

86-1-2

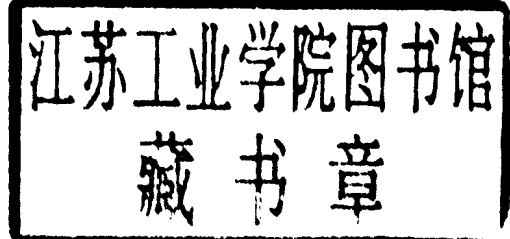
合成树脂及塑料 国外发展水平及趋势



中国石化总公司 合成树脂及塑料情报中心站
北京燕山石化公司研究院

合 成 树 脂 及 塑 料

国外发展水平及趋势



编 辑	中 国 石 油 化 工 总 公 司 合成树脂及塑料科技情报中心站 燕山石油化工有限公司研究院
责任编辑	关肇基 陈乐治
封面设计	关肇基
正文印刷	中国石油化工总公司科技情报所咨询服务部胶印车间
封面印刷	北京安定门花园印刷厂
出版发行	中国石油化工总公司科技情报所咨询服务部

编写说明

为迎接我国合成树脂及塑料工业的大发展,为掌握八十年代国外合成树脂及塑料的生产技术发展水平、科研与开发的基本动向,以促进国内技术发展,经济效益提高,我们将“合成树脂及塑料国外发展水平及趋势”列为重点情报调研课题,交由中国石化总公司合成树脂及塑料情报中心站牵头,组织全国13个单位的21位同志编写了《合成树脂及塑料国外发展水平及趋势》。合成树脂的主要调研品种有:高密度、低密度和线型低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、热塑性聚酯(PET/PBT)、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、酚醛树脂和塑料、氨基塑料、环氧树脂、不饱和聚酯,以及树脂加工概况的总论。每篇调研报告均包括该品种的地位、主要国家生产能力、产量、年增长率、消耗、应用分配、市场动向、价格趋势、该品种主要生产工艺流程、技术经济指标、近年来研究开发的主要动向、开发成功的新品种、该品种的加工方法、加工技术发展概况及趋势。适于生产、科研规划部门的科技人员、高等院校师生及情报人员阅读。

参加该书编写工作的有:

燕山石化公司研究院	关肇基	
燕山石化公司前进化工厂	方加铭	芦业强
齐鲁石化公司乙烯工程指挥部	崔裕正	
齐鲁石化公司研究院	段明春	
燕山石化公司研究院	王德充	
燕山石化公司向阳化工厂	叶安瑜	
上海高桥石化公司化工厂	吴本仁	
扬子石化公司研究所	刘仁清	
金陵石化公司南京塑料厂	许宏华	
燕山石化公司研究院	陈乐怡	
黑龙江省化工研究所	李来居	刘国良
燕山石化公司研究院	张树栋	
上海塑料厂	沈凤书	殷荣忠 汪 洋
上海天山塑料厂	朱 浩	
岳阳石化总厂环氧树脂厂	周墨昀	
常州建材253厂	袁致澎	
燕山石化公司树脂应用研究所	钱德基	

参加这项工作的同志认真搜集、整理材料,为这本资料的完成付出了辛勤的汗水。他们所在单位的领导对此项工作也给予了大力的支持。在此,我们谨致以衷心的感谢。

来稿内容十分丰富,而集子篇幅有限,我们对部份内容作了较大的删改,敬请作者、读者谅解。由于我们水平较低,编辑时间也比较仓促,缺点错误在所难免,欢迎广大读者批评指正。我们希望它对我国合成树脂及塑料事业的发展能起到一定的促进作用。

中国石化总公司情报所情报协调管理处

1986.8

目 录

1. 合成树脂及塑料工业国外发展动向·····	关肇基(1)
2. 低密度聚乙烯·····	方加铭 芦业强(14)
3. 高密度聚乙烯·····	崔裕正 段明春(45)
4. 线型低密度聚乙烯·····	王德充(92)
5. 聚丙烯·····	叶安瑜(125)
6. 苯乙烯系树脂·····	吴本仁(158)
7. 聚氯乙烯·····	刘仁清(203)
8. 聚氨酯·····	许宏华(246)
9. 热塑性聚酯(PET、PBT)·····	陈乐怡(287)
10. 聚酰胺树脂·····	李来居 刘国良(313)
11. 聚碳酸酯·····	张树栋(329)
12. 聚苯醚·····	陈乐怡(347)
13. 酚醛树脂和塑料·····	沈风书 殷荣忠 汪 洋(365)
14. 氨基塑料·····	朱 浩(378)
15. 环氧树脂·····	周墨昀(389)
16. 不饱和聚酯·····	袁致澎(401)
17. 塑料加工技术·····	钱德基(414)

合成树脂及塑料工业国外发展动向

关 肇 基

(燕山石化公司研究院)

一、生产及市场发展趋势

- (一)塑料生产主要仍集中在发达国家.....(2)
- (二)五种通用树脂产量约占合成树脂总产量2/3.....(2)
- (三)用途分配方面,包装在多数国家中居首位.....(2)

二、技术发展动向

- (一)树脂合成工艺的发展动向.....(6)
 - 1.聚乙烯的进展.....(8)
 - 2.聚丙烯工艺的突破及发展.....(8)
 - 3.聚氯乙烯.....(9)
 - 4.苯乙烯系树脂的发展.....(9)
 - 5.工程塑料.....(9)
 - 6.增强塑料.....(11)
 - 7.通用树脂的高性能化.....(11)
- (二)加工技术及加工设备的进展.....(12)
 - 1.挤出成形.....(12)
 - 2.注射成形.....(12)
 - 3.吹塑成形.....(13)
 - 4.热成形.....(13)

在现代世界工业发展中,塑料工业的发展深度及广度,是其它行业无法比拟的。虽然由于八十年代初石油危机的影响,一度速度减缓,但1982年以后,开始摆脱不景气状况,迅速回升。市场发生了重大变化,也促进了技术的发展。

一、生产及市场发展趋势

1983年世界塑料总产量超过历史最高水平,达到6782.8万吨,1984年产量与消耗继续增长,总产量达到7321.8万吨,比83年增长7.95%。1985年更增至7647.6万吨,又比84年增长4.45%。表1为世界各地塑料产量及构成比,表2为主要国家的塑料产量,表3为主要国家主要塑料品种的产量(1984年),表4为1984年主要国家塑料消费构成,表5为主要国家塑料进出口量及人均消费塑料的数量。

由这些统计资料可以看出:

(一) 塑料生产主要仍集中在发达国家。

美国、西欧、日本产量总和约占世界总产量3/4。其中西欧占32.7%,美国占28.8%,日本占12.1%。美国是世界上塑料产品最大的国家,1984年突破了年产2000万吨大关,1985年达2109万吨。日本塑料也迅速跃居世界第二位,1985年产量达到923万吨。目前产量超过200万吨的国家有八个:美、日、西德、苏联、法、意、荷、比。(我国包括台湾省塑料产量也超过了200万吨)。从所列数据可见,世界总产量的增长速度近两年已开始有所下降:1983年比1982年增长12.4%,1984年比1983年增长7.9%,而1985年比1984年仅增长4.45%。据预测,今后数年年均增长率约为4~5%,发展中国家增长率高于发达国家,增长最快的是亚洲。

世界上人年平均塑料消耗量最高的是芬兰,已达109公斤,西德次之(107公斤),美国、日本分别为83.9公斤及65.7公斤。世界平

均人年耗量约为15公斤。

(二) 五种通用树脂产量约占合成树脂

总产量2/3。1982~1985年世界塑料生产能力增加3700万吨。热塑性塑料增长幅度较大,平均开工率超过了3.73%。据预测,至八十年代末五种通用树脂增长率为4%,1990年可达5660万吨,开工率达81%。表6为五种通用树脂的生产能力及需求预测,表7~9分别为美国、日本及西欧五种通用树脂的产量及增长情况。

八十年代以来,品种牌号更迭较快,改性品种及高附加值产品研究开发十分活跃,成为扩大应用领域、增加经济效益的重要途径,树脂高性能化引人关注。

工程塑料质轻、比强度高、耐磨耐蚀、电性能好,是取代金属、木材、玻璃、陶瓷的好材料,所以在塑料中增长速度最快。1984年,世界工程塑料消费增长率达14%,美国增长18%。1985年世界总消费量达145.7万吨,估计1990年要突破200万大关。表10为1985年美国及其它国家工程塑料的消费,表11为世界工程塑料的消费预测。今后五年内,世界工程塑料消费量将以7%/年速度增长,增长率高于普通塑料。新的品种、牌号不断出现,以适应市场的各种需要。据美国商业部的研究报告表明:直接与消费者联系的塑料产品市场变化缓慢,而生产塑料的投资将继续增长,投资主要集中于工程塑料方面。

(三) 在用途分配方面,包装在多数国家中居首位。一般占塑料总消费量的25~30%,有些国家甚至高达35%。其次是建筑业,约占15~20%。电子电气及汽车、运输业塑料的应用发展十分迅速,所占地位日益重要。目前,家用电器、办公机械、商业机械及电子计算机耗用的塑料越来越多。此外,家庭用品、家具、农用及工业零部件耗用的塑料,仍均保持一定的比例。

表 1

世界各地塑料原料生产及构成

(万吨 %)

	1980		1981		1982		1983		1984		1985	
	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比
亚 洲	1049.6	17.6	1010.3	16.6	1040.1	17.2	1132.8	16.7	1296.6	17.7	1374.2	18.0
西 欧	2147.0	35.9	2074.4	34.0	2078.4	34.5	2335.0	34.4	2421.8	33.1	2499.6	32.7
东 欧	761.4	12.7	783.2	12.8	815.1	12.5	872.3	12.9	934.7	12.8	965.0	12.6
北 美	1743.4	25.2	1948.8	31.9	1789.8	29.7	2082.6	30.7	2265.9	30.9	2380.0	31.1
中、南美	179.9	3.0	183.4	3.0	205.7	3.4	256.5	3.8	294.3	4.0	308.8	4.0
非 洲	34.8	0.6	36.9	0.6	38.0	0.6	35.0	0.5	38.5	0.5	40.0	0.5
大洋洲	57.0	1.0	68.0	1.1	68.3	1.1	68.6	1.0	(70.0)	1.0	80.0	1.0
合 计	5973.1	100.0	6105.0	100.0	6035.4	100.0	6782.8	100.0	7321.8	100.0	7647.6	100.0

表 2

主要国家塑料原料生产构成

(万吨 %)

	1980		1981		1982		1983		1984		1985	
	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比	产 量	构成比
美 国	1607.9	26.3	1808.4	29.6	1660.5	27.5	1940.4	28.6	2101.8	28.7	(2200.0)	28.8
日 本	751.8	12.6	703.8	11.5	713.5	11.8	781.2	11.5	891.4	12.2	923.2	12.1
西 德	673.8	11.3	660.0	10.8	627.4	10.4	703.2	10.4	740.8	10.1	(770.0)	10.1
苏 联	363.6	6.1	369.5	6.1	(400.0)	6.6	439.2	6.5	(400.0)	6.4	(490.0)	6.4
法 国	345.2	5.3	301.2	5.0	312.4	5.2	332.0	4.9	331.4	4.5	337.6	4.4
意大利	271.0	4.5	240.0	3.9	239.5	4.0	272.0	4.0	279.5	3.8	(290.0)	3.8
英 国	181.3	3.0	185.7	3.0	173.4	2.9	177.4	2.6	185.4	2.5	(198.0)	2.6
其 它	1808.5	30.1	1836.4	30.1	1908.7	31.6	2137.4	31.5	2321.5	31.7	2438.8	31.9
合 计	5973.1	100.0	6105.0	100.0	6035.4	100%	6782.8	100.0	7321.8	100.0	7647.6	100.0

表 3

1984年主要国家树脂生产

(万吨)

	美	日	西 德	法	荷	英 *	加拿大	西班牙	芬 兰	挪 威
PVC	308.6	150.4	113.2	79.0	30.4	44.4	25.2	23.0	4.9	7.5
PS (GP, HI, FS)	174.1	98.4	—	48.2	19.1	17.6	17.1	10.1	2.8	—
ABS, AS	55.7	51.9	—	—	10.5	5.4		3.1	—	—
LDPE	381.6	141.0	68.3	80.0	66.0	60.7	52.9	39.9	16.7	12.5
HDPE	276.0	84.1	62.7	21.4	11.6	21.0	22.7	18.7	—	6.5
PP	224.1	127.1	41.8	39.6	21.0	30.0	15.0	12.2	—	5.8
MMA树脂	62.3	14.1	48.5	7.0	—	2.7	—	—	—	—
聚酰胺	18.0	10.7	—	—	—	1.9	—	3	—	—
蜜胺、脲醛	63.9	60.5	18.4	16.0	11.9	12.4	—	10.7	5.7	—
酚 醛	113.5	33.4	13.7	6.5	7	4.9	—	1.5	8.6	—
不饱和聚酯	55.9	19.4	11.1	6.3	4.7	4.9	3.4	2.6	8	—
聚氨酯	90.7	22.8	—	—	—	9.1	—	5.0	—	—
环氧	18.4	10.2	7.6	—	—	1.7	—	1.0	—	—
其 它	261.0	67.4	355.5	27.4	75.0	34.5	27.8	10.8	2.3	3.7
合 计	2101.8	891.4	740.8	331.4	250.9	241.2	164.1	138.9	41.3	36.0

*消费量

表 4

各国塑料消费比率(1984年)

(%)

国家或地区	建 筑	包 装	电气/ 电子	运 输	家 具	农 业	玩具 中空制品	家庭用品	鞋	机 械 件	其 它
美 国	22.4	28.6	6.4	4.9	4.9	—	—	—	—	0.8	32
日 本	10.8	24.5	14.5	9.1	1.3	2.5	1.4	7.1	0.6	2.5	25.7
西 德	15.8	16.8	5.6	9.7	2.5	—	1.6	4.8	1.8	6.8	34.6
法 国	15	32	7	9	2	7	—	5	—	4	19
意 大 利	10.5	31	9.5	5.7	5	4	7.5	5.5	0.7	1	19.6
荷 兰	26	36	3	1	2	—	—	9	1	1	21
英 国	22	35	10	5	5	2	4	2.5	1	2	11.5
加 拿 大	22	33	6	10	7	4	4	3	3	3	5
西 班 牙	13	30	10	6.5	6	5	2	3	1	6	15.5
澳大利亚	11.8	27	5.8	4.5	7.5	4.3	1.4	4.9	←	32.8	→
瑞 典	16	28	13	14	4	1	2	3	—	16	3
奥 地 利	20	31	12	4	8	4	1	3	3	7	7
瑞 士	24	23.3	12.8	4	4.5	5.8	—	4.9	—	7.7	13
丹 麦	15~20	25~30	5~10	←	—	—	—	40~55	—	—	→
比 利 时	21	25	15	7	5	4	←	—	23	—	→
南 非	12	37	10	6	4	5	4	4	6	4	8

表 5

各国塑料供需情况及人均消费量

(万吨 公斤/年)

	生 产			输 入		输 出		国内消费		人均消费量 (kg/年)		
	1983	1984	84/83	1983	1984	1983	1984	1983	1984	1983	1984	位次
美 国	1940.4	2101.8	8.3	26.3	40.8	190.0	158.0	1776.7	1984.6	75.8	83.9	4
日 本	781.2	891.4	14.1	36.3	38.0	126.5	140.1	691.0	789.3	75.8	65.7	8
西 德	703.2	740.8	5.3	225.2	239.4	304.0	326.3	624.4	653.9	101.9	107.0	2
法 国	332.0	331.4	-0.2	124.6	127.8	181.3	184.8	275.3	274.4	50.6	49.4	
意 大 利	272.0	—	—	120.0	—	90.0	—	302.0	—	53.0	—	
荷 兰	252.8	250.9	-0.8	65.5	71.0	249.1	272.2	69.2	49.7	48.0	34.3	
英 国	177.4	185.4	4.5	110.3	119.9	56.7	64.1	231.0	241.2	41.0	42.8	
加 拿 大	142.2	164.1	15.4	45.4	42.2	28.7	39.4	143.3	166.9	57.3	66.5	7
西 班 牙	134.5	138.9	3.3	19.7	20.0	31.1	39.3	123.1	119.6	32.2	31.0	
澳大利亚	68.6	—	—	10.6	—	11.2	—	68.0	—	45.3	—	
瑞 典	58.6	60.2	2.7	50.2	48.9	52.0	35.0	76.8	74.1	89.0	92.0	3
奥 地 利	54.9	61.3	11.7	41.8	43.7	40.0	45.2	56.7	59.8	77.7	79.2	5
芬 兰	41.8	41.8	0	24.8	24.7	11.0	13.1	55.6	53.4	114.0	109.0	1
南 非	35.0	38.5	10.0	4.6	4.1	2.6	4.0	37.0	38.6	14.8	16.0	
挪 威	33.7	36.0	6.8	15.8	15.8	23.4	28.2	26.1	23.6	63.7	49.3	
瑞 士	13.0	—	—	45.6	—	15.0	—	43.6	—	67.6	—	
丹 麦	0	0	—	39.5	40.7	4.8	3.4	34.7	37.3	69.0	73.0	6
比 利 时	—	—	—	93.3	—	198.8	—	59.2	—	60.0	—	

表 6 五种主要树脂生产能力及
需求预测 (单位:万吨)

	生产能力		需 求	
	1982	1990	1982	1990
LDPE/LLDPE	1580	2030	1170	1560
HDPE	780	1050	560	870
PP	780	920	540	870
PS	850	920	530	740
PVC	1640	1910	1110	1990
合 计	5580	6830	3910	5630

表 7 美国五种主要树脂产量

	1984	84/83	83/82	1984	84/83	83/82
	产 量 (万吨)	△(%)	△(%)	销售量 (万吨)	△(%)	△(%)
LD/LLDPE	376.8	3.2	7	373.3	2.0	2.3
HDPE	276.9	7.2	15	266.6	2.7	15.8
PP	222.5	10.5	27	220.5	7.76	19.6
PS	174.8	7.9	12	177.6	8.4	10.5
PVC	295.1	7.2	14	301.3	8.67	11.3

表 8 日本五种通用树脂的产量
(万吨, %)

品 种	1983	1984	84/83	1985	85/84
LD/LLDPE	96.3	125.7	30.5	111.9	-11.0
HDPE	68.8	84.1	22.2	78.5	-6.7
PP	106.2	127.1	19.7	130.4	2.5
PS	85.7	98.4	14.8	106.5	8.3
PVC	142.0	150.3	5.9	154.9	3.0

表 9 西欧五种通用树脂的产量
(万吨, %)

	1983	1984	84/83
LDPE/LLDPE	93.9	106.5	1.8
HDPE	80.0	85.1	0.9
PP	23.5	30	3.6
PS	39.6	61	6.4
PVC	30.3	31.2	0.4
合 计	267.3	313.8	2.3

表 10 1895年美国及其它国家工程
塑料的消费 (万吨*)

	美 国	其它国家地区	世界合计	85/84(%)
尼龙	18.84	41.63	60.47	5
PC	14.30	16.30	30.60	4
PPO	7.037	8.808	15.84	-2
热塑性聚酯	5.448	7.173	12.62	8
聚 甲 醛	5.357	19.25	24.61	6
聚 苯 醚	0.454	0.454	0.908	0
其它**	0.459	0.227	0.636	0
合 计	51.85	93.84	145.69	4

* 包括进口及合金

** 聚砜、聚芳砜、聚醚砜、聚酰胺、聚醚醚砜、
聚酰胺酰胺、不包括氟树脂及ABS。

表 11 世界工程塑料消费及预测
(万吨)

	1985	1986	86/85	1991
美 国	51.85	54.03	4	80.81
日 本	30.74	32.87	7	46.04
西 欧	50.58	53.62	6	71.73
其 它	12.53	13.17	7	18.61
合 计	145.68	153.68	7	217.24

二、技术发展动向

(一) 树脂合成工艺的发展动向

树脂的生产向大型化、连续化、自动化发展。老工艺的改进及新工艺的开发, 围绕着降低能耗、节省资源及提高经济效益进行。

1. 聚乙烯的进展

美国四家主要的聚乙烯生产公司都在不遗余力地改进生产技术。联碳公司的尤尼帕技术不断改进。自六十年代末第一套气相流化床PE装置投产后, 工艺已有重大改进, 反应器的生产能力(单位床层体积每小时产量)提高了五倍左右。82年以来, 大幅度地在降低成本, 并提高产量约35%, 新建投资可节省1/2。更换反应器即可改造老装置。该公司已出让20多件许可证, 建成30多条生产线, 拥有反应器50多台, 总能力达到500万吨(包括高密度、线型低密度聚乙烯), 占聚乙烯总能力1/4。最近的改进有两个方面: 一是流化床进料可含少量液体而不影响操作, 因冷却气中夹带冷凝液滴在床前部500毫米左右处蒸发, 可吸收潜热, 增强了系统除热能力。这样, 把冷却气冷至露点以下, 给反应器增加了巨大的增产潜力, 斯坦福研究所估计: 联碳公司路易斯安那州塔夫特装置, 产量比原设计(1980年)增加40%, 这也扩大了工艺操作的范围, 另一进展是对固体颗粒的处理, 联碳公司从反应器排出颗粒状产品, 减压送至漏斗, 装车(添加剂装车前加入), 取消

了费用高、能耗大的切片步骤。

道化学公司的道勒克斯工艺, 1982年将原有的HDPE高压釜改成较复杂的管式反应器, 大规模生产LLDPE, 确保其技术转让的有利地位。杜邦公司改用辛烯作LLDPE共聚单体, 提高强度。加拿大杜邦公司向道化学、旭化成、埃尼等公司出让了溶液法工艺。USI公司四年前发表了自己的LLDPE工艺, 83年购入阿尔科、国家石油化学等公司股份, 一跃成为美国PE第四大公司, 各种品种齐全, 并在改造HDPE转产LLDPE。

英国BP技术发展很快, 该公司开发的高活性催化剂不存在阿仑纽斯效应, 初活性随温度升高而增加, 而到一定程度后不再增加, 反而有所下降, 因此反应温和, 操作稳定, 有较大温控余地。聚合系统选择了最优流态化参数, 消除了反应器内的热点, 其产品呈粒状, 且质量高, 美国USI及雪弗隆公司都选用了BP工艺。

法国阿托公司的高压法, 反应时间短, 其管式反应器, 既不同于联碳及BP的大型反应器, 也不同于CdF的高压釜工艺, 品种多, 但目前暂时不出售技术。

日本在树脂合成方面致力于高活性催化剂研制, 和使聚合工艺更加合理。各公司倾向于开发少量专用、高附加值的品种, 注重分子量设计、共聚技术等研究。如在世界上最先实现PE泡沫塑料工业化的旭化成公司, 80年开发成功发泡用的LDPE颗粒塑料, 推荐在包装、汽车部件上应用。随着办公自动化及家用电器的发展, 电子、通讯对高性能发泡材料的要求, 该公司在开发HDPE发泡颗粒塑料, 以期得到柔软、薄壁、成型性好, 强度高, 价格低的品种。

在品种发展方面, 七十年代开发成功的线型低密度聚乙烯(LLDPE), 增长最快。以其分子结构的特点、制造工艺的合理、产品性能的优异, 登上了“第三代”聚乙烯的宝座, 在薄膜许多领域取代着LDPE。1981年生产能

力仅120万吨, 1985年剧增至472.5万吨。现已有四十余家公司生产或计划生产LLDPE, 日本就有15家。加拿大、沙特阿拉伯等国也积极发展LLDPE生产。

1984年, 联碳公司生产了一种极低密度聚乙烯(VLDPE), 商品为Ucar FIX, 密度可以低到0.890, 结构类似于LLDPE。据报道这是以尤尼帕工艺为基础开发出来的, 现有两种牌号DFDA1137, 密度为0.907, MI为0.8, 分子量分布窄, 韧性及光性能好; 1138密度0.908, MI0.4, 流动性能好; 这种树脂比E-VA、EEA(乙烯-丙烯酸乙酯)、EMA(乙烯-丙烯酸甲酯)柔软性好, 可与软PVC、热塑料弹性体、LDPE、LLDPE等竞争, 它可以注塑、吹塑及挤压, 共混应用, 柔韧性、抗冲击性、抗撕裂及抗穿刺性均可提高, VLDPE主要用途是代替EVA做挤压式管子及瓶子, 还可作桶、盒、衬里、收缩及拉伸薄膜、共挤出膜、电线电缆、单丝及各种型材及片材。柔韧性相同时, 耐应力环境开裂性、抗挠寿命、低温韧性及热稳定性均比EVA好。

聚乙烯品种中原先只有赫斯特、赫格里斯及三井油化生产的超高分子量聚乙烯(UHMW-PE), 近来日本石油化学公司又以独特的聚合技术及催化剂结合, 成功地开发一种生产工艺, 但尚不打算卖树脂, 而自己加工制品。三井油化推出一新品种, 分子量为60—100万, 耐磨性(为尼龙、聚甲醛的5倍)、自润滑性(与氟树脂相当)与老品种相当, 但耐冲击性较差, 其成型性不比尼龙、聚甲醛差, 可用一般工程塑料注射机成型。目前, 已试售样品, 探求市场。希望用于生产大批量的机械部件、办公自动设备及电气产品部件。UHMW-PE目前使用量为1.5万吨。在作工程塑料方面有发展的前景。最近开发的UHMW-PE纤维比碳纤维、芳酰胺纤维强度还好。

通常用30%HMW-PE与LLDPE共混来改进韧度, 减少壁厚; 或者在HMW-PE中加入少量LLDPE, 以改善热封性能。近来, 联

碳公司开发的中密度聚乙烯DEGD-6609, 密度为0.945克/厘米³。兼有较好的热封性及较高的耐穿刺性能, 被誉为“双性能树脂。”

2 聚丙烯工艺的突破及发展

蒙埃公司Spheripol工艺的成功、希蒙特(Himont)公司的组成, 标志着聚丙烯新的发展。不长时间这个工艺改造及取代了八个装置, 它工艺简单, 不需造粒, 建一个新装置只需九个月。

PP各种工艺中, 近年来发展最快的是气相法。1983年联碳与壳牌公司开发的尤尼帕气相流化床工艺, 是一个重大突破。联碳公司在德克萨斯州西德里夫特的装置于1985年5月投产, 能力8万吨/年。开工不到七个月, 公司向日本东洋曹达出售了第一张许可证。东洋曹达选择此工艺是由于其技术简单、设计紧凑, 可生产各种专用级PP, 尤可生产高冲级产品。联碳乐观地预计1990年全世界可有8~10套尤尼帕工艺的PP设备, 包括同中、苏出售许可证。这项工艺不仅适用于建新装置, 还适用于改造老装置(费用约为新建装置的40%)。经改造的尤尼帕反应器可以转产LLDPE及HDPE, 过渡时间为4~6天。据称, 从LLDPE改产PP, 操作成本可降低10~15%, 设备投资可降低15~20%。并可生产均聚物及共聚物, 包括壳牌公司原有的60多种牌号, 以及生产球状粒子。

在聚丙烯生产技术的改进中, 研究的重点是生产刚性、韧性(抗冲)平衡较好的嵌段共聚物, 气相法是最适合的。目前气相法有巨大的竞争力, 77年气相法仅占美国PP生产能力的20%, 目前已达50%。除了UC/shell的尤尼帕工艺外, 巴斯夫立式搅拌床工艺, 阿莫科机械搅拌卧式床层工艺, 以及各种气相本体法工艺都在改进、完善。如美国北方石油公司用巴斯夫工艺生产无规及抗冲共聚PP, 乙烯、丙烯通过吸附床达到要求的纯度。其反应器用一专门设计的搅拌器, 使聚合物粉末流化床保持漏流。以外冷方式使未转化的单体蒸气冷凝

为液体, 返回反应器。生产均聚物或无规共聚物时, 用一台反应器, 要准确改变分子量分布或提高产量, 若串连两台反应器, 可生产抗冲级PP。据估计气相法、本体法净生产成本比淤浆法低。日本三井油化PP气相法工艺(Hypol工艺)获85年日本化工学会技术奖, 主要是由于其高活性T-催化剂及实现流态化的设备及最优化设计。该公司年产6万吨的装置1984年4月已在千叶市投产, 并已提供五件许可证。为了适应嵌段共聚PP新品种的需求, 日本住友、室素、东燃石油化学均在开发及建设气相法装置, 出光、东洋曹达则分别从巴斯夫、联碳引进技术。

此外, 希蒙特用新反应器在85年生产了几种小球状新型树脂, 并已进行生产超高熔融流动的纤维级树脂的可行性研究。埃克森在新装置上开始生产医用、食品用的高纯度新型PP。埃尔帕索、菲利普公司均开始使用新催化剂。

交联聚丙烯, 由于耐热性提高30~50℃、耐蠕变及应力断裂提高 $10^3 \sim 10^5$ 倍、化学性能也优异, 近年来引人注目。三菱油化公司通过引入活性硅烷基团的方法, 发展了用水交联的方法, 获得成功。使PP这一新品种, 可望代替尼龙、聚甲醛、聚苯并噻唑等工程塑料。

无规聚丙烯(APP)曾是一种副产物。作为屋顶材料, 在欧洲已有15年应用历史, 耐候性较好。还可用于生产热熔胶、电线电缆、密封胶、橡胶和层压制品。因PP生产采用高效催化剂, APP供应锐减, 为了满足市场需要已有三家公司决定直接生产APP。美国伊斯曼采用了不用结晶的工艺, 直接合成多种APP牌号。赫格里斯公司与蒙埃公司联营的希蒙特公司用高收率催化工艺, 开始在年产1亿磅的装置上生产APP。Baychem.Intern.和埃尔帕索也将用闲置的25百万磅的装置生产APP。

3 聚氯乙烯

为降低成本、提高质量, 聚氯乙烯以改进工艺的技术开发为主, 采用变更树脂颗粒结

构、共聚、接枝、共混、提高聚合度等技术，改进耐冲击性、热稳定性及加工性能。

美国最大的PVC生产厂古得里奇公司开发了一种新的悬浮法球状树脂，堆密度提高15% (0.61)。管材挤出速度可加快15~25%，故挤出成本可减少2美分/磅。1985年底，该公司将把大量通用PVC能力改用这个工艺。法国希洛化学公司在南斯拉夫克罗地亚的扎达尔建设一4万吨/年本体法生产PVC装置，计划85年建成。该方法采用两台50m³立式带夹套的反应器（带搅拌系统），反应分两步完成，用微机控制的清洗水喷头可在反应器中上下移动，实现自动清洗。这种工艺可节省蒸汽一半左右，电耗也降低了。VCM对PVC转化率为80~85%，每吨PVC单耗VCM为1.010吨。装置占地比悬浮法少。产品性能与悬浮法类似：熔流值65K，堆比重0.5~0.63，平均粒度120~140 μ 。

一些新品级PVC也正在扩大，并向工程塑料领域渗透。以代木、代铝为目的的线膨胀系数小的高刚性品级、医用高弹性体、高聚合度品级、内增塑品级都引人注目。

4 苯乙烯系树脂的发展

1985年蒙埃公司与鲁奇、DSM公司合作，开发了一种生产苯乙烯单体的等温新工艺。这种低成本脱氢工艺，在研究装置上进行了几千小时试验后，在1200吨装置已运转一年。蒙特迪普公司投资一千万美元在意大利曼托瓦建设一年产15万吨的装置，将于87~88年投产，老装置（7万吨/年）将关闭。半工业试验表明：新工艺将比绝热工艺节约生产费用4美分/公斤，新工艺采用熔盐管式反应器，脱氢温度高，而蒸汽消耗降低50%，（蒸汽/乙苯比低）。不仅转化率高，选择性好，比处理量大，催化剂寿命长，而且液时空速可达1.0（绝热法为0.5）。新工艺还可用于改造现有装置。蒙埃公司还开发了可代替较高价的塑料，或可与之共混的高性能苯乙烯聚合物。

环球油品公司（UOP）也开发成Styro-

Plus新工艺，乙苯转化率达80%，在三菱油化鹿岛装置上已运转六个月。这个工艺在绝热过程中采用专门催化剂与传统催化剂相结合，可降低蒸汽消耗，节省生产成本22美元/吨。据说已有六家公司在进行许可证交易。

聚苯乙烯制造技术已成熟，厂家重视提高质量。对通用级要求在维持成形性同时提高耐热性及强度，高冲级要求提高耐热性、成形性、光泽等。因家电制品等要求阻燃级，因而进一步寻求价廉阻燃剂，以降低成本。生产可代替ABS的PS是一些公司关心的课题。赫司特的Hostyren850是低成本的超高冲击PS，缺口Izod冲击强度为4.5ft-lb/in，比任何树脂都高，可用注塑或挤塑成型。这个新品种光洁度好、加工方便、能耗少，成了ABS理想的代用品。

ABS生产也朝着高质量、低成本发展。三井东压及东洋工程开发了连续本体聚合工艺。工艺简单、节能，经济效益高；采用封闭系统，废料少，无污染，原料、辅助原料也少，可降低成本及装置建设费用。该工艺还能生产其它苯乙烯系树脂，如GPS、HIPS、AS等。三井东压84年~8000吨/年装置投产，一直运转正常。

5 工程塑料

为了适应汽车及电子/电气等部门的需要，工程塑料发展，除了合成新的品种外，还研制了多种聚合物合金，填充/增强复合物，专用级及多功能材料，以及其它改性品种。近年来出现的新品种，有英国ICI公司开发的聚醚醚酮（PEEK），GE公司开发的聚醚酰亚胺，日本尤尼奇卡公司的尼龙6特殊共聚物，Hüls公司的尼龙12特殊共聚物，三菱瓦斯化学公司的尼龙MXD6等。

老品种聚酰胺产量大，性能好，研究活跃。据说，仅尼龙6的改性品种已有200多种。引人注目的有耐冲击级、透明级、柔软品级、低吸水性、RIM级、阻燃级、快速模塑级、矿物填充和低翘曲补强品级、以及防静电、导

电、导磁等改性品级。1982年杜邦公司第二代超韧尼龙 Zytel ST-901 冲击刚度保持第一代水平, 弯曲模量达 $3 \times 10^5 \text{ psi}$ 。可广泛用于汽车零部件, 商业机械罩壳。工具及电子/电气用品等。该公司的 Minlon 12T 是加入 36% 矿物纤维的增强产品, 与一般矿物增强尼龙相比, Gardner 落球冲击高 2 倍, Izod 缺口冲击高 60%。利用聚酰胺易反应的末端羧酸基、氨基等, 可得新的共聚物或聚合物合金, 拜耳公司已有聚酰胺与 PBT、聚烯烃组成的聚合物上市。

聚碳酸酯新品级的开发主要是共混改性, 目标是改善成型性及耐应力开裂、改善对冲击的敏感性、耐化学品性及表面特性。共混采用的树脂有: 聚苯乙烯、聚烯烃、丙烯酸系树脂、热塑性聚酯, 以及橡胶、弹性体等。今年在我国举行的国际橡塑展览中, 美国 GE 公司介绍了其 PC 产品。如 PC 用聚烯烃改性的 Lexan 系列。其中通用级共有六种。此外还具有高流动级 (HF)、吹塑级 (150/1500 系列)、阻燃级 (920/940/950 系列)、高模数级 (500 系列)、耐水级 (WR)、光学级 (OQ)、卫生级 (HP) 以及办公设备级 (BE)、玻纤增强级 (3412, 3413, 3414)、耐热级 PPC (聚邻苯二甲酸碳酸酯) 等。这些树脂抗冲击强度高, 透明性好, 各自还有不同的特点, 可广泛用于通讯、汽车、电子、家用电器等领域。这家公司的 Xenoy 树脂, 则是 PC 与热塑性树脂的“合金”, 具有优异的抗冲击强度和突出的耐化学品性能, 有 2000、5000 及 6000 三种系列, 主要用于汽车、通讯、电子等领域, 拜耳公司的共混牌号 Makroblend DR 及 Mobay 公司的 Makroblend DP 也是与 Xenoy 类似的高韧性合金。

新近问世的薄膜级 PC, 将成为市场上特殊薄膜 (如 BO PET) 的有力竞争者。成膜厚度可为 $0.013 \text{ mm} \sim 0.13 \text{ mm}$, 成膜工艺不难, 产率高 (每磅树脂可生产 1 密耳厚的膜 23100 平方英寸)。

高冲击级聚甲醛的开发晚于其它树脂。杜邦

公司将开发超韧尼龙技术用于其它树脂的超高冲击级制备。83年4月一种新的聚缩醛合金投放市场。其保持了类似金属的性质, 而韧性大为改善。Delrin 100ST 的 Izod 缺口冲击强度达 $94 \text{ cm} \cdot \text{kg/cm}$, 是未增韧均聚甲醛的七倍, Gardner 冲击强度是一般聚甲醛的 30 倍。200°F 的刚性超过增韧的热塑性聚酯。此外, 塞拉尼斯、赫司特等公司也开发了冲击性改善的聚甲醛产品。

电镀级聚甲醛已开始有商品出售, 聚甲醛中加入聚烯烃和碳黑而得到的抗静电级也有市销, POM 与苯乙烯类聚合物, PPE 共混合金等也在开发。

热塑性聚酯新品种开发中, 引人注目的是耐冲击品级和低翘曲品级。八十年代初, GE 公司继用 PC 改性之后, 又对 PBT 进行化学增韧, 开发了 VCT 系列耐冲击 PBT。拜耳公司用聚丁二烯与 PBT 共混, 也开发了两个耐冲击品种。

玻璃纤维增强 PET (FRPET) 的机械强度及耐热性比玻纤增强 PBT (FRPBT) 高, 但冲击强度低、结晶慢。国外近年来在努力克服这个缺点, 如罗姆·哈斯公司用丙烯酸酯改性, 开发了 Ropet 400 及阻燃级 500, 冲击强度高, 低翘曲。Mobay 公司的 Petlon 据说含冲击改性剂及成核促进剂。日本帝人化成公司快速模塑的 FRPET, 也加了结晶促进剂改性。美国杜邦公司开发的 Rynite 树脂, 最引人注目。据说加入高级醇共聚, 改进了结晶速度。用 30~40% 玻纤增强, 可得耐热 225°C、机械强度比 PBT 高 20~25% 的强韧工程塑料。1984年2月开始出售的超韧性 FRPET “Rynite SST”, 据说采用新的促进结晶技术, 并用弹性体改性, 使树脂兼有优异的刚性、韧性及加工性。其 Izod 冲击强度比一般增韧 PBT 高二倍, -40°C 时韧性还比室温下玻纤增强 PC 高 50%, 热变形温度高达 220°C (18.5 kg/cm^2 负荷下), 堪称可与金属比拟的工程塑料。此外, GE 公司还用 PET 与 PBT 共混增强的

方法改进表面光泽及易着色性(Valox 815及830),用矿物纤维与玻璃纤维共增强来改进翘曲性(Valox 752及760,而730用云母粉填充)。塞拉尼斯公司的Celanox J255, J227, 247, 249, GAF公司的Gafite LW×7443R均为类似产品。

聚苯醚(PPO)及改性聚苯醚(MPPO如著名品种Noryl)的新品级也在出现。如将PPO与橡胶改性的HIPS共混,或与乙丙三元橡胶改性PS共混;用苯乙烯—马来酸酐、乙丙三元橡胶与PPE(日本旭道公司对PPO接枝苯丁烯改性共混的产品)共混,以及热塑性弹性体与PPE的聚合物合金、接枝苯乙烯的聚烯烃与PPE共混等耐冲击产品。PPE-PA系聚合物合金技术也很多。1982年,博格·瓦纳公司开发的PPO-PS共混合金Prevex,刚性高于Noryl,现有4个牌号。其中PQA牌号可用于高温下需良好机械性能的硬壁件,热变性温度为265°F,属UL-94HB阻燃级,还有高拉伸强度阻燃产品(VKA)等。

国外工程塑料主要市场为电子、电气工业,汽车工业及家用电器,机械、仪表等领域。它比金属轻,比强度高,制造维修简易,在新材料中占有重要地位。其开发方向为:高性能化、多功能化,力求性能与价格的最佳平衡。

6 增强塑料

增强塑料(RP)是一种高性能的新兴复合材料。据报导:美国86年将又是创记录的一年,产量约可达到104万吨,比85年增加3%以上。增长最快的是航空/航天领域(年增长率达15%),其次为电子/电气领域。

近年来增强塑料得到了很大的进展。增强用纤维中,开发了Kevlar聚芳酰胺纤维、高模量碳纤维,以及聚合物液晶纤维等高性能纤维。目前玻璃纤维约占42%,碳纤维及聚芳酰胺纤维各占30%及27%。到1995年,玻纤仍将居首位,而超拉伸PE, SiC及聚合物液晶纤维也将有增长。近来,新型超高强度的PE纤维已研究成功,其强度可达碳纤维、芳酰胺纤维

的2倍、钢的10倍,但工业生产估计还需几年。

母体树脂中,环氧树脂仍居首位,常用的还有聚酰亚胺树脂。前者集中在改善耐热性及耐水性,后者着重提高加工性能。母体树脂中新的挑战来自聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)、聚砒等。

树脂—纤维的界面的研究及偶联剂开发,增强塑料的成型加工技术等都在不断取得新的进展。

7 通用树脂的高性能化

近年来,由于各个应用领域的需求,同时因资本主义世界经济萧条带来的塑料工业不景气,许多国家的大公司不再追求产量的增加,而是努力开发有高附加价值的新型树脂。因此通用树脂的高性能化,是一个受到很大关注的领域。

为适应包装及其它部门的需求,粘结性聚烯烃研究十分活跃。一般往聚烯烃分子中引入极性基因,如羧基、酸酐基、乙烯基(共聚),使之改性。如:EAA(含丙烯酸7%)共聚物,可与铝箔复合;酸改性的聚烯烃(引入0.01~0.05%顺酐)可涂敷或层压。粘结及防腐性能改善;聚烯烃与MA、AA共聚,羧基再用Na、Zn中和,适于包装密封;与苯乙烯(St)、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯共聚,控制St量,可控制粘结强度,用于高压电缆外部半导电层等等。

聚烯烃树脂改性的另一个引人注目的方面,就是热塑性聚烯烃弹性体(TPE)。如用乙丙三元共聚物作软成分(橡胶相),PE、PP作硬成分,成为一个聚合物合金,与普通聚烯烃相比,TPE压缩形变低、硬度低,而耐油、耐热及成型性均改善。1982年,日本三菱油化公司用PP嵌段制成的SPX,受到用户注意。1983年,荷兰DSM公司用弹性体改性的PP生产装置开工,产品Kelburon用作车挡,刚性弹性均佳。

树脂通过共混、填充等物理改性方法,赋予产品高性能,工艺简单、可行,故国外研究