨耗性涂层以及电线绝缘等。

(三) Meldin 树脂

Dixon 公司出售的 PI-30X 和 PI-15Y 是由芳香族四羧酸无水物和芳香族二胺合成的聚亚胺。已用这种材料加工成薄板、管子等成型品。

这两种材料能耐高温强碱或氧化性药品以外的许多化学药品。它们在 260°C 的刚性, 约为常温下 Teflon 的 7 倍, 260°C 下为 Teflon 的 30~60 倍。Meldin PI 的使用温度可达 480°C。PI-30X 的耐热性是 370°C, 比 PI 差, 但摩擦系数低, 富于可挠性。PI-15Y 的刚性最高。

(四) Dow Corning 800 树脂

Dow Corning 公司发展的 Dow Corning 800 是一种能使用至 425°C 的耐热性硅涂层材料。它的耐磨耗性好。可用于直接接触火的锅类防止粘接涂层。

四、特殊树脂

(一) 感光聚合物

近一、二年之间, 在感光聚合物方面, 有相当数量的新产品相继出现, 并逐渐在各种用途方面进入实用阶段。

1. 照像树脂

1968 年, Eastman Kodak 公司发表了有代表性的桂皮酸乙烯(KPR)、环化橡胶-迭氮化物(KMER, KTFR)、苯乙烯基吡啶衍生物等。之后, 杜邦公司又发表了新的 Riston 照像树脂。

过去的照像树脂是以溶液供应的, 用户自己进行涂层, 干燥后形成涂膜而使用。Riston 是胶卷状的固体, 层制后(加热压延)使用的新型产品。它是一种含有染料的感光性聚合物, 有关组成还不明确。主要用以制造印刷电路的基板。

2. 感光聚合物印刷版(凸版)

日本旭化学工业公司发展了一种 APR 液状感光性聚合物。这种 APR 可能是一种含有聚合引发剂的脂肪族不饱和聚酯。因用于印刷版是液状体, 所以在制版方面, 需要研究一种与以往的感光性聚合物印刷版有所不同的新的程序和装置。

此外, WR Grace 公司还发展了一种报纸轮转印刷用的版材“Letterflex”。底板用的是聚酯薄膜(5密耳), 感光层的厚度为 20 密耳, 有关感光层的组成没有报道。

3. 感光聚合物印刷版(平版)

杜邦公司发展的 Lydel 树脂, 是一种感光聚合物。此外, Polychrome 公司还出售一种 Photomer 感光聚合物平版。

以往胶版印刷的平版,是在金属版表面使用感光材料,在有印刷油墨部分(画线部分)会形成极薄的亲油层,然后在露出的金属表面(非画线部分)再作亲水性处理。由于画线部分与非画线部分不在同一平面上,因而在印刷时会出现画线部分磨损的现象。最近,Union Carbide 公司发表的平版材料,是一种具有因光的作用,使亲水性的感光层表面的亲水性变弱,而改变成有亲油性性能的一种产品。曝光后,仅作非感光部分的减感处理,即可上印刷机使用。感光层是以高分子量的聚氧化乙烯和酚-甲醛初期缩合物为主要成分的混合物。此种版材不使用网线就能与珂罗版一样进行连续调印刷。

4. 复写及其他画像材料

这里主要介绍印刷以外的用于画像成形的材料,即所谓非银盐感光材料,应用感光聚合物的新产品和新工艺。

Hughes 公司发表了应用丙烯酸钡的光聚合画像成形法。将聚丙烯酸钡以粒子状析出,其大小能在胶体粒子大小的范围,使光散射而取得可视像。光聚合引发剂是使用硫二苯胺系染料和亚硫酸盐的配合物。前者由于可视光线作用改变为氧化性物质,因而使后者氧化产生游离基。这种工艺的特点之一是,在感光层内加有作为定影剂的硝基苯醋酸,由可视光线曝光形成画像之后,照射紫外线时,由于增感剂染料的作用,对光变成不活性的 Levco (无色)型而定影。感度为 ASA 0.01~0.1。

(二)导电性、半导性、光传导性聚合物

以往市售的导电性塑料或涂料,都在聚合物中配有金属粉末等导电物质。最近,日本小池橡胶公司发展了一种不用金属粉末等导电性物质,而用化学方法导电的导电性橡胶。它是具有 10 欧姆·厘米的高导电性产品。用它制作的积雪地区用的屋顶暖气发热体已有出售。

有机半导体用于莱塞振荡时,通过改变化学结构可任意选择波段。与无机半导体相比,有机半导体易于加工。由于有机半导体的耐酸性强,因此,它象硅和锗一样不容易老化。使用聚合物制品时,往往会产生静电,有机半导体可作为静电防止剂使用。

美国加利福尼亚喷气推进研究所发展的 TCNQ (7, 7, 8, 8-四氰基奎诺二甲烷)锂盐和脂肪族聚 4 级铵盐(由四甲基- α , ω -二氨基烷和 α , ω -二卤烷合成)的电荷移动络体,虽比美国通用电气公司发表的由聚乙烯吡啶酮和 TCNQ 组成的络体要差些,但取得了具有 $10^2 \sim 10$ 欧姆·厘米左右的导电性组成物。

日本松下电器产业公司发表了用聚乙烯 9-氮杂芴做为导电性材料的产品。此种材料与过去的有机半导体相比,富有感度、透明性和柔软性能,可应用于电子传真复写,电子计算机输出的高速印字,电子照像机等。

Kalle 公司用有机光传导性物质制造了一种叫做 Elfasol 的电子传真平版印刷版材。它的感光层,是由具有光传导性的噁重氮盐(Oxadiazol)与碱溶性的聚合物矩阵(例如苯乙烯和无水马来酸的共聚物等)键合而成的。

多烯烃结构的聚合物,还处于研究阶段。京都大学研究的以聚臭氧化乙烯为原料的聚合物,受到 300~900 m μ 波长的光,可发生几十毫伏的光电势。

(三)无机聚合物

在这一年中没有发表新的以主链结构为基础的高分子材料。但对去年介绍的产品有所改进。

1. 磷氮基系弹性体

Horizons 公司将氯化磷氮基聚合物 $[-\text{PNCl}_2]_n$ 的氯原子改变为全氟烷基, 解决了磷氮基系弹性体的耐水解性能。此种聚合物对热稳定, 约于 300°C 开始分解, 直接接触火焰时, 软化挥发, 但不燃烧。它的耐药品性好, 仅溶解于三氯代三氟乙烷, 不受热水、无机酸、碱以及一般的有机溶剂的影响。它的玻璃化温度为 -77°C 。目前有可能用于使用亚硝基橡胶的低温和腐蚀性的环境。

2. 硅酮树脂

去年介绍的 Olin 化学公司发展的 Dexil, 有 7 种品种, 目前都为军用。

摘译自《Plastics Age》1969 年第 10 期, 第 77~84 页

抗火焰 (FR) Noryl

通用电气公司发展了一种接近改性 PPO 的“Noryl”SE-100 型抗火焰性树脂。它可用于轻便设备、机壳、粉末工具、航空及自动化方面。它的热挠曲温度在 264 磅时是 212°F , 比 FR NorylSE-1 略差, 但仍高于 FR ABS-PVC 混合物 (抗火焰 ABS-PVC 混合物)。SE-100 在 UL 炉试验中的收缩率非常低。

这种新材料为半自熄性, 无液滴, 它的抗张强度接近 7800 磅, 在 150°F (5500 磅) 比其他材料高。挠曲蠕变非常低, 在 1000 磅 100 小时之后仅减低 0.5%。它还具有高挠曲性, 良好的机械强度及抗蠕变, 可用于厚截面的设计。

SE-100 流过清模机器及挤压机时料温为 100°F , 低于其他耐高温 Noryl。塑模温度为 $160\sim 170^\circ\text{F}$ 。

这种材料能在普通压头或螺旋设备上模制, 又能在普通设备上挤压。

各种抗火焰材料的性能比较

	Noryl SE-100	抗火焰 ABS	抗火焰 ABS/PVC	抗火焰 聚丙烯	Noryl SE-1
悬臂式冲击 (呎-磅/时, 缺口)	1.7	2.1	4.7	0.4	1.8
抗张强度 (磅/时 ²)					
73°F	7800	5200	6000	3600	9600
150°F	5500	3500	4500	2300	7500
抗张伸长 (%)	25	15	27	45	30~50
挠曲强度 (磅/时 ²)					
73°F	12,800	7600	11,500	4750	13,500
150°F	7500	4400	5000	2700	10,000
挠曲模数 (磅/时 ²)					
73°F	400,000	305,000	330,000	290,000	360,000
150°F	333,000	210,000	212,000	115,000	340,000
热挠曲温度 ($^\circ\text{F}$, 264 磅)	212*	179	199	153	265*
吸水性 (% , 24 小时, 73°F)	0.03	0.2	0.10	0.03	0.07
火焰性 (UL 报告 94)	SE-1	SE-1	SE-1	SE-1	SE-1
耐疲劳性 (磅/时 ²)	1850	1650	2000	1800	2500
蠕变 (% , 挠曲蠕变在 150°F , 1000 磅, 100 小时)	0.5	5.0	1.2	1.0	0.35

* 未退火

摘译自《Plastics Technology》1968 年, 第 8 期, 第 13 页