

国外塑料发展概况与趋势

上海科学技术情报研究所

毛主席语录

提高警惕，保卫祖国。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。



前 言

伟大的无产阶级文化大革命，空前地激发了人民群众的社会主义积极性，推动着我国社会主义建设迅猛发展。在毛主席的无产阶级革命路线指引下，随着斗、批、改群众运动的深入开展，一个气势磅礴的社会主义工业生产新高潮正在兴起。

我国塑料工业战线上的广大工人群众、革命干部和革命技术人员，紧跟毛主席的伟大战略部署，坚决落实毛主席的“提高警惕，保卫祖国”、“备战、备荒、为人民”的伟大战略思想，全面贯彻执行毛主席提出的“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”的总路线和“独立自主、自力更生”、“艰苦奋斗”的伟大方针，热烈响应毛主席关于“抓革命，促生产”的伟大号召，正在掀起一个加速发展我国塑料工业，赶超世界先进水平的群众运动，为进一步巩固社会主义经济基础，巩固无产阶级专政，促进战备工作，而作出更大贡献。

为配合社会主义工业生产新高潮和战备工作的需要，我们同上海化工系统有关单位一道，遵照伟大领袖毛主席“知彼知己，百战不殆”和“洋为中用”的教导，对国外塑料工业的水平和动向作了一次调查，并将有关资料加以编译，供有关单位的革命职工、革命干部和革命技术人员参考。

伟大领袖毛主席教导我们：“一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。”本辑所收集的资料，都是资、修国家报导的，不少内容是虚夸的，因此，我们要用毛泽东思想进行分析批判，去其糟粕，吸取其有用部分，并根据我国的实际情况加以改造。

毛主席教导我们：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”我们一定要遵照毛主席的教导，坚决贯彻“独立自主、自力更生”的伟大方针，彻底埋葬爬行主义，打倒洋奴哲学，沿着毛主席指引的中国自己工业发展道路大踏步前进，为狠狠打击帝、修、反，为支援世界革命而奋斗！

编 者

1971年2月

目 录

I. 国外塑料发展概况与趋势

一、国外塑料产品和产量·····	1
二、国外塑料发展趋势·····	3
三、塑料未来的需要量·····	4

II. 国外主要品种介绍

一、芳、杂环耐高温聚合物 ·····	6
二、无机聚合物·····	24
三、聚苯醚酯·····	27
四、乙烯基类塑料·····	43
五、聚酰胺·····	60
六、环氧树脂·····	66
七、增强塑料·····	70
八、特殊性能塑料·····	88

I. 国外塑料发展概况与趋势

一、国外塑料产品和产量

塑料具有比金属轻,机械性能优良,易于加工成型等特点,因而已被广泛应用。它不但已应用于一般汽车、电气和机械仪表等工业,而且随着尖端科学技术的发展,也已应用于宇宙航行、火箭、导弹和电子工业等方面。即使是通常的聚苯乙烯也可用于凝固汽油弹的主要成分。

塑料的原料目前正从煤和电石转向石油和天然气。从石油化学出发生产的聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯已占整个塑料产量的55%。美国的主要化工产品,几乎全部来自石油化学。西欧和日本也在大量进口石油产品来生产塑料和其他化工产品。

石油是塑料的主要原料,随着石油工业的飞速发展,塑料工业也有了很大发展。世界塑料的产量在1969年估计为2744万吨。世界塑料的生产增长率,每年平均增长10~15%(其中日本平均每年增长25%以上,英、法、意、苏等国为10%左右)。

资、修国家塑料历年产量表^[1,2]

单位: 万吨

	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
美	88.5	103.9	105.3	141.5	152.7	164.5	174.2	231.5	282.7
日	3.6	5.2	7.4	10.1	15.1	23.4	24.5	39.7	55.4
西 德	16.6	21.5	39.5	42.1	50.5	58.9	64.5	79.5	98.1
意	—	4.0	7.0	7.4	9.3	15.6	19.8	22.7	32.9
英	11.6	13.1	27.3	32.4	33.5	36.4	39.3	47.4	55.9
法	4.3	4.6	6.5	9.6	12.9	15.6	22.0	26.1	31.7
苏	—	—	—	—	—	21.0	23.7	27.3	33.2
其 他	—	—	—	—	—	84.6	72.0	85.7	47.1
合 计	—	—	—	—	—	420.0	440.0	500.0	640.0

	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969
美	308.6	364.5	403.2	457.2	512.3	611.3	642.6	726.0	833.9
日	69.0	82.3	106.2	137.7	160.1	199.4	267.5	340.5	419.5
西 德	107.2	124.8	142.6	174.5	192.1	229.2	263.5	325.0	394.0*
意	45.1	52.6	62.5	73.2	84.4	106.0	122.6	141.4	162.0*
英	56.8	65.6	74.6	87.8	94.3	100.1	110.0	124.4	134.6
法	39.2	44.0	50.8	61.1	67.7	75.9	88.0	100.8	127.0*
苏	35.8	46.5	58.9	72.0	82.1	97.0	111.2	131.2	165.0*
其 他	108.3	69.7	142.8	184.8	217.0	261.1	328.7	363.3	508.0*
合 计	770.0	850.0	1041.6	1248.3	1410.0	1680.0	1934.0	2252.6	2744.0*

* 为估计数字。

资、修国家塑料主要品种历年产量表^[3]

单位: 万吨

国 别	年 份	品 名	酚 醛	氨基塑料	聚氯乙烯	聚 乙 烯	聚 丙 烯	聚苯乙烯	其 他	合 计
美	1966		47.1	32.32	97.36	160.11	24.91	107.3	142.22	611.32
	1967		45.0	28.89	99.0	175.5	29.03	111.6	153.58	642.6
	1968		48.5	31.0	112.5	197.0	36.5	126.0	174.5	726.0
日	1966		9.83	35.01	48.54	55.64	9.97	20.02	20.39	199.4
	1967		12.54	41.36	69.80	74.78	17.02	27.80	24.2	267.5
	1968		15.33	50.1	94.1	85.66	29.08	38.3	27.85	340.5
西 德	1966		12.6	33.2	41.0	34.2	2.0	30.0	76.20	229.2
	1967		14.5	38.2	53.04	45.4	3.04	31.0	78.32	263.5
	1968		—	—	58.0	59.5	3.0	25.8	—	324.4
意	1966		5.8	9.60	37.0	21.2	3.5	10.6	18.3	106.0
	1967		6.55	12.10	42.8	29.7	3.9	12.2	13.55	122.6
	1968		7	14.2	46.5	32.0	7.0	14.4	20.3	141.4
英	1966		6.56	11.91	20.0	25.59	2.6	11.94	21.5	100.1
	1967		6.6	11.95	22.4	28.20	4.8	12.70	23.35	110.0
	1968		6.85	12.5	26.1	29.5	6.3	12.90	30.25	124.4
法	1966		44	5.9	23.5	12.8	0.6	8.8	19.9	75.9
	1967		5.1	6.86	25.2	15.7	0.7	9.8	24.64	88.0
	1968		5.23	7.33	28.07	20.13	20.13	9.83	30.14	100.8
苏	1966		15.9	19.1	22.0	13.0	13.0	5.0	22.0	97.0

几个资本主义国家生产的主要树脂所占比率表^[4]

单位: %

树脂名称	国 别	美	日	西 德	意	英	法	六国合计
聚氯乙烯		31.7	22.3	17.0	13.7	7.2	8.1	100
聚 乙 烯		47.5	20.3	12.3	8.0	7.6	4.3	100
聚 丙 烯		49.6	29.1	5.2	6.7	8.2	1.2	100
聚苯乙烯		54.4	13.6	15.1	5.9	6.2	4.8	100
酚 醛		49.8	13.9	16.1	7.3	7.3	5.6	100
氨 基		20.7	29.7	27.4	8.7	4.9	4.9	100

资、修国家历年按人口计算耗用塑料数量表^[1,3]

	1955	1956	1957	1959	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
美	8.7	8.5	8.5	12.2	16.3	20.5	22.1	24.4	28.9	28.4	31.9
日	1.2	3.0	3.0	4.4	8.2	10.3	13.2	14.0	16.8	23.1	28.3
西 德	8.5	8.8	8.8	13.2	17.0	21.3	26.1	29.3	30.6	32.0	41.6
意	1.6	1.6	1.6	4.6	8.8	9.2	9.7	10.8	14.6	18.6	20.8
英	6.3	4.9	4.9	8.5	12.0	12.6	14.7	14.9	15.5	17.5	20.5
法	2.2	3.6		6.3	8.6	11.0	13.1	14.2	16.7	19.2	21.7
苏	—	—	—	—	2.1	2.6	3.2	3.3	4.3	4.6	—

二、国外塑料发展趋势

1. 品种的展望

据报导^[5], 今后发展的塑料将是:

(1) 常用塑料

① 热塑性塑料——低密度聚乙烯, 高密度聚乙烯, 聚丙烯, 聚苯乙烯, 聚氯乙烯。

② 热固性塑料——酚醛树脂, 聚酯树脂。

以上塑料预计 1980 年将占塑料的总量(指销售)的 75%。

(2) 工程塑料

聚碳酸酯, 聚苯醚(PPO), ABS, 尼龙, 聚甲醛, 离子型聚合物, 聚砒, 聚对二甲苯, 酚氧树脂, 聚 4-甲基戊烯-1(TPX), 乙酰己酰内酯, 聚苯并咪唑, 聚酰亚胺。

(3) 预计 1980 年美国工程塑料的销售量将达 4.5~9 万吨, 其中以尼龙为最显著, 其次是聚甲醛, 聚碳酸酯。更新一些的是可熔性聚酰亚胺, 聚合物 360 (Polymer 360) 和超耐热树脂聚芳醚砒(Arylon T 3198)等^[6]。

又有推测^[7], 高性能的工程塑料(包括聚碳酸酯, 聚砒, 聚苯醚和聚酰亚胺)到 2000 年, 产量将达 45 万吨。预料将会有十几个新型的高性能工程塑料出现。

2. 产品性能的要求和改进的展望

(1) 耐热新品种的展望

据报导^[8], 目前已出现的耐高温材料, 大致可归纳下述三类:

① 常用耐热性聚合物: 耐热到 200°C, 具有氢键和环结构的并合结构, 或部分是具有梯型结构物(如聚酰亚胺, 聚苯并咪唑等)。

② 耐 200~400°C 的材料: 具有芳族部分的梯型结构, 其中于结构上没有氢, 而是用其他原子代替。

③ 耐大于 400°C 的材料: 具有三重键以上的梯形结构, 也就是平面扩展的大梯型结构。

据报导^[7], 耐热性塑料今后主要是选择单体和聚合物分子量的设计方面, 如设计一种具有高的分子量, 均匀分子大小, 链的刚性, 具有强吸引力的基团(这些基团是有规则地分布着, 并且链是定向排列)的聚合物。

(2) 改性方面

所谓改性, 也就是通过混炼, 接枝, 共聚, 分子再排列, 用增强材料增强, 交联, 分解, 发泡, 电镀, 高分子反应, 以及添加一些改性剂等等。新的热塑性材料的发展重点是在用纤维增强, 共聚或化学改性方面^[9]。过去在这一方面做了一些工作, 并取得了成效, 如已有报导的改性聚苯醚(Noryl), 增强“涤纶”树脂, 梯型聚合物吡隆, 氯化聚乙烯, 交联聚乙烯, 定向聚苯乙烯, 半导体聚丙烯腈, 透明 ABS 和透明尼龙等等。又如加入小量羧基封端的液态丁腈橡胶, 可使环氧的耐冲击性提高 100 倍。

另一种报导认为,今后原料工业上将不是以开发新树脂为主要工作,而是在现有大量品种中加以改性^[6]。

3. 工艺改革方面

(1) 据报导,1968年秋,美国杜邦公司已建立一座尼龙6连续聚合工厂^[10]。

(2) Solray公司采用活性聚合催化剂,用于烯烃类聚合。这种聚合催化剂的特点是:用量少,聚合后,可不去除,减少了后处理工序。据类似专利报导,可用二烷基卤化铝,低级脂肪酸的铬或钒盐的卤化物及酞的三元催化剂。又有报导,每一克迁移金属化合物可生成聚乙烯3~35公斤。

(3) Phillips公司采用“无溶剂”低压法生产聚烯烃,并采用本体连续聚合法生产聚氯乙烯。日本采用辐射聚合法生产聚甲醛。

(4) 对各种热塑性塑料加以交联,但仍使具有可逆性^[7]。

(5) 控制聚合物的形态来改进聚合物的性能,如制成“合金”或增强聚合物,在今后10年会越来越多。

(6) 塑料用的增强材料,有可能用低价的矿物填料,经特殊处理后将代替玻璃纤维。

(7) 大多数新型材料采用老的原料。而新型的各种分子重排和新材料的各种配合,将会出现一系列的新产品^[7]。

(8) 现正在研究合成生物高分子物,目前虽未达到天然酵素那样,但预计为期不远了^[10]。

(9) 聚合速度向快速方向发展,如提高单体纯度,反应活性,强力的引发剂。此外,正在研究快速工艺,如将单体、填料、颜料、抗静电剂、抗燃剂等的混合液进行直接聚合纺丝,可不用溶剂或纺丝浴,以每分钟4000~5000码速度纺丝。

(10) 为了按用途要求来改变树脂的性质,可以设想利用电子计算机,将最终产品的要求性质数字,一一投入计算机内,通过计算机指示出最适合的配方,从而可以混合配制出所需的树脂等等。

4. 加工方面

向自动化、大型化和快速化发展。今后将是将新型树脂直接顺利地转变成最终产品。如辐射聚合,直接从单体变为预聚体及塑料制品等。

5. 综合利用

国外正在研究塑料的废品及加工边角料的回收利用。目前,聚四氟乙烯料的回收利用问题已有报导。

三、塑料未来的需要量

从下表可看出,到1980年时合成高分子材料的体积可与金属相近。到1985年将大大地超过金属。

2000 年世界各种材料产量预计表^[11]

		1970 年		1980 年		1985 年		1990 年		2000 年	
		37		46		50		56		70	
		万 吨	万 米 ³	万 吨	万 米 ³	万 吨	万 米 ³	万 吨	万 米 ³	万 吨	万 米 ³
金 属	钢 铁	56,000	7,160	90,000	11,500	113,000	14,500	140,000	17,960	225,000	28,700
	铝	1,130	419	3,200	1,185	5,500	2,000	9,000	3,350	25,000	9,270
	铜	620	69.3	920	102.7	1,000	110	1,350	150.8	2,000	223.5
	锌	500	70.3	720	102	870	125	1,040	146.2	1,500	210.5
	合 计	58,250	7,718.6	94,840	12,889.7	120,370	16,735	151,390	21,527	253,500	38,404
合成高分子材料	塑 料	2,700	2,345	10,500	9,140	24,000	20,500	42,000	36,550	170,000	148,000
	合成橡胶	550	580	1,150	1,202	1,600	1,700	2,300	24,000	4,400	4,600
	化学纤维	715	600	1,300	1,100	1,700	1,420	2,450	1,950	4,000	3,800
	合 计	3,965	3,525	12,950	11,440	27,300	23,620	46,750	40,900	179,000	156,600
天然高分子材料	橡 胶	250	260	260	270	270	290	280	300	300	320
	纤 维	2,150	1,800	2,025	2,500	3,500	2900	4,150	3,450	6,000	5,000
	合 计	2,400	2,060	3,285	2,770	3,770	3,190	4,430	3,750	6,300	5,320
	总 计	64,615	13,303	111,075	27,100	151,440	43,545	202,570	66,177	438,800	200,124

II. 国外主要品种介绍

一、芳、杂环耐高温聚合物

随着尖端科学技术的发展,对塑料的耐热性提出更高的要求。在这方面,芳、杂环聚合物获得了显著的成绩。近年来,研究报导的品种很多,其中比较突出的是,称为高温下万能塑料的聚酰亚胺。此外,还有聚苯并咪唑,聚苯并噻唑,聚喹唑酮,聚苯,聚对二甲苯及 Xylok 等,已有商品试用。这类聚合物进一步提高耐高温问题的办法是,发展梯形聚合物。近来国外的研究集中于原有聚合物的改性,降低成本,改善加工性能,以便获得广泛应用。各种改性聚酰亚胺的发展就是一例。

1. 聚酰亚胺(PI)

聚酰亚胺可作为塑料、涂料、薄膜、粘合剂、层压板、纤维及泡沫塑料等。它在高低温下具有突出的机械性能、电绝缘性、耐磨蚀性、耐辐射性,以及在高真空下难挥发性等。它已在宇宙、火箭、电器、电子、原子能和其他工业上获得应用。近年来各国都给予大力发展。据统计,1965年美国生产聚亚胺 113 吨,估计至 1972 年为 4500 吨,1974 年将达 11,300 吨。它可采用不同二元酐与二元胺合成。有关的品种很多。据报导^[12],PI 中最耐热、最突出的是均苯四甲酸酐与 4,4'-二氨基二苯醚所制得的 PI(如杜邦公司的 Vespel)。另外,改性聚酰亚胺由于改进了加工性及使用性,亦获得工业规模生产及广泛应用。A.C. 公司的 XPI-MB 及苏联的 ДФО,可按热塑性加工方法成型,称为可熔性聚酰亚胺。

PI 的品种及各公司的产品牌号很多,现以杜邦公司及苏联为例加以说明:^[13, 14]

品 种	杜 邦 公 司	苏 联
固 体 物	聚合物 (Vespel), 加工品 (SP)	ДФО
薄 膜	<Kopton> H, HF 及 F 型	ИМ
清 漆	<Pyre ML>	ИАР-1
层压板粘合剂	PI-2501 3301	СП-1
玻璃增强塑料	AF-R-2009	СТИ-1

Vespel 的基本品种有:

	常温下弯曲弹性率 (公斤/厘米 ²)	膨胀系数 (10 ⁶ 厘米/厘米·°C)	动摩擦系数	应 用
SP-1 基本型	31,640	47~70	0.15~0.26	耐热零件
SP-21 15% 石墨	39,700	40~80	0.11~0.20	无润滑剂密封轴承
SP-3 15% MoS ₂	40,000	—	0.15~0.21	真空密封轴承
SP-42 青铜	—	—	—	无润滑超低温轴承
SP/F	—	—	0.4~0.6	重负荷制动, 离合器
SP/F ₂	—	—	0.5~0.6	同上
SP-玻璃纤维	70,300	15~18	—	低膨胀精密零件

现按品种分述如下:

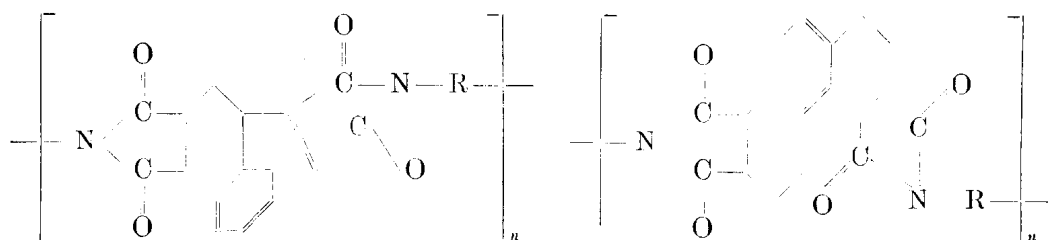
(1) 均苯四甲酸系聚酰亚胺, 即杜邦公司的 Vespel, 即一般聚酰亚胺, 本文不作介绍。

(2) XPI 聚酰亚胺^[10, 15, 17]

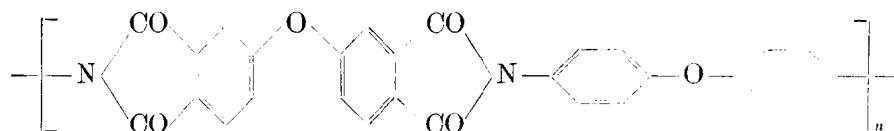
American Cyanamide 公司开发的可熔性聚酰亚胺。目前已达试用阶段。最初的 XPI-182 是压缩成型、涂装和层压用的品种, 以后发展成为适用于注射成型的品种 XPI-MB。

其耐热性较 Vespel 略差, 热变形温度为 500°F。但在 232°C 下仍可连续用一年; 245°C 6 个月; 265°C 三个月。其电性能与一般 PI 类似。耐碱性较一般 PI 好。可供注射、挤压、压缩成型。成型操作性好。

它的化学结构尚不明了, 有下列二种结构的聚酰亚胺在比利时专利上发表过:

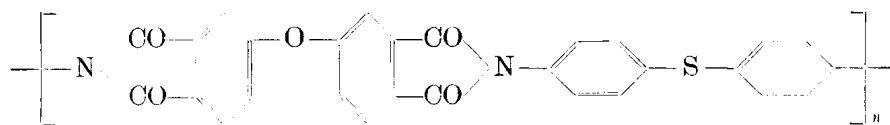


(3) 聚 3, 3', 4, 4' 二苯醚四甲酰亚胺 (ДФО) (ДФС)^[14, 17] ДФО 是苏联发表的牌号, 结构为:



它可于 180~200°C 使用。性能与一般 PI 类似。对氧与空气稳定性很高, 不易受浓酸和碱的影响。可于 370~400°C, 500~2000 公斤/厘米² 压力下压制或注射加工。

ДФС 与 ДФО 比较, 其机械性能略差些, 结构为:

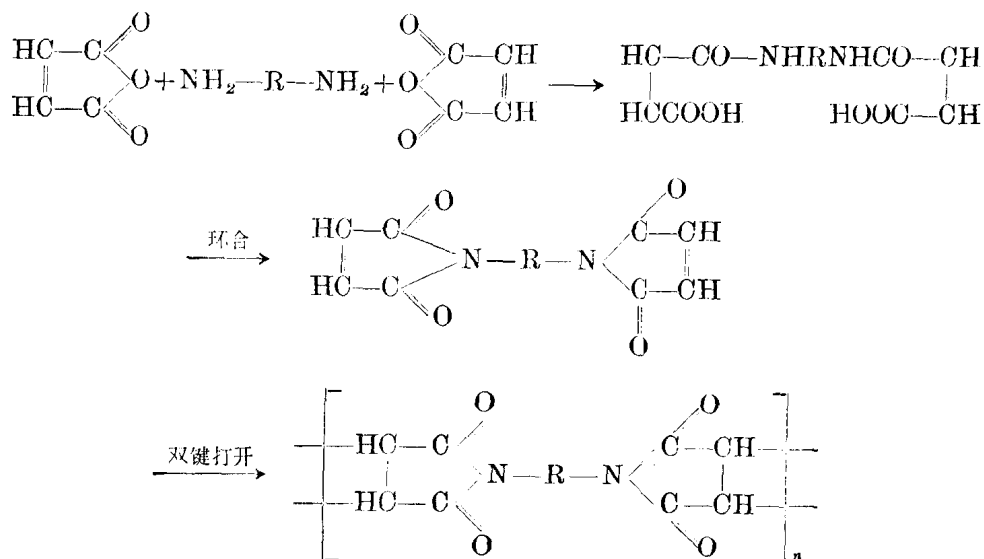


ДФО 与 ДФС 性能比较如下:

	ДФО	ДФС
密度(克/厘米 ³)	1.38	1.37
弹性模数(公斤/厘米 ²)	32,000	30,000
抗拉强度(公斤/厘米 ²)		
-150°C	2500	
20°C	1400	1200
200°C	800	
断裂伸长率(%)		
-150°C	40	
20°C	70	30
200°C	120	
维卡耐热	270°C	260°C
长期使用温度	210~230	210
冲击强度(公斤·米/厘米 ²)	50~80	30~40
在 100°C 下吸水率	0.8	0.7~0.9

(4) 聚双马来酰亚胺 (RHÔNE)

法国 Rhône-Poulenc 公司开发的聚双马来酰亚胺, 命名为“M”型聚合物, 制法为^[18]:



它是交联结构, 其品种如下:^[18, 19]

① M33 树脂: 预计 1970 年市售。它是微细的黄色粉末, 表观粘度 0.5。其中 M33A 为成型用, M33B 为层压板用。还可添加填充剂直至 80% 之多, 制成热固性模压品。据报导^[20], M33 的价格为 50 法郎/公斤。

成型条件为: 100~200 压力, 230~250°C 压缩成型、连续成型、传递模塑, 比“Vespel”加工简单。

纯树脂模压品性能如下:

密度: 1.3 克/厘米³

布氏硬度: 17 公斤/毫米²

弯曲强度: 14 公斤/毫米² (25°C), 8 (200°C), 5 (250°C)

弯曲模量: 380 公斤/毫米² (25°C), 320 (200°C), 280 (250°C)

缺口抗冲: 25 公斤·厘米/厘米²

介电常数: 3.5 (50 赫芝), 3.3 (10 兆赫芝)

体积电阻: 10¹⁴ 欧姆·厘米

tg δ: 3 × 10⁻³ (50 赫芝), 4 × 10⁻³ (10 兆赫芝)

这种树脂在 250°C 下可连续使用 (250°C 4,000 小时弯曲强度下降 50%)。还可加入填料, 制成工业薄板及不锈钢和钛的高效粘合剂。用 M33B 制成的层压板性能如下:^[9, 18, 20, 21] (M33B 溶液使用期为一周)

层压板含胶量: 30%

挠曲强度: 60 (25°C), 37 (200°C), 19 (250°C) 公斤/毫米²

在 250°C 2000 小时后弯曲强度为 46 公斤/毫米² (室温测定)

在 250°C 3000 小时后弯曲强度为 42 公斤/毫米²

300°C 500 小时, 层压板则完全崩溃

电性能:

	吸水前	24 小时吸水后
体积电阻(欧姆·厘米)	1.3×10^{14}	2×10^{12}
介电强度(千伏/毫米)	22	16.5
介电常数	4.7	5.6
$\lg \delta$: (1 兆赫)	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}

② MN3 树脂:

MN3 树脂在 300°C 具有高的热稳定性和化学稳定性, 是 300°C 使用的材料。

成型条件: 压力 400 公斤/厘米² (300°C)

模制品特性: 密度 1.3 克/厘米³

弯曲强度: 12 (25°C), 12 (250°C) 公斤/毫米²

弯曲模量: 400 (25°C), 280 (250°C) 公斤/毫米²

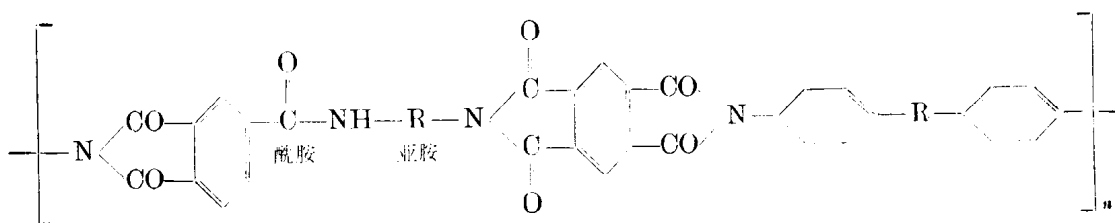
介电常数: 3.3 (500 赫芝, 在 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 1000 小时后数值不变)

体积电阻: 10^{14} 欧姆·厘米

$\lg \delta$: 4×10^{-3} (500 赫芝) 2×10^{-3} (300°C , 1000 小时后)

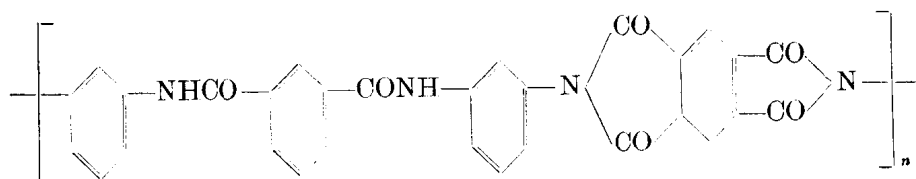
(5) 聚酰胺-亚胺

结构式为:



其合成方法有五种:

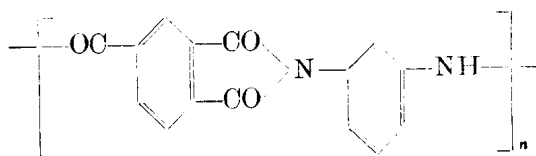
① 芳香族二元胺与芳香族二元酸卤化物反应得酰胺二胺后再与均苯四酐反应:



② 芳香族二元胺与苯均四酐反应后再与芳香族二酸卤化物反应。

③ 均苯四酐和 ω 氨基酸反应得含有芳香族酰胺环的二元酸, 然后再与二元胺反应。

④ 三元酸酐卤化物和芳香族二元胺反应:



⑤ 芳香族二元酸酐肼和均苯四酐进行反应。

各公司的生产情况如下：^[15, 22, 23]

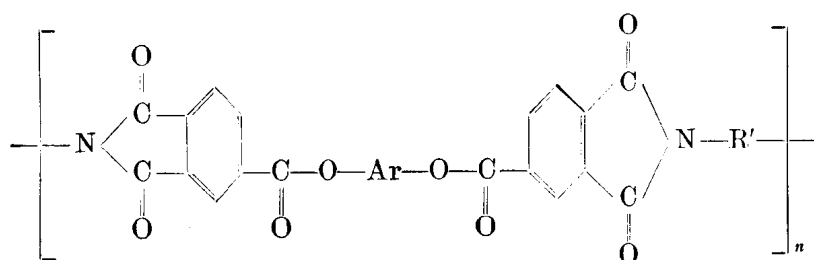
生 产 公 司	产 品	组 份	商 品 化 日 期
Amoco 化学公司	Type-10 (AI-1032) Type-11 (AI-1137) 作绝缘漆、层压塑料及粘合剂	偏苯三酸酐+4, 4'-二胺基二苯 甲烷	1964 年 (450 吨/年)
Westinghouse 公 司	可用作层压塑料 绝缘漆 (Amanim) 粘合剂 (AI-133, BI-1)	均苯四甲酸二酐 (苯酐二酐) + 3, 4'-二胺基苯酰替苯胺	1965 年
日立化成	III-400 (漆包线漆)	不详	1966 年

聚酰胺亚胺绝缘漆耐热性较聚酰亚胺差，但耐磨性较好，并克服了聚酰亚胺价格高、保存期短的缺点^[16]。它在常温下可保存 6 个月；50°C 为一个月。30% 溶液粘度为 60 泊 (30°C)。在空气中 240°C 能耐 20,000 小时。于 420~450°C 软化。350°C 开始失重，氮气中 800°C 开始失重^[12]。它具有很好的机械、电气、耐化学性 (耐碱性) 及耐辐射性。

(6) 聚酯酰亚胺

这是 1965 年美国 G. E. 公司开始试制的聚酯-亚胺共聚物。这种材料是采用对苯二酚醋酸酯和偏苯三酸酐反应制得具有二个酯键的二酸酐，然后再与对, 对二胺基二苯醚反应而得^[24]。

第二条路线是偏苯三酸酐与二酰氧基衍生物的芳香二醇和芳香二胺按二步法制得^[12]。结构式为：



其耐热性、介电性、机械性、耐辐射、耐溶剂性能与亚胺相似，耐热较差，但加工性较好。熔化温度为 250~500°C。薄膜硬度大，具有特别显著的耐高温过载性能，采用对苯二胺的薄膜最高可达 1530 公斤/厘米²。在 240°C 750 小时^[12] 及 260~300°C 100 小时后仍保持柔韧性^[25]。据报导^[26]，在 230°C 使用寿命可达 20,000 小时。

与其他亚胺的耐热性比较如下^[25]

聚 合 物	不 同 温 度 下 失 重 (%)				总 失 重 (%)
	280°C	300°C	325°C	350°C	
聚酯酰亚胺	1.38	3.42	7.95	29.0	42.95
聚酰胺亚胺	1.58	6.49	10.92	71.8	96.93
聚芳基酰亚胺	0.07	1.38	2.40	12.0	17.01

主要用作搪瓷清漆 (如用于电机上) 及耐热绝缘薄膜、电缆等。

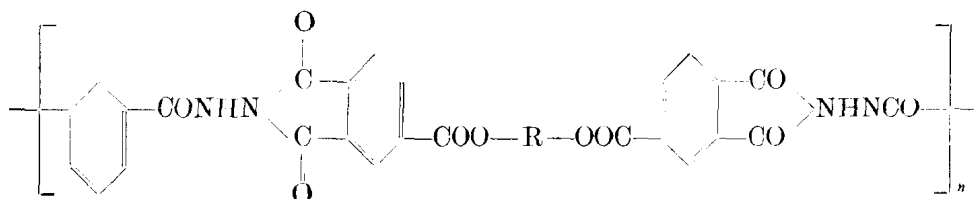
据报导^[27]，采用对苯二甲酸-乙二醇-丙三醇聚酯 (视为二羧酸) 与偏苯三酸酐和芳香二

胺制得的聚酯酰亚胺, 由于在溶液中亚胺基呈闭环状态, 因此很稳定, 使用温度为 180~190 °C, 虽比亚胺低 30~40 °C, 但耐磨性、加工性比亚胺好, 价格又较便宜。

(7) 聚酰胺酯酰亚胺^[12]

由间苯二甲酸酐肼和对苯醌-双-偏苯三酐按二步法可制得聚酰胺酯酰亚胺, 其产物在空气中 350 °C 开始失重, 在氮气中 800 °C 开始失重。

结构式为:

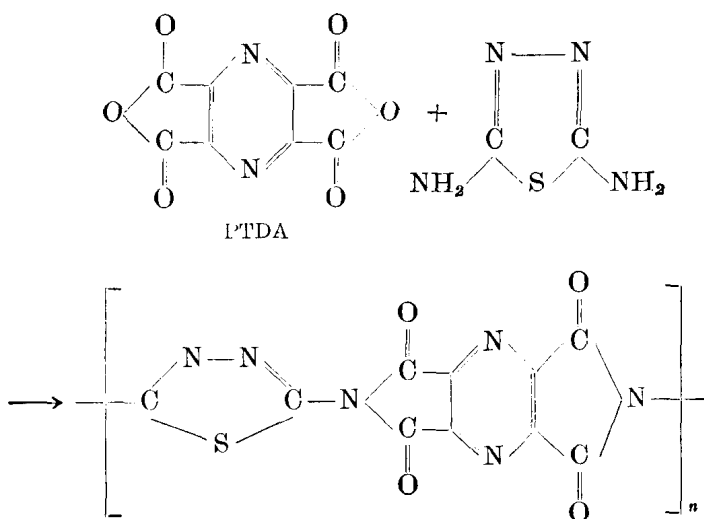


(8) 不含氢的聚酰亚胺(聚吡嗪-噻二唑)

作为耐高温聚合物, 不希望在分子中有原子价小的元素, 特别 C—H 键的存在, 于高温下有极大的活性, 因此, 着手研究不含氢的高温聚合物。

Chemstrand 公司研究了不含氢的聚酰亚胺。^[28, 29]

它是由吡嗪四甲酸二酐与 2,5-二氨基-3,4 噻二唑合成。



该聚合物于 400 °C 空气中保持 25 小时基本上没有变化 (尺寸也没有变化)。而含氢的聚酰亚胺则发生碳化、发泡、脆化、龟裂等。

热失重曲线表明, 不含氢的聚酰亚胺不受热氧化的影响。样品在氮气中的失重曲线与在空气中的失重曲线直至 600 °C 还是重合的。据报导^[29], 已制得了一种具有高强度和高稳定性的新材料。

(9) 其他聚酰亚胺

① AF—R—2009 是美国发展的新型聚酰亚胺, 采用 181S 玻璃纤维增强。加工条件与 Vespel 比较, 压力从 250 降至 100 磅/时², 温度从 600° 降至 500 °F。性能比较如下^[21, 30]:

	在 700°F 老化时间(小时)	弯曲强度(10 ³ 磅/吋 ²)	弯曲模量(10 ⁶ 磅/吋 ²)
Vespel	未老化	54.5	2.90
	0.5	19.7	0.80
	100	34.4	2.70
AF-R-2009	未老化	55.0	3.20
	0.5	21.5	1.00
	100	39.3	2.90

② Dixon 公司^[15]生产的 PI 薄膜有:

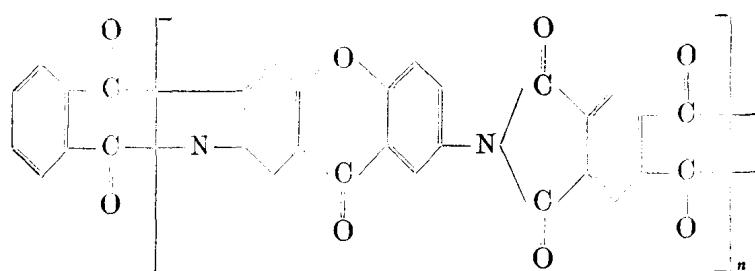
Meldin PI (可使用至 480°C)

PI-30x (耐热 370°C, 可挠性, 磨擦系数低)。

PI-15y (刚性高, 用于绝缘材料和耐低温贮槽)。

③ 由 2,7-二氨基氧(杂)蒽酮和均苯甲酸二酐制得的新型聚亚胺^[31]。

结构为:



在高温下非常稳定, 于 500°C 以上才有较大失重。

④ 苯并恶唑-亚胺共聚物^[88]

这是由美国 Monsanto 公司发展的新品种。它于 500°C 下的强度为室温的 36%。于 300°C 几星期可保持原来强度的 80%。

⑤ 聚酰亚胺与聚芳砜嵌段共聚物^[33]。

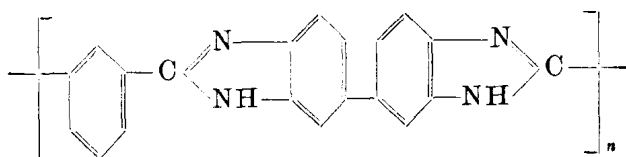
⑥ 据报导^[34], 还有在聚酰亚胺中引入元素有机链(如含硅, 含卤素、含磷)以及引入环氧基团的聚酰亚胺。

2. 聚唑

(1) 聚苯并咪唑(PBI)

PBI 由 Narmco 公司于 1961 年开发, 其牌号为 Imidite 层压品及粘合剂。价格为 4800~6400 日元/公斤^[15]。Celanese Whittacker 公司, 苏联 ИБИ-1 及法国等也都有投产。

热稳定性最大的是完全芳族的聚苯并咪唑^[14, 35], 如 3,3'-二氨基联苯二胺和间苯二甲酸二苯酯制得的, 其结构为:



性能:

① PBI 是由一步法制得的热塑性材料, 能溶于强极性溶剂中, 但于 400°C 一段时间后,

就成为不溶性聚合物。

② 具有优良的热氧化稳定性及机械性能: PBI 在空气中 450°C 开始分解, 同时交联, 于 900°C 下失重 30%。在氮气中耐 600°C , 可于 315°C 110 小时, 371°C 25 小时使用^[23]。

③ 耐化学性优良: 经得住热硫酸溶液或 25% 热的氢氧化钾溶液的作用, 不易水解。

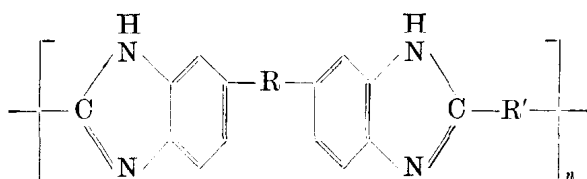
有关 PBI 的报导还有:

① 美国 Whittacker 公司的制品 AF—R—100, 系将树脂与玻璃布采用热熔涂压技术浸渍, 然后热压成型的层压材料。

另一种为 3, 3' 二胺基苯与邻苯二酸二酐酯或间苯二酸二酐酯制成的“AF—A—121”, 可作为不锈钢与钛的粘合剂。在 537°C 下短期能保持优良的抗剪强度。

② 脂肪族聚苯并咪唑^[23]。

结构式为:



空气中耐热 350°C , 氮气中 $450\sim 470^{\circ}\text{C}$ 。

③ 法国投产一种聚苯并咪唑, 是采用间苯二甲酰胺代替间苯二甲酸二苯酯, 避免了受热后挥发物的损耗, 提高了耐热性。

④ 利用双邻苯二胺与均苯四甲酸酐, 邻苯二胺在多邻酸介质中在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下反应 6 小时制得聚邻氨基-邻羧基酰胺, 然后再转化为新型聚苯并咪唑。热重量分析证明, 该聚合物在 500°C (氮气) 和 450°C (空气) 中是稳定的^[36]。

⑤ 在苯并咪唑中引入醚键可以增加其溶解性^[37]。

⑥ 用甲醛处理 PBI, 使结构中叔胺变为季胺而形成三元结构, 这样可使分解温度提高 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ ^[38]。

⑦ 日本和美国研究由二酰胺与四羧酸在二甲基亚砷溶剂中进行低温缩聚获得含有聚酰亚胺和苯并咪唑基的共聚物, 其薄膜断裂强度为 $1200\sim 1750$ 公斤/厘米²。共聚物在 500°C (空气中)、 600°C (真空中) 破坏^[39]。

(2) 聚苯并噻唑(PBT)

Abex 公司首先出售改性 PBT。另外, Whittacker 等公司亦有商品出售。据报导, 它是由二巯基联苯胺和二羧酸酯通过溶液、悬浮界面或熔融缩聚而得^[40]:

