

---

## 目录

HDPE 发展史.....	2
LDPE-高压低密度聚乙烯在中国的发展史 .....	4
ABS 树脂.....	5
EVA 材料简介 .....	9
中国 PBT 行业发展历程: .....	10
PET.....	14
我国 PMMA 的发展史 .....	18
聚苯乙烯 (PS) 中国发展史 .....	21
PTFE .....	23
PVDF 的成长史.....	27
聚合物 SBS 的发展史 .....	28
1.国内氨纶发展史 .....	30
聚苯硫醚 (PPS) 在中国的发展史 .....	32
聚酰亚胺中国发展史 .....	35
环氧树脂发展史.....	35
丁晴橡胶介绍 .....	36
关于 PVC 在我国的发展史.....	36
超高分子量聚乙烯.....	42
聚醚砜 (PES) 国内发展史.....	42
丁苯橡胶 .....	45
丁基橡胶 .....	47
芳纶 1313.....	48
芳纶 1313 的发展史 .....	50
氟橡胶在国内的发展史.....	51
国内聚丙烯生产的发展概况.....	56

---

硅橡胶的发展史.....	63
聚苯胺在中国的发展史.....	64
聚苯并噻唑.....	66
聚苯醚的发展史.....	67
聚吡咯.....	67
聚丙烯酸.....	68
聚甲醛在我国的发展史.....	70
聚喹琳.....	70
聚醚醚酮（PEEK）在我国的发展史.....	71
聚噻吩类导电聚合物的研究进展.....	72
氯丁橡胶.....	77
密胺树脂.....	79
尼龙 6.....	80
尼龙-66 的发展史.....	84
脲醛树脂中国发展史.....	85
水溶性酚醛树脂胶粘剂的诞生与发展.....	86
碳纤维.....	91
维尼纶在我国的发展史.....	92
乙丙橡胶.....	93
聚砜发展史.....	94
粘胶纤维发展史.....	99

## HDPE 发展史

材料 2102 吴永益

HDPE 的介绍：

高密度聚乙烯（HDPE），为白色粉末或颗粒状产品。无毒，无味，结晶度为

80%~90%，软化点为 125~135℃，使用温度可达 100℃；硬度、拉伸强度和蠕变性优于低密度聚乙烯；耐磨性、电绝缘性、韧性及耐寒性较好；化学稳定性好，在室温条件下，不溶于任何有机溶剂，耐酸、碱和各种盐类的腐蚀；薄膜对水蒸气和空气的渗透性小，吸水性低；耐老化性能差，耐环境应力开裂性不如低密度聚乙烯，特别是热氧化作用会使其性能下降，所以树脂中须加入抗氧剂和紫外线吸收剂等来改善这方面的不足。高密度聚乙烯薄膜在受力情况下热变形温度较低，应用时要注意。

发展简史：

本世纪在管道领域发生了一场革命性的进步，即“以塑代钢”。随着高分子材料科学技术的飞跃进步，塑料管材开发利用的深化，生产工艺的不断改进，塑料管道淋漓尽致地展示其卓越性能。在今天，塑料管材已不再被人们误认为是金属管材的“廉价代用品”。在这场革命中，聚乙烯管道倍受青睐，日益发出夺目的光辉，广泛用于燃气输送、给水、排污、农业灌溉、矿山细颗粒固体输送，以及油田、化工和邮电通讯等领域，特别在燃气输送上得到了普遍的应用。

HDPE 是一种由乙烯共聚生成的热塑性聚烯烃。虽然 HDPE 在 1956 年就已推出，但这种塑料还没达到成熟水平，所以没有成熟的 HDPE 塑料制品，直到后来才被广泛应用。这种通用材料还在不断开发其新的用途和市场。我国国内高密度聚乙烯（这里的高密度聚乙烯不包括全密度聚乙烯装置生产的高密度聚乙烯）的生产商有中石油、中石化、中海油三大企业，截至 2006 年年底，属于中石油的高密度聚乙烯装置有 4 套，即兰州石化高密度聚乙烯装置、大庆石化高密度聚乙烯装置、辽阳石化高密度聚乙烯装置、吉林石化高密度聚乙烯装置。

高密度聚乙烯通常使用 Ziegler-Natta 聚合法制造，其特点是分子链上没有支链，因此分子链排布规整，具有较高的密度。该过程在管式或釜式低压反应器中以乙烯为原料，用氧或有机过氧化物为引发剂引发聚合反应。自 1953 年 Ziegler 使用  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{AlEt}_3$  在低压下使乙烯聚合生成 HDPE，迄今已有 70 多年，高密度聚乙烯的开发生产不断取得创新，因其综合性能优良，原料来源丰富，成本较低而不断开发出新的用途和市场。HDPE 呈乳白色半透明的蜡状固体，是一种结晶度高、非极性的热塑性树脂，与 LDPE、LLDPE 比较，HDPE 支链化程度最小，分子能紧密地堆砌，密度最大(0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>)，结晶度高。HDPE 有较高的刚性及韧性，良好的力学性能及较高的使用温度。与 LDPE 比较，有较高的耐温、耐油性、耐蒸汽渗透性及抗环境应力开裂性，电绝缘性和抗冲击性及耐寒性都很好。HDPE 在强度和劲度方面比 LDPE 好，韧性比 PVC、LDPE 高。HDPE 吸水性极微小，无毒，化学稳定性佳，薄膜对水蒸汽、空气的渗透性小。HDPE 目前是世界生产能力和需求量位居第三大类的聚烯烃品种，其主要用于薄膜、吹塑、管材等。



高密度乙烯属环保材质，加热达到熔点，即可回收再利用。须知塑胶原料可大分为两大类：“热塑性塑胶”(Thermoplastic)及“热固性塑胶”(Thermosetting)，“热固性塑胶”是加热到一定温度后变成固化状态，即使继续加热也无法改变其状态，因此，有环保问题的产品是“热固性塑胶”的产品（如轮胎），并非是“热塑性塑胶”的产品（如 塑胶栈板 注：栈板在港澳被称为“夹板”），所以并非所有“塑胶”

---

皆不环保。

HDPE 高密度聚乙烯有很多优点，耐酸碱，耐有机溶剂，电绝缘性优良，低温时，仍能保持一定的韧性。表面硬度，拉伸强度，刚性等机械强度都高于 LDPE，接近于 PP，比 PP 韧，但表面光洁度不如 PP。

## LDPE-高压低密度聚乙烯在中国的发展史

2110210225 杨瑾宇

低密度聚乙烯，又称高压聚乙烯（LDPE），是聚乙烯树脂中最轻的品种，呈乳白色、无味、无臭、无毒、表面无光泽的蜡状颗粒。具有良好的柔软性、延伸性、电绝缘性、透明性、易加工性和一定的透气性。其化学稳定性能较好，耐碱、耐一般有机溶剂。

高压低密度聚乙烯实现工业化已有 70 多年的历史，尽管随着烯烃聚合催化剂的发现与发展，聚乙烯的品种和产量有了巨大的进展，但高压聚乙烯仍占有重要的地位。

### 一、 LDPE 的发现

LDPE 是树脂中的聚乙烯家族中最老的成员，二十世纪四十年代早期就作为电线包皮第一次商业生产。LDPE 综合了一些良好的性能：透明、化学惰性、密封能力好，易于成型加工。这决定了 LDPE 是当今高分子工业中最广泛使用的材料之一。

1970 年美国 Phillips 石油公司，以铬为催化剂，通过低压聚合，制得密度为 0.925~0.940 的聚乙烯。加拿大 Du Pont 公司也进行了这项工作，制得密度为 0.930 的低密度聚乙烯(LDPE)。1973 年后，日本三井石油化学公司，三井东亚化学公司用液相低压法制成 LDPE (0.925~0.950)。U.C.C 公司通过流化床，成功地试制了低压低密度聚乙烯 (0.900~0.925) 和中密度聚乙烯 (0.926~0.940)，取得了重大的进展。

在七十年代，低密度聚乙烯的生产技术已基本定型，但为了谋求不断大型化提高劳动生产率，降低生产成本，增加新品种。国外科研工作仍不遗余力把工作重点主要放在以下数方面：

- 1、 研究聚合条件和选用多种催化剂，以控制聚合物结构
- 2、 配合工艺改革，开辟新型 引发剂。
- 3、 共聚改性
- 4、 釜管结合
- 5、 改进反应器结构
- 6、 开展乙烯聚合数学模型研究
- 7、 试制巨型往复式压缩机和离心式压缩机

国外科学家着眼于对 LDPE 产量的提升，1988 年据美国《商务日报》报道，低密度聚乙烯市场需求强烈，存货水平低，再加上工厂开工提高，从而刺激了几乎全部的低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯生产商。他们决定低密度聚乙烯的售价每磅提高 5 美分。但近几周需求大量回增，反映消费者正在补充存货，增加消费。在包装用薄膜方面使用范围广泛，如食品外包装、咖啡罐包装、垃圾袋、医院和公共单位所使用。

这无疑刺激了国外科学家对于提升 LDPE 产量研究的热情，进而促进了 LDPE 产业的成熟。1996 年，LDPE 的新工艺面世，标志着 LDPE 发展的进一步成熟。

---

## 二、LDPE 在国内的发展

随着 LDPE 的广泛应用，因为 LDPE 具有良好的柔软性、延伸性、电绝缘性、透明性、易加工性和一定的透气性。其化学稳定性能较好，耐碱、耐一般有机溶剂的性质，我国的科学家开始着眼于 LDPE 的应用。因为当今 LDPE 的生产技术已经日趋成熟，所以我国的科学家转变了研究重点。

我国科学家逐渐开始关注并研究 LDPE 的交联复合产物，生产工艺，和对 LDPE 进行改性的研究。在 1990 年，我国科学家就发表了低温等离子体对低密度聚乙烯材料的表面改性（胡建芳,夏美群,郭淑静,李和利,郭颖,陈思琴,洪明苑）、低密度聚乙烯的矿物填料改性（李毓庆, 张晓虹, 雷清泉）等文章。我国不仅仅注重对 LDPE 生产工艺的提升，更多的重点处在对于 LDPE 性质和应用的开发。

随着世界 LDPE 相关生产技术发展，中国科学家对于 LDPE 应用的探究也取得了很大的成功:农用低密度聚乙烯遮阳薄膜的研制,用线形低密度聚乙烯和低密度聚乙烯的掺混料开发超薄地膜新产品的初步实践等文章都被发表在学术期刊上。LDPE 在膜的生产上取得了很大的进展。与此同时，LDPE 在管材上的应用也被逐渐重视。1998 年，国家发布了喷灌用低密度聚乙烯管材的行业标准，这不仅标志着 LDPE 在管材上的应用取得了极大的进展，也标志着中国 LDPE 产业进入了新的篇章。

直至今天，中国科学家仍然没有放弃对 LDPE 的改性和探索的研究。在 2023 年，低密度聚乙烯的流变性能研究（马丽, 杨国兴, 王文燕, 韦德帅）等文章依然在学术期刊里层出不穷。随着科技的发展，可以运用的研究手段增多，对 LDPE 这种材料的探索也取得了更多的成果，不仅仅是对于性质的探究，更是对于生产工艺的优化和 LDPE 在更多领域的应用和探索。我们坚信，在以后的中国，LDPE 的发展将会更加光明。

## ABS 树脂

材料 2102 农萧

我国 ABS 树脂研究始于 1960 年。原 SINOPEC 副总经理，时任兰化公司合成橡胶厂中试室主任的张万欣首先提出 ABS 树脂是一种很有前途的工程塑料，并安排了试验研究工作。1962 年，在与日本 ABS 专家神原周教授交流时，神原周说你们已经解决了 ABS 树脂的关键问题。因为兰化公司当时已经解决了冷冻附聚法放大胶乳粒径的问题。这也说明我国 ABS 树脂与日本是同时起步的。

四十年过去了，就我国 ABS 树脂的生产规模和消耗量来看，张万欣同志当时的预测是正确的。现在，ABS 的生产能力已有 56.5 万吨，吉化，兰化等企业都有大规模扩充 ABS 树脂的计划，ABS 树脂的消耗量已超过百万吨。随着建材，汽车等部门大量使用 ABS 树脂，其产量和用量还会有大的增长。

### 1.ABS 树脂发展历程

1960 年，兰化公司合成橡胶厂开始 ABS 树脂的研究，用 SBR 和 NBR 与 SAN 树脂共混炼的方法制备 ABS 树脂。发现产品性能尤其抗老化性能差，后来改用接枝法制备 ABS 树脂。发现了用冷冻附聚放大粒径后的丁苯胶乳才容易制备 ABS 树脂，发现了 ABS 树脂合成中的一个关键问题。上海高桥化工厂的研究工作差不多与兰化同步。

1975 年，兰化公司合成橡胶厂用自己开发的技术建成 2KT/aABS 装置，生产耐—30CABS 树脂,用于地雷壳的生产，有力的支持了国防建设。由于是从胶

---

乳粒径放大做起，在接枝，凝聚，干燥，挤压造粒诸方面 都 做了大量工作，提供了批量产品，形成了比较完整的工艺包。同期，上海高桥化工厂也建设了 1KT/aABS 装置。

1980 年，兰化公司 根据 ABS 国内市场需求增大，国内在开发上化学工程比较薄弱的实际情况,决定引进国外技术生产 ABS 树脂。引进了日本三菱人造丝公司 ABS 生产技术（包括 ZEON 公司的 EBR 技术，DIECEL 公司的悬浮法 SAN 技术），建设了 10KT/aABS 树脂装置。1984 年开车。由于兰化公司在科研和生产上有较好的基础，这套装置开车顺利，很快达标，产品获得国家金质奖章。在满足用户需要的同时， 也为企业， 为国家创造了可观的经济效益。1993 年，兰化公司用自己的力量，将 10KT/aABS 装置改造成为 20KT/a 装置，也于同年达标。80 年代初，高桥化工厂也引进美国钢铁公司技术，建设了 10KT/a ABS 树脂装置。

90 年代是 ABS 树脂发展最快的年代。这期间，吉化公司 100KT/a 装置，大庆石化公司 50KT/a 装置，盘锦乙烯工业公司 50KT/a 装置，宁波甬兴化工厂 50KT/a，镇江国亨有限公司 40 KT/a 装置相继建成投产。兰化装置也有 20KT/a 改造成了 50KT/a。截止 2000 年底，国内 ABS 树脂生产能力已达 565 KT/a，居世界第 5 位。2000~2010 年间，吉化，兰州石化等公司都还有大规模扩大 ABS 能力的计划。

ABS 树脂的研究开发工作也在逐步发展壮大。最早进行研究工作的兰化公司一直坚持不断，多有创新。EBR 合成，在冷冻附聚法放大粒径研究的基础上，又开发了一步法和化学附聚法。一步法主要在乳化剂品种和加入方式上进行研究，在保证粒径 300nm 左右和凝胶含量 75%左右的前提下，聚合时间控制在 50 小时。而化学附聚法的时间已缩短为 35 小时。在接枝技术上在提高胶含量，氧化还原体系和氧化体系引发，提高接枝体系稳定性方面都做了卓有成效的工作。在 ABS 粉料和 SAN 树脂掺混上，在国内首 次提出 融熔 SAN 与 ABS 粉料在湿粉挤压机上造粒的路线。在新品种开发上，已开发生产了耐热，阻燃，头盔，汽车仪表板表皮，纱管等各种专用料。兰化公司有形成万吨级 ABS 树脂装置的能力，曾参与伊朗 3 万吨/年 ABS 树脂装置的投标。其他院校，企业也做了大量工作。高桥化工厂早期做了很出色的工作，吉化公司近期研究工作搞得很 不错。

ABS 树脂与聚碳酸酯，PBT，PET，PVC 等的合金研究也进行地有声有色。上海，广东，北京等省市的科研院所，合资企业进行了比较深入地工作，不少单位已向家电，汽车，电信行业提供了数量不大的产品。

ABS 树脂是对 GPPS，SAN 改性的增韧材料。河北工学院张留成教授等学者对增韧机理进行了一些研究工作，有专著出版。反映我国在 ABS 树脂基础研究方面也进行了有益的工作。但有关部门在宏观上尚缺乏安排，研究工作带有自发性，收效不够显著。

值得一提的是我国 ABS 树脂消费量已超过百万吨（很大部分是来料加工），成为世界第一消费大国。由于产量只有十几万吨，所以又是第一进口大国。

## 2.ABS 树脂生产技术现状

和世界其他国家一样，我国大部分 ABS 树脂也采用以 EBR 胶乳为主干，在乳液体系中，用苯乙烯和丙烯腈接枝，经过凝聚，洗涤，干燥得 ABS 粉料；用悬浮法生产 SAN 粒料，再加上增塑剂.热稳定剂，润滑剂等，用挤出造粒的方法造粒得成品。即所谓乳液~掺混路线。目前世界上 80~90%的 ABS 树脂是用这种方法生产的。

---

## 2.1 EBR 胶乳

以聚丁二烯胶乳为主，也有个别厂家使用 SBR 胶乳的。胶乳的粒径和凝胶量是 ABS 用胶乳最重要的指标。为了便于接枝并使产品有高的冲击强度，一般要求粒径 250~300nm，凝胶量 75%左右。为了改善 ABS 树脂综合性能，也有掺入更大粒径（如 500nm 以上）和小粒径（100nm 以下）的。

为了使 EBR 粒径和凝胶量符合要求，乳化剂品种及加入方式（分批加入），高的转化率，分散介质水的比例，电解质的用量等都进行了大量研究，使一步法乳液聚合日渐完善。国内兰化，吉化，大庆石化都用这种方法生产 EBR 或 SBR 胶乳。

EBR 胶乳聚合时间长短是提高产量，降低成本的重要途径，也是近年 EBR 研究的趋势。目前国内外聚合时间多在 20~35 小时。在使用附聚法或种子聚合的情况下，聚合时间缩短到了十几小时。

化学附聚法已用于工业生产，日本电气化学公司便是用这种方法生产 EBR 胶乳。兰化公司化学附聚法放大 EBR 胶乳粒径已进行了中试，试产的 ABS 树脂性能很好。

## 2.2.ABS 接枝技术

国内外一般采用乳液接枝聚合路线。以 EBR 胶乳或 SBR 胶乳为主干，在乳化剂，引发剂，调节剂存在下，用苯乙烯和丙烯腈接枝得接枝胶乳。经凝聚，洗涤，干燥得 ABS 粉料，再与 SAN 树脂掺混得成品 ABS 树脂。

ABS 接枝是放热反应，为避免反应过于激烈，因升温过快发生暴聚，一般采用氧化还原体系而能够在较低温度下进行。氧化剂用过氧化氢异丙苯，还原剂为硫酸亚铁，雕白块。使用油溶性引发剂，便于引发剂往胶乳颗粒内部渗透而形成内包藏 SAN，使胶乳颗粒体积效应更大，有利于冲击强度提高。

为了改善 ABS 外观，降低生产成本，一般接枝时用高胶量（45~60 重份）。这样在与 SAN 掺混时可以用更多的 SAN 树脂，尤其在用本体 SAN 树脂的情况下，成品 ABS 外观会大大改善。而且成本也会下降。高胶 ABS 粉料的干燥安全要充分重视，要在材料的氧化诱导期，粉料的堆密度（调整凝聚条件），系统粉料定期清扫避免积聚方面下工夫。也有在干燥系统使用氮封的，即干燥气流采用氮气，成本会高一些。

## 2.3.SAN 树脂的生产

SAN 树脂是 ABS 树脂的组分，也是 ABS 树脂的连续相，在透射电镜下呈透明状态。工业生产一般采用悬浮聚合法或本体聚合法。结合腈含量，分子量及其分布，支化和交联程度（表现为树脂密度），都会影响 ABS 树脂的性能。为了提高 ABS 粉料和 SAN 树脂的相容性，一般 SAN 树脂的分子量要低一些。用本体 SAN 树脂掺混的 ABS 树脂外观要白一些，比悬浮 SAN 要好。

## 2.4.掺混，

国内一般用干粉挤出机进行 ABS 粉和 SAN 粉料或粒料的掺混。二者的用量根据 ABS 产品的性能来确定。ABS 湿粉掺混挤压造粒技术，由于省却了湿粉干燥工序，避免了湿粉干燥时的氧化作用，使成品 ABS 树脂外观大大改善，在国外已得到广泛应用。兰化公司在国内首先使用了湿粉挤压造粒技术。90 年代初，国内也出现了外购 ABS 粉料，SAN 珠料用掺混法生产 ABS 的厂家，但由于市场起伏波动，加上原料来源不稳而陆续停产。

1986 年，吉化公司从日本 TEC-MTC 引进连续本体聚合技术，建设 10KT/a 装置，89 年 12 月建成投产。

### 3.ABS 树脂在国内的应用

1999 年,世界 ABS 树脂的需求量 3752KT,而中国的消费量为 1432.5KT,占总量的 38.2%。在 1999 年,北美需求量 670KT,西欧需求量 665KT,日本消费量 393.3KT。我国已成为世界第一大 ABS 消费国。同样在 1999 年,我国 ABS 生产能力 330KT,产量 120.3KT,自给率不到 10%。为了满足巨大的需求,每年都要进口大量 ABS。主要进口来源是我国台湾省,日本和韩国占总进口量的 80%以上,从台湾省进口量最大,约占 45%;日本和美国进口比例逐年下降,韩国和泰国比例逐年上升。主要进口地区是广东省,占国内总进口量的 80%以上;浙江,上海和福建的进口量上升较快。但来料加工的比例也在下降,一般贸易比例明显上升,这说明我国严厉打击走私的政策已初见成效。

1997~1999 年,我国 ABS 消费增长率高达 18%,主要和这个期间电视,冰箱,空调等的大发展有关。2000 年后,随着家电行业的发展渐缓,ABS 的消费增长势头也会趋缓,预计 1999~2015 年的年均增长率,为 2.1%。这就反映出我国 ABS 消费结构的特点是高度集中在各种家电配件上,见表 21,其比例占 85%以上:玩具等轻工业品也是消耗 ABS 较多的领域;交通运输工具,建筑材料是未来 ABS 消费心的增长点,前景乐观。

从我国 ABS 消费量,产能,产量数据看,如何提高 ABS 消费的国产化率仍是摆在我们面前的大问题。提高质量,降低成本,开发专用料都是增强竞争力的主要途径,在入世后争取公平竞争,反对倾销,打击走私,尤其是在近几年,也是要注意采用的重要手段。

### 4、ABS 树脂发展建议

尽管我国已成为世界第一大 ABS 消费国家,但按人口平均消费计,仍然是不高的。如果能像世界其他国家一样,在汽车,建材领域打开市场,对 ABS 需求量会更大。也就是说还有相当大的发展潜力。目前我国 ABS 消费量占世界总消费量的 1/3,但生产能力和产量不到世界总生产能力和总产量的 6%和 4%,而我国现有和在建的 ABS 装置生产能力远不能满足要求。因此,今后还应增加 ABS 生产能力,提高自给率,。但是,在发展过程中要充分考虑目前世界,尤其周边国家和地区生产能力已严重过剩这一现实。我国即将加入 WTO,国内市场和国际市场就要接轨,世界及周边地区市场的供过于求必将对国内市场产生很大影响,使国内生产厂面临激烈的市场竞争(这种竞争已经存在)。在这样的市场环境下建设新装置,必须考虑未来产品的市场竞争能力,除质量好,成本低以外,还应当有特色,适合专门用途,如发展耐热,阻燃,耐候,高光泽,高抗冲,高流动,抗静电,透明产品,或连带开发合金产品,以保证产品在未来市场竞争中具有较强的竞争力。

注意调整产品结构。改变 ABS 主要用于家用电器的状况,目前家用电器尤其是大型家用电器增长率下降,ABS 的需求也会减少。而汽车工业已作为我国的支柱产业,2000 年汽车产量 300 万辆,2010 年将达 600 万辆,该领域蕴藏着 ABS 巨大的市场,应该发展汽车用 ABS 专用料(仪表板表皮用料,较高温度下另部件用耐热 ABS 等)。欧,美,日等发达国家把汽车领域作为 ABS 三大市场之一,每年大约用掉 50 万吨 ABS,这足以促使我们的 ABS 生产厂家把注意力集中到汽车专用 ABS 的开发上。作为建材用的 ABS 管材,是美国 ABS 的第三大市场,占其 ABS 总消费量的 14%,西欧 ABS 管材占 ABS 总消费量的 4%。我国在这方面刚刚起步,建材部等国家部委对使用化学建材早就提出了要求,湖南湘潭精益工程塑料厂等单位在这方面做了一些有益的探索。兰化合成橡胶厂提供的高强



---

度 ABS 可以满足管材 ABS 的要求。日本等一些发达国家宾馆卫生间墙体表面，地面，盥洗台面，马桶全部 ABS 板材，美观大方。如果我国的宾馆卫生间也照此办理，那将需要多少 ABS！

加强研究开发工作。90 年代以来，尽管引进了不少国外技术，兰化，吉化等单位也一直在进行研究工作，但仍有不少技术问题没有解决。如：ABS 综合性能改进，多品种开发，ABS 着色技术，ABS 湿粉挤压造粒技术改进完善，ABS 技术成套并用中国自己的技术建设工业装置甚至出口，有关 EBR 粒径放大，ABS 接枝技术，ABS 增韧机理等方面的基础研究等等。

中国是 ABS 第一消费大国，而且将来也会是第一消费大国。中国也应当是开发生产大国！我们已经有了一个基础。石油石化两大公司重组后，应该利用行业的力量，通过国家有关部门协调，认真规划，有计划地发展 ABS 树脂。ABS 是一种价格低廉的，在许多方面可以作为工程材料使用的塑料，有巨大的市场潜力。我们相信，由于我国已有雄厚的石化工业的基础，在 21 世纪我国 ABS 树脂一定会有一个大的发展！

## EVA 材料简介

材料 2101 赵嘉俊

EVA 材质是指乙烯-醋酸乙烯共聚物或用其所制成的商品所使用的材料，EVA 是无毒、无害的材质，并且也是一种环保材料，具有耐酸碱性、耐低温性、耐臭氧和霉变等特点。当成分较高时，具有橡胶般的弹性以及更为清晰的透明度。当成分较低时，柔软并且具有较大的冲击度。EVA 材质容易被热分解，具有承受热性能较差、不容易被划伤等缺点，并且 EVA 材质所释放的气体有毒。部分产品在使用 EVA 材质时会对商品进行发泡，在发泡过程中会使甲酰胺这一物质产生。甲酰胺是一种低毒类的化合物，会通过呼吸道进入身体，导致中枢神经系统和肝系统受到损伤，也会使皮肤出现过敏症状。

EVA 在我国发展史：

初始阶段：

20 世纪 70 年代初，我国开始进行 EVA 中压法和高压法聚合工艺的研究。1976 年，北京有机化工厂建成 20 吨/年中试装置，用溶液法工艺生产 EVA 乳液。

20 世纪 80 年代，大庆石化引进德国伊姆豪森管式法 LDPE 装置，可兼产 EVA 树脂。1982 年，上海化工研究院建成 50 吨/年中试装置，采用高压法技术生产 VA 含量为 10% 以上的 EVA 树脂。1986 年，上海石化聚乙烯装置进行了小规模 EVA 树脂的生产，并于 1994 年完成了 EVA 系统改造。

发展阶段：

1995 年，北京东方石油化工有限公司有机化工厂（原北京有机化工厂，今隶属中国石化燕山石化）从意大利埃尼化学公司引进的 EVA 树脂生产装置建成投产，填补了我国无 EVA 树脂工业化生产装置的空白。该装置的设计生产能力为 4 万吨/年。

2001 年，燕山石化建设的 20 万吨/年高压管式法聚乙烯装置，可兼产 EVA 树脂。该装置引进埃克森美孚的专利技术，采用高压管式法生产，具有生产压力高、长支链少、产品均匀性好等特点。

2005 年，扬子石化-巴斯夫有限责任公司建成投产两条 LDPE 生产线，设计能力均为 20 万吨/年，有一条生产线专用于生产 EVA 树脂。

---

2006 年，大庆石化建设的 20 万吨/年 LDPE 装置，可兼产 EVA 树脂产品。

2010 年，由中国石化和杜邦（中国）公司合资的北京华美聚合物有限公司 EVA 树脂生产装置，在燕山石化建成投产。该装置利用杜邦的釜式法生产技术，装置生产能力为 6 万吨/年。

现状：

截至 2020 年底，国内 EVA 总产能达到 97.2 万吨/年。2020 年，相继投入预涂覆和光伏等新兴领域的开发。

2022 年 3 月 3 日，中科炼化 20 万吨/年 EVA 装置一次开车成功。至此，燕山石化、扬子石化、中科炼化都能生产 EVA，中国石化完成 EVA 产品在华北、华东、华南市场的布局。

## 中国 PBT 行业发展历程：

材料 2101 陈仕文

PBT 在 1970 年代初期由美国 Celanese 公司研究成功，并以 Celanex 商品名上市，随后世界厂商德国 BASF、Bayer、美国 GE、Ticona，日本 Toray、三菱化学，中国台湾新光合纤、长春人造树脂、南亚塑料等公司先后投入生产行列，生产厂商共计三十余家。我国 PBT 的生产经历了三个阶段。第一阶段为起步阶段（20 世纪 70 年代—90 年代中期）。在这一阶段，上海涤纶厂、北京化工研究院、四川晨光化工研究院等相继进行了研究开发，主要采用 DMT 生产工艺，基本停留在中试水平，装置规模在数百吨至上千吨，采用 DMT 生产工艺的有江苏江阴三房巷实业集团、兵阳石油化工总厂等，但由于 DMT 法生产工艺的固有缺陷，目前均处于停产状态。第二阶段为发展阶段（1996-2006）。这一阶段实现了国内 PBT 的工业化生产。1996 年中石化仪征化纤公司引进了德国 ZIMMER(吉玛公司)的连续酯化聚合工艺，建成了 2 万 t/a 的 PBT 生产装置，但由于生产 PBT 主要原料 1,4-丁二醇国内严重短缺，极大限制了 PBT 产业的正常发展。国内 PBT 价格昂贵且供应短缺，主要依靠进口。

第三阶段为成熟阶段（2006 年以来）。2006 年江苏江阴和时力公司开发了连续直接酯化法生产 PBT 的工艺装置，实现了自纤维 PBT 切片到 PBT 纤维的完整产业链。随后 PBT 下游市场应用范围不断扩大，我国 PBT 生产进入成熟阶段。

中国 PBT 行业市场容量：近年来随着行业新建产能的逐步投放，我国 PBT 行业产能增长明显，行业开工率处于较低水平，行业整体呈现出产能过剩的态势。目前我国 PBT 树脂行业参与者有南通星辰、仪征化纤、长春化学、江阴和时利、新疆屯河、江阴三房巷、康辉石化、开祥化工、福化工贸、山东维焦、无锡兴盛、宿迁鑫博等企业。

2019 年我国 PBT 行业产量约 72.2 万吨，进口量 20.3 万吨，出口量 25.1 万吨，PBT 行业表观消费量 67.4 万吨。近几年我国 PBT 市场供需平衡情况如下表所示：

PBT 作为最重要的通用工程塑料之一，高机械强度和优越的电性能使其在汽车和电子电器领域有着广泛的应用。而且 PBT 的低吸湿性使其加工过程中熔体更稳定，熔化温度更低，结晶速度更快，因此更易加工和加工时间更短。这些特性使 PBT 工程塑料的消费量远大于同属于聚酯类工程塑料的 PET 和聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯（PCT）等产品。近年来随着国内产能的释放和需求市

场的不断扩大，PBT 产品价格总体出现下降的趋势，2019 年 PBT 树脂价格为 1.37 万元/吨，国内 PBT 树脂市场规模为 92.62 亿元。

PBT 早是德国科学家 P.Schlack 于 1942 年研制而成，之后美国 Celanese 公司（现为 Ticona）进行工业开发，并以 Celanex 商品名上市，于 1970 年以 30% 玻璃纤维增强塑料投放市场，商品名为 X-917，后改为 CELANEX。1971 年 Eastman 公司推出了有玻璃纤增强和不增强的产品，商品名 Tenite(PTMT)；同年 GE 公司也开发出同类产品，有不增强、增强和自熄性的三个品种。随后世界知名厂商德国 BASF、Bayer、美国 GE、Ticona，日本 Toray、三菱化学，台湾新光合纤、长春人造树脂、南亚塑料等公司先后投入生产行列，全球生产厂商共计三十余家。

一、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）的概述：聚对苯二甲酸丁二醇酯（Polybutylene terephthalate），又名聚对苯二甲酸四次甲基酯。简称 PBT。它是对苯二甲酸与 1,4-丁二醇的缩聚物。PBT 和 PET 一起被称为热塑性聚酯。

二、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）的特性与应用：

1、PBT 的特性：

a、机械性能：强度高、耐疲劳性、尺寸稳定、蠕变也小（高温条件下也极少有变化）；

b、耐热老化性：增强后的 UL 温度指数达 120~140℃（户外长期老化性也很好）；

c、耐溶剂性：无应力开裂；

d、对水稳定性：PBT 常温下遇水不易分解（高温、高湿环境下使用需谨慎）；

e、电气性能：1、绝缘性能：优良（潮湿、高温也能保持电性能稳定,是制造电子、电器零件的理想材料）；2、介电系数：3.0-3.2；3、耐电弧性：120s

f、成型加工性：普通设备注塑或挤塑。由于结晶速度快，流动性好，模具温度也比其他工程塑料要求低。在加工薄壁制件时，仅需几秒钟，对大部件也只要 40-60s 即可。

2、PBT 的应用（通常指改性品种）：

a、电子电器：连接器、开关零件、家用电器、配件零件、小型电动罩盖（耐热性、阻燃性、电气绝缘性、成型加工性）；

b、汽车：1、外装零件：主要有转角格栅、发动机放热孔罩等；2、内部零部件：主要有内镜撑条、刮水器支架和控制系统阀；3、汽车电器零件：汽车点火线圈绞管和各种电器连接器等。（PBT 用于汽车上的数目还不及尼龙、聚碳和聚甲醛，但随着低翘曲性 PBT 的出现，今后必将在汽车零部件上得到更多的应用）

c、机械设备：视频磁带录音机的带式传动轴、电子计算机罩、水银灯罩、电熨斗罩、烘烤机零件以及大量的齿轮、凸轮、按钮、电子表外壳、照相机的零件（有耐热、阻燃要求）

三、PBT 塑料的粘接：根据不同需要，可以选择以下粘合剂：

1. TG-3200：单组分常温固化软弹性防震粘合剂，耐高低温，但粘接速度慢，胶水通常要 1 天或几天时间才能固化完毕。

2. TS-8602 瞬间粘接剂，可以数秒钟或数十秒钟快速粘合 PBT，但胶层硬脆，不耐水。

3. TE-9270 类，双组分胶，胶层柔软，适合 PBT 大面积粘接或复合。但耐高温性能较差。

4. TE-9249 类胶：双组分胶，耐高温。

5. sili-1706：单组份室温硫化胶，固化后是弹性体具有的防水，防震粘合剂，耐高低温，1-2mm 厚度的话，5-6 小时基本固化，有一定的强度。完全固化的话需要至少 24 小时。单组份，不需要混合，挤出后涂抹静置即可，无需加温。

PBT 的工艺特点：PBT 注塑之前一定要在 110~120℃ 的温度下干燥 3 小时左右，成型加工温度为 250~270℃，模温控制在 50~75℃ 为宜。因该料从熔融状态一经冷却，则会立即凝固结晶，故其冷却时间较短；若喷嘴温度控制不当（偏低），流道（水口）易冷却固化，会出现堵嘴现象。若料筒温度超过 275℃ 或熔料在料筒中停留时间超过 30 分钟，易引起材料分解变脆。PBT 注塑时需用较大水口进胶，不宜使用热流道系统，模具排气要良好，宜用“高速、中压、中温”的

条件成型加工，防火料或加玻纤的 PBT 水口料不宜再回收利用，停机时需用 PE 或 PP 料及时清洗料管，以免碳化。

PBT 的加工条件：干燥温度（℃）110~120 干燥时间约（hr）2~3 模具温度（℃）50~75 残料量（mm）2~6 熔胶温度（℃）250~270 背压（MPa）5~10 注射压力（MPa）100~140 锁模力约(ton/in<sup>2</sup>)3~4 注塑速度高速回料转速(rpm)70~90 螺杆类别标准螺杆（直通式喷嘴）停机处理关料闸啤清即可碎料翻用（%）15~25 备注：防火 PBT 需要用 PE 料过炮，水口料不宜回收利用。PBT 的模具制作：合适壁厚 mm）1.5~4（排气要充分）浇口设计不宜用热流道系统；大部分浇口均宜，因为需高速注塑，浇口通常要较大，针点形、潜水浇口的直径应为 1.5mm 收缩率（%）1.7~2.3%，成型后 48 小时内仍有少许收缩（0.05%）

无卤 PBT 树脂即聚对苯二甲酸丁二醇酯，作为五大通用工程塑料之一，主要用于 PBT 改性、PBT 抽丝、拉膜、pbt 光纤护套等领域，在增强改性后可广泛应用于汽车制造、电子电气、仪表仪器、照明用具、家电、纺织、机械和通讯等领域。近年来由于国内相关产业的发展，PBT 树脂需求逐年增加。日本和台湾 PBT 生产企业自 2002 年以来大幅增加产能，近三年对我出口量增幅较大，现已占中国大陆总进口的 90%左右，对国内 PBT 生产企业造成了冲击。受国际金融危机、人民币升值等影响，2009 年 1-6 月，中国聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）进口数量为 50368 吨，较 2008 年同期减少 35.7%；进口金额 11781 万美元，较 2008 年同期减少 40.4%。

随着中国国民经济的迅速发展，特别是下游电子产业和汽车产业的快速发展，推动了 PBT 市场需求的迅猛增长。在国家针对进口产品进行反倾销的情况下，随着与金融危机造成的萧条局面完全不同的车市火爆异常，政府鼓励汽车消费的各项利好政策以及汽车下乡等活动更是起到了推波助澜的效果。随着近年汽车行业对塑料的迅猛需求，我国塑料产业和汽车产业已形成“一荣俱荣、一损俱损”之势。塑料业内人士将目标转向了 PBT 塑料改性，使用更轻、更强、更好的汽车配件来缓解油价过高的局面。

改性 PBT 塑料是指在聚合物(树脂)中加入小分子无机物或有机物，通过物理或化学作用，从而赋予其某种性能(机械加工性能)或使其某种性能获得改善。如增韧、增强、增塑、阻燃等，而通过改性技术使得塑料变得具有新特征，而这其中要属在汽车和家电领域，改性 PBT 塑料的应用以及发展潜力最为巨大了。

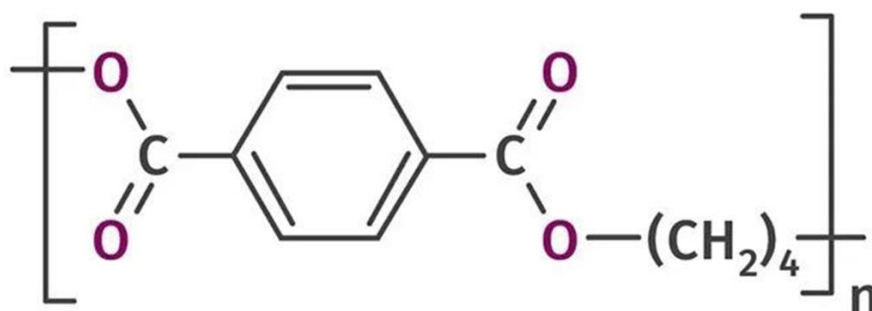
改性 PBT 塑料是最重要的汽车轻质材料，它不仅可减轻零部件约 40%的质量，而且还可以使采购成本降低 40%左右，因此近年来在汽车中的用量迅速上升。目前汽车内饰件已基本实现塑料化，“以塑代钢”的汽车发展正在带动着改性 PBT 塑料在汽车应用中向着更广阔的领域不断开拓创新。

在汽车制造领域，PBT 广泛地用于生产保险杠、化油器组件、挡泥板、扰流板、火花塞端子板、供油系统零件、仪表盘、汽车点火器、加速器及离合器踏板等部件。PBT 水口与增强 PA、PC、POM 在汽车制造业中的竞争十分激烈，PA 易吸水，PC 的耐热性耐药性不及 PBT；在汽车用途接管方面，由于 PBT 的抗吸水性优于 PA，将会逐渐取代 PA。在相对湿度较高、十分潮湿的情况下，由于潮湿易引起塑性降低，电器节点处容易引起腐蚀，常可使用改性 PBT。在 80℃、90%相对湿度下，PBT 仍能正常使用，并且效果很好。

其中 PBT/PC 合金，在高级轿车中应用最为广泛；它的耐热性好，耐应力开裂，具有优良的耐磨，耐化学腐蚀性，低温冲击强度高，易加工和涂饰性好，主要应用于高档轿车保险杠，车底板，面板和摩托车护板等。

在 20 世纪 50 年代初期至 20 世纪 70 年代中期的这段时间，虽然织物用纤维（半结晶状态）和饮料瓶（无定形状态）为 PET 聚酯纤维的应用创造了大幅增长的市场机遇，但这种聚合物缓慢结晶的特性，却使其在诸如注射成型这一类的加工中很难被选中。为改变这一加工特性，早期对材料创新的尝试导致了不良的抗冲击性能，而且要求模温超过 150°C 才能完全结晶。1978 年，杜邦公司首次作了成功的尝试，使得这种材料为注射成型商提供了更加友好的加工性能。然而，就在此前的大约 10 年，在 PET 化学材料上出现了一个变形品种，它规避了 PET 存在的缓慢结晶问题，从而实现了商业化，这就是聚对苯二甲酸丁二醇酯（简称 PBT）。1969 年，塞拉尼斯成为第一家推出 PBT 的公司，紧随其后，GE 塑料也于 1972 年推出了这种材料。PBT 早期的应用是电气和电子产品，在这些应用领域中，该材料的性能及其所成型部件的尺寸，都要比一旦吸收了大气中水分的尼龙要更加稳定。PBT 的化学成分与 PET 的非常相似，虽然如此，一个微妙的差异却使其利弊相伴。附图显示了 PBT 中重复单元的化学结构。生产这种聚合物与生产 PET 的化学反应基本相同，只是用丁二醇取代了乙二醇。

Structure of the Repeating Unit in Polybutylene Terephthalate (PBT)



如图所示：生产 PBT 与生产 PET 的化学反应基本相同，只是用丁二醇取代了乙二醇

由于丁二醇是一种四碳醇，而乙二醇是一种二碳醇，因此产生的聚合物结构在每个重复单元中都含有一段较长的直碳链。这些链段在分子水平上有较大的移动自由度，从而稀释了芳香环的强化和硬化作用。这种增强的分子流动性加快了 PBT 的结晶速度，使得填充和未填充的 PBT 总是处于半晶态。这种对芳香环的稀释也是有代价的，如果比较 PET 和 PBT 的性能就可以发现这一点。在未填充状态下，PET 是典型的非晶态，而 PBT 是半晶态。要想在 PET 中获得有用的结晶度水平，可用的技术包括加入填料，最常用的填料是玻璃纤维。30%玻纤填充的这两种材料的热性能和力学性能数据表明，一旦调整 PET 的配方以提供结晶度，芳香环的紧密堆积就会在性能上带来明显的优势。1978 年，随着这种结晶缓慢的问题得到解决，这种性能优势就促使许多终端用户从使用增强型 PBT 转向使用增强型 PET，当然，这也存在一些挑战。首先，为了使任何半结晶的聚合物得到适当的结晶度，必须使模温高于聚合物的玻璃化转变温度，所以，PBT 在高

---

于 75°C 的模温下才能完全结晶，而 PET 却需要模温接近 95°C，这一温度适用于一种最佳成核的 PET。许多跟随杜邦公司进入增强 PET 市场的材料生产商推出的材料，要求模温高达 120°C 才能完全结晶，这对于许多加工商而言意味着很大的障碍，因为需要使用热油或加压水系统。PBT 与 PET 的另一个显著区别是它们对水解的敏感性。虽然结晶的 PET 为在纤维和织物中的应用提供了一种抗水解的措施，但这种材料在熔融加工温度下对水解降解却非常敏感。虽然 PBT 具有同样的敏感性，但 PBT 水解的速度要慢得多，因此加工商们通常可以不受限制地去成型潮湿的 PBT，但成型潮湿的 PET 几乎总是导致力学性能的丧失。那些熟悉 PBT 成型工艺的加工商们在开始加工 PET 时，经常会遇到聚合物降解的问题，这引发了很多关于干燥 PET 要比干燥 PBT 更难的话题。但研究表明，在任何给定的干燥条件下，这两种聚合物的除湿速率基本相同。不同之处在于，PBT 通常可以允许水分含量超过建议的最大值、熔化温度足够低以及在机筒中的停留时间很短，而 PET 则不能容忍这种情况。所以，如果一个成型商遇到了干燥 PET 的问题，很可能他在干燥 PBT 时也遇到了问题，只是没有注意到。更糟糕的是，PET 能与多余的水分发生有效的反应，从而不会显示出因使用潮湿材料而导致的传统的成型缺陷，由湿的 PET 成型出的部件看起来和干的 PET 成型的部件一样好或者更好。PET 与 PBT 之间的另一个有趣的区别体现在增强型的注射级别上。PET 通常有较低的熔体粘度，因此更容易在成型部件中产生富集树脂的外观，这推动了开发出这两种聚合物的混合材料，以改善 PBT 的表面质量。GE 塑料（现在的 SABIC）推出的 Valox 800 系列就是使用这种混合方法在成型部件上获得最佳表面质量的一个早期例子，现在市面上依然有售。还有第三种聚酯纤维也符合这种一般的化学模式，它处于 PBT 与 PET 之间，在商业上被称为聚对苯二甲酸三甲酯（简称 PTT），也可以简单地称其为聚丙烯对苯二甲酸酯，因为一个序列中的 3 个亚甲基叫做丙烯。作为聚合物重复单元中的一部分，PET 有 2 个亚甲基，而 PBT 有 4 个，PTT 则有 3 个，所以，在 PET 和 PBT 之间插入 PTT，就可以很容易地预测出材料的性能。PTT 是由对苯二甲酸与丙二醇（确切地说是 1,3-丙二醇）发生反应而被制成的。有趣的是，同样的两个人 John Rex Whinfield 和 James Tennant Dickson 首先发明了 PET，然后于 1941 年发明了 PTT。虽然人们很早就认识到 PTT 适用于纤维，但由于生产丙二醇的成本高，导致这种材料未能商业化。壳牌于 20 世纪 60 年代开始大量生产丙二醇，20 世纪 90 年代，壳牌的化学家们采用一种被称为“氢甲酰化反应转化为环氧乙烷”的工艺，显著提高了丙二醇的产量，从而为 PTT 的商业化生产打开了大门。RTP 公司以纤维形式销售商品名为 Corterra、适合熔体加工的广泛的 PTT 配混料。和 PBT 一样，这种 PTT 配混料拥有未填充的或含有各种填料及增强材料的品种。总之，在一般类别的聚酯纤维中，这 3 种化学原料只是冰山一角。聚酯纤维的用途非常广泛，在许多商用材料中都含有聚酯纤维原料。

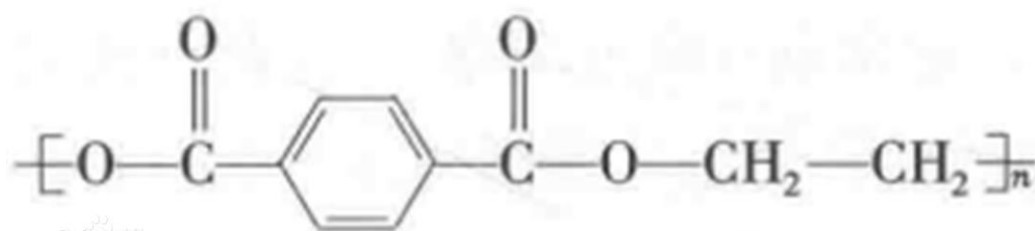
## PET

材料 2102 孙浩

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），化学式为  $(C_{10}H_8O_4)_n$ ，是由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换或以对苯二甲酸与乙二得。属结晶型饱和聚酯，为乳白色或浅黄色、高度结晶的聚合物，表面平滑有光泽，是生活中常见的一种树脂，可以分为 APET、RPET 和 PETG。在较宽的温度范围内具有优良的物理机械性能，使



用温度可达 120℃，电绝缘性优良，甚至在高温高频下，其电性能仍较好，但耐电晕性较差，抗蠕变性，耐疲劳性，耐摩擦性、尺寸稳定性都很好。



#### 简介

英文名： polyethylene terephthalate（简称 PET）

别名：聚对苯二甲酸乙二醇酯

CAS 号：25038-59-9

熔点：250-255℃

聚对苯二甲酸乙二醇酯是热塑性聚酯中最主要的品种，俗称涤纶树脂。它是由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换或以对苯二甲酸与乙二醇酯化先合成对苯二甲酸双羟乙酯，然后再进行缩聚反应制得。与 PBT 一起统称为热塑性聚酯，或饱和聚酯。

1946 年英国发表了第一个制备 PET 的专利，1949 年英国 ICI 公司完成中试，但美国杜邦公司购买专利后，1953 年建立了生产装置，在世界最先实现工业化生产。初期 PET 几乎都用于合成纤维（我国俗称涤纶、的确良）。80 年代以来，

---

PET 作为工程塑料有突破性的发展，相继研制出成核剂和结晶促进剂，目前 PET 与 PBT 一起作为热塑性聚酯，成为五大工程塑料之一。

PET 分为纤维级聚酯切片和非纤维级聚酯切片。①纤维级聚酯用于制造涤纶短纤维和涤纶长丝，是供给涤纶纤维企业加工纤维及相关产品的原料。涤纶作为化纤中产量最大的品种。②非纤维级聚酯还有瓶类、薄膜等用途，广泛应用于包装业、电子电器、医疗卫生、建筑、汽车等领域，其中包装是聚酯最大的非纤维应用市场，同时也是 PET 增长最快的领域。

大量用作纤维，而工程塑料树脂可分为非工程塑料级和工程塑料级两大类，非工程塑料级主要用于瓶、薄膜、片材、耐烘烤食品容器等。

PET 是乳白色或浅黄色、高度结晶的聚合物，表面平滑有光泽。在较宽的温度范围内具有优良的物理机械性能，使用温度可达 120℃，电绝缘性优良，甚至在高温高频下，其电性能仍较好，但耐电晕性较差，抗蠕变性，耐疲劳性，耐摩擦性、尺寸稳定性都很好。PET 有酯键，在强酸、强碱和水蒸汽作用下会发生分解，耐有机溶剂、耐候性好。缺点是结晶速率慢，成型加工困难，模塑温度高，生产周期长，冲击性能差。一般通过增强、填充、共混等方法改进其加工性和物性，以玻璃纤维增强效果明显，提高树脂刚性、耐热性、耐药品性、电气性能和耐候性。但仍需改进结晶速度慢的弊病，可以采取添加成核剂和结晶促进剂等手段。加阻燃剂和防燃滴落剂可改进 PET 阻燃性和自熄性。

#### 优点

- 1.有良好的力学性能，冲击强度是其他薄膜的 3~5 倍，耐折性好。
- 2.耐油、耐脂肪、耐稀酸、稀碱，耐大多数溶剂。
- 3.可在 55-60℃温度范围内长期使用，短期使用可耐 65℃高温，可耐-70℃低温，且高、低温时对其机械性能影响很小。
- 4.气体和水蒸气渗透率低，既有优良的阻气、水、油及异味性能。
- 5.透明度高，可阻挡紫外线，光泽性好。
- 6.无毒、无味，卫生安全性好，可直接用于食品包装

#### 性能

PET 是乳白色或浅黄色高度结晶性的聚合物，表面平滑而有光泽。耐蠕变、耐抗疲劳性、耐磨擦和尺寸稳定性好，磨耗小而硬度高，具有热塑性塑料中最大的韧性；电绝缘性能好，受温度影响小，但耐电晕性较差。无毒、耐气候性、抗化学药品稳定性好，吸水率低，耐弱酸和有机溶剂，但不耐热水浸泡，不耐碱。

PET 树脂的玻璃化温度较高，结晶速度慢，模塑周期长，成型周期长，成型收缩率大，尺寸稳定性差，结晶化的成型呈脆性，耐热性低等。

通过成核剂以及结晶剂和玻璃纤维增强的改进，PET 除了具有 PBT 的性质外，还有以下的特点。

- 1.热变形温度和长期使用温度是热塑性通用工程塑料中最高的。
- 2.因为耐热高，增强 PET 在 250℃的焊锡浴中浸渍 10s，几乎不变形也不变色，特别适合制备锡焊的电子、电气零件。
- 3.弯曲强度 200MPa，弹性模量达 4000MPa，耐蠕变及疲劳性也很好，表面硬度高，机械性能与热固性塑料相近。
- 4.由于生产 PET 所用乙二醇比生产 PBT 所用丁二醇的价格几乎便宜一半，所以 PET 树脂和增强 PET 是工程塑料中价格最低的，具有很高的性价比。

为改进 PET 性能，PET 可与 PC、弹性体、PBT、PS 类、ABS、PA 形成合金。



---

PET（增强 PET）主要采取注射成型法加工，其他方法还有挤出、吹塑、涂覆和焊接、封接、机加工、真空镀膜等二次加工方法。成型前须充分干燥。

聚对苯二甲酸乙二醇酯是由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇酯交换或以对苯二甲酸与乙二醇酯化先合成对苯二甲酸双羟乙酯，然后再进行缩聚反应制得。属结晶型饱和聚酯，平均分子量 $(2-3) \times 10^4$ ，重均与数均分子量之比为 1.5-1.8。玻璃化温度 80℃，马丁耐热 80℃，热变形温度 98℃（1.82MPa），分解温度 353℃。具有优良的机械性能，刚性高，硬度大，吸水性很小，尺寸稳定性好。韧性好，耐冲击、耐摩擦、耐蠕变。耐化学性好，溶于甲酚、浓硫酸、硝基苯、三氯醋酸、氯苯酚，不溶于甲醇、乙醇、丙酮、烷烃。使用温度-100~120℃，弯曲强度 148-310MPa。

吸水性：0.06%-0.129%

冲击强度：64.1-128J/m

洛氏硬度：M 90-95

伸长率：1.8%-2.7%

用途

在塑料分类中，PET 的代号是 1 号，作用广泛：

主要应用为电子电器方面有：电气插座、电子连接器、电饭煲把手、电视偏向轭，端子台，断电器外壳、开关、马达风扇外壳、仪表机械零件、点钞机零件、电熨斗、电磁灶烤炉的配件；汽车工业中的流量控制阀、化油器盖、车窗控制器、脚踏变速器、配电盘罩；机械工业齿轮、叶片、皮带轮、泵零件、另外还有轮椅车体及轮子、灯罩外壳、照明器外壳、排水管接头、拉链、钟表零件、喷雾器部件。

另外：

可纺成聚酯纤维，即涤纶。

可制成薄膜用于录音、录像、电影胶片等的基片、绝缘膜、产品包装等。

作为塑料可吹制成各种瓶，如可乐瓶、矿泉水瓶等。

可作为电器零部件、轴承、齿轮等。

加工方法

涤纶聚酯由对苯二甲酸与乙二醇缩聚而成，遵循线形缩聚的普遍规律。生产涤纶聚酯，先后发展有酯交换法和直接酯化法两种合成技术。

（1）酯交换法或间接酯化法

这是传统生产方法，由甲酯化，酯交换，终缩聚三步组成，甲酯化的目的是便于对苯二甲酸二甲酯精制提纯。

①甲酯化：对苯二甲酸与稍过量甲醇反应，先酯化成对苯二甲酸二甲酯。蒸出水分，多余甲醇，苯甲酸甲酯等低沸物，再经精馏，即得纯的对苯二甲酸二甲酯。

②酯交换：190~200℃下，以醋酸锑和三氧化锑作催化剂，使对苯二甲酸二甲酯与乙二醇（摩尔比约 1:2.4）进行酯交换反应，形成聚酯低聚物。馏出甲醇，使酯交换充分。

③终缩聚：在高于涤纶熔点下，如 283℃，以三氧化锑为催化剂，使对苯二甲酸乙二醇酯自缩聚或酯交换，借减压和高温，不断馏出副产物乙二醇，逐步提高聚合度。

---

甲酯化和酯交换阶段，并不考虑等基团数比。终缩聚阶段，根据乙二醇的馏出量，自然的调节两基团数的比，逐步逼近等物质的量，略使乙二醇过量，封锁分子两端，达到预定聚合度。

## (2) 直接酯化法

对苯二甲酸提纯技术解决后，这是优先选用的经济方法。对苯二甲酸与过量乙二醇在 200℃ 下先酯化成低聚合度（如  $X=1\sim 4$ ）聚对苯二甲酸乙二醇酯，而后在 280℃ 下终缩聚成高聚合度的最终聚酯产品（ $n=100\sim 200$ ），这一步与间接酯化法相同。

随着缩聚反应程度的提高，体系粘度增加。在工程上，将缩聚分段在两反应器内进行更为有利。前段预缩聚：270℃，2000~3300Pa。后段终缩聚：280~285℃，60~130Pa。

## 成型加工

PET 的成型加工可以注塑、挤出、吹塑、涂覆、粘结、机加工、电镀、真空镀金属、印刷。以下主要介绍二种。

1、注塑级：① 温度设定：射嘴：280~295℃、前段 270~275℃、中段 265~275℃、后段 250~270℃；螺旋杆转速 50~100 转/min、模具温度 30~85℃、非结晶型之模具为 70℃ 以下、背压 5-15KG。② 试用除湿干燥机、料管温度 240~280℃、射出成型温度 260~280℃、干燥温度 120~140℃、须时 2~5 小时。

2、薄膜级：先将 PET 树脂切片预干燥，以防水解，然后在挤出机中于 280℃ 经 T 形模挤出无定型厚片，经过冷却转鼓或冷却液进行骤冷，使其保持无定形态，以便拉伸定向。厚片再经拉幅机双向拉伸，就成 PET 薄膜。纵向拉伸就是将厚片预热至 86~87℃，并在此温度下沿厚片平面延伸方向拉伸 3 倍左右，使之取向可以提高结晶度达到较高温度：横向拉伸预热温度 98~100℃，拉伸温度 100~120℃ 拉伸比 2.5~4.0，热定型温度 230~240℃。纵横向拉伸后的薄膜还需经过热定型，以消除由拉伸产生的膜变形，制成热稳定性较好的薄膜。

# 我国 PMMA 的发展史

材料 2102 程俊超

1955 年 4 月 1 日朱秀昌和曹家桢测定了不同苯二酸二丁酯含量的聚甲基丙烯酸甲酯的软化温度、低温弹性模数，从低温弹性模数说明添加苯二酸二丁酯后改进了聚甲基丙烯酸甲酯的低温度冲击强度。

1957 年 4 月 1 日钱人元，施良和和史观一用实验数据验证性粘数理论，得出聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度对切变速度的依赖性有重要的影响。

1958 年至 1962 年钱人元在聚甲基丙烯酸甲酯混合溶剂体系中做了大量的实验，聚甲基丙烯酸甲酯与其他化学物质混合后其性质发生了变化。

1978 年 6 月 30 日湖北医学院附属口腔医院口腔颌面外科用聚甲基丙烯酸甲酯代替下颌骨。

1979 年 8 月 29 日张森发研究聚乙烯醇—聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚纤维，这种纤维既保持维纶特性，又具备其它合纤难以具备的特殊性能的改性纤维。

---

1982 年 4 月 2 日李卓美研究水解聚甲基丙烯酸甲酯，认为其可以提高降失水效果。

1983 年 5 月 1 日，梁海林用气相法白炭黑和聚甲基丙烯酸甲酯增稠硝酸基液体炸药。

1985 年 6 月 30 日陈安民利用庆大霉素-聚甲基丙烯酸甲酯链珠治疗慢性骨髓炎及软组织深部感染。

1986 年 6 月 30 日陈安民利用庆大霉素-聚甲基丙烯酸甲酯治疗慢性骨髓炎和预防人工关节置换术后感染

1985 年 9 月 22 日，梅周蕾制备出了耐热的交联型聚甲基丙烯酸甲酯。

1990 年 10 月 28 日，曹俊奎合成了窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯。

1990 年 12 月 27 日，罗玉霞等人发现了聚甲基丙烯酸甲酯辐射裂解和消旋的空间立构效应。

1991 年 10 月 28 日，梁良等人用基团转移聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯。

1992 年 12 月 30 日郭万首研究了庆大霉素聚甲基丙烯酸甲酯链在慢性骨髓炎治疗中的应用。

1993 年 12 月 31 日，弓伟红和周馨我研究制备聚甲基丙烯酸甲酯超细粉末。

1995 年 4 月 10 日，郭强等人研究合成高分子量聚甲基丙烯酸甲酯。

1994 年 10 月 28 日，巫辉，赵建国等人用 CF / GF 混杂增强聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的拉伸性能。

1996 年 8 月 30 日，谈定生，严年喜等人用无皂乳液聚合法，使甲基丙烯酸甲酯（MMA）在 TiO<sub>2</sub> 粒子表面进行聚合，得到了以 TiO<sub>2</sub> 粒子为核，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）为壳的复合粒子。

1997 年 5 月 15 日，黄志华和丘坤元用溶胶 - 凝胶法合成聚甲基丙烯酸甲酯 / 二氧化钛杂化聚合物材料。

1997 年 7 月 20 日，黄志华和丘坤元用溶胶 - 凝胶法合成聚甲基丙烯酸甲酯 / 二氧化钛 - 二氧化硅杂化聚合物材料。

1998 年 10 月 20 日，王雷，何茵等人用聚甲基丙烯酸甲酯合成聚甲基丙烯酸甲酯型高分子染料。

1999 年 7 月 20 日，钦曙辉和丘坤元通过自由基反应合成聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体。

1999 年 12 月 20 日，陈龙武和甘礼华等人用微乳液反应法制备聚甲基丙烯酸甲酯超细粒子。

2000 年 1 月 15 日，华峰君和杨玉良等人研究合成多支化聚甲基丙烯酸甲酯 - g - 聚苯乙烯。

---

2000 年 6 月 30 日, 王一中和武保华等人用乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯。

2001 年 10 月 30 日, 祝爱兰和钟宏用悬浮聚合法制取不同分子量级别的聚甲基丙烯酸甲酯。

2001 年 11 月 28 日, 官同华和瞿雄伟等人采用乳液法合成聚甲基丙烯酸甲酯 / 蒙脱土纳米复合材料。

2002 年 8 月 25 日, 谢海安和戴宏程等人用在位分散聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯 / 二氧化硅复合材料。

2002 年 9 月 25 日, 张启卫和章永化等人制备聚甲基丙烯酸甲酯 / 二氧化硅杂化材料

2003 年 5 月 25 日, 章永化和熊红兵等人用原子转移自由基的方法聚合合成三烷氧基硅单封端的聚甲基丙烯酸甲酯。

2004 年 7 月 25 日, 钟伟东和章永化等人用溶胶 - 凝胶法合成星形聚甲基丙烯酸甲酯。

2005 年 6 月 25 日, 许静和龙永福等人用胶体晶体模板法合成有序大孔聚甲基丙烯酸甲酯。

2006 年 12 月 28 日, 向军涛和蒋琳兰制备药用辅料聚甲基丙烯酸甲酯。

2007 年 12 月 15 日, 张开门和陈一民通过悬浮聚合法制取了分子量在 100 万~150 万范围的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

2008 年 3 月 10 日, 孙华明和高子伟等人用原子转移自由基聚合的方法制备四臂聚甲基丙烯酸甲酯星形聚合物。

2008 年 3 月 15 日, 贾永富和段明用自身点击偶联的方法制备聚甲基丙烯酸甲酯。

2008 年 11 月 4 日, 魏伟和陈东来使用偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅进行表面改性处理,利用乳液聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/KH-570-二氧化硅纳米复合物。

2009 年 4 月 14 日, 杜海燕和张军华用悬浮聚合制备大粒径磁性聚甲基丙烯酸甲酯微珠。

2010 年 4 月 20 日, 王立久和孟多制备 LA - MA / 聚甲基丙烯酸甲酯复合相变蓄热材料。

2011 年 7 月 30 日, 何庆成, 张发爱和赵烈用半连续乳液聚合法制备高支化聚甲基丙烯酸甲酯。

2012 年 6 月 15 日, 张旺喜, 张倩和龚兴厚等人用原位本体聚合的方法制备聚甲基丙烯酸甲酯 / 量子点纳米复合材料。

2013 年 3 月 25 日, 黄四平和于占江优化用悬浮聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯的工艺。

---

2013 年 5 月 25 日, 徐锦龙, 姚敏和冯连芳采用溶液共混静电纺丝法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和 POSS-OH 的杂化纤维,并考察了 POSS-OH 对纤维形貌和性能的影响。

2014 年 2 月 10 日, 沈丽媛, 吴燕英和刘大军等人合成酞菁功能化的四臂星型聚甲基丙烯酸甲酯。

2015 年 11 月 19 日, 唐晓明, 戴健和朱国太等人, 采取聚甲基丙烯酸甲酯骨水泥椎体成形和常规体位复位保守治疗高龄骨质疏松性胸腰椎骨折。

2016 年 3 月 15 日, 宋晓秋, 曹龙迪和叶琳以相变物质正十二醇为芯材,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,采用悬浮聚合法制备了正十二醇-聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊。

2017 年 2 月 15 日, 滕业方和蒋建国合成具有窄分子量分布和羧基末端的聚甲基丙烯酸甲酯。

2018 年 12 月 3 日, 高山, 周方和吕扬制备新型多孔聚甲基丙烯酸甲酯骨水泥。这种新型产品是向 PMMA 骨水泥固相中加入不同比例的纳米磷酸三钙(质量分数 40%,50%,60%),液相中加入不同比例的甲基丙烯酸羟乙酯(质量分数 0%,5%,10%,15%,20%)。

2019 年 1 月 25 日, 叶泛, 黄志明和江夏以甲基丙烯酸甲酯为单体、聚乙烯醇为分散剂、十二烷基磺酸钠为乳化剂、十六醇为稳定剂、偶氮二异丁腈为引发剂,采用微悬浮聚合法制备了纳米聚甲基丙烯酸甲酯。

2020 年 8 月 25 日, 梅品, 袁新强和王丹等人制备了聚甲基丙烯酸甲酯 / 聚磷酸酯透明复合材料。

2021 年 8 月 24 日, 陈国顺, 李雪坤和尤雅芳制备了单分散羧基功能化聚甲基丙烯酸甲酯微球。

2022 年 6 月 20 日, 赵伟, 戴培邦和田磊用水相沉淀聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯。

## 聚苯乙烯 (PS) 中国发展史

材料 2102 束鹤飞 2110210509

聚苯乙烯, 名称为 Polystyrene, 日文名称为ポリスチロール,简称 PS。玻璃化温度 80~90℃, 非晶态密度 1.04~1.06 克/立方厘米, 晶体密度 111~112 克/立方厘米, 熔融温度 240℃, 电阻率为 1020~1022 欧·厘米。导热系数 30℃时 0.116 瓦(米开)。通常的聚苯乙烯为非晶态无规聚合物, 具有优良的绝热、绝缘和透明性, 长期使用温度 0~70℃, 但脆, 低温易开裂。此外还有全同和间同立构聚苯乙烯。全同聚合物有高度结晶性。

聚苯乙烯(PS)包括普通聚苯乙烯, 发泡聚苯乙烯(EPS), 高抗冲聚苯乙烯(HIPS)及间规聚苯乙烯(SPS)。普通聚苯乙烯树脂为无毒, 无臭, 无色的透明颗粒, 似玻璃状脆性材料, 其制品具有极高的透明度, 透光率可达 90%以上, 电绝缘性能好, 易着色, 加工流动性好, 刚性好及耐化学腐蚀性好等。普通聚苯乙烯的不足之处在于性脆, 冲击强度低, 易出现应力开裂, 耐热性差及不耐沸水等。

---

物质特征:

PS 一般为头尾结构, 主链为饱和碳链, 侧基为共轭苯环, 使分子结构不规整, 增大了分子的刚性, 使 PS 成为非结晶性的线型聚合物。由于苯环存在, PS 具有较高的  $T_g$  ( $80\sim 105^{\circ}\text{C}$ ), 所以在室温下是透明而坚硬的, 由于分子链的刚性, 易引起应力开裂。聚苯乙烯无色透明, 能自由着色, 相对密度也仅次于 PP、PE, 具有优异的电性能, 特别是高频特性好, 次于 F-4、PPO。另外, 在光稳定性方面仅次于甲基丙烯酸树脂, 但抗放射线能力是所有塑料中最强的。聚苯乙烯最重要的特点是熔融时的热稳定性和流动性非常好, 所以易成型加工, 特别是注射成型容易, 适合大量生产。成型收缩率小, 成型品尺寸稳定性也好

力学性能

聚苯乙烯分子及其聚集态结构决定其为刚硬的脆性材料, 在应力作用下表现为脆性断裂。

热性能

聚苯乙烯的特性温度为: 脆化温度  $-30^{\circ}\text{C}$  左右、玻璃化温度  $80\sim 105^{\circ}\text{C}$ 、熔融温度为  $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、分解温度  $300^{\circ}\text{C}$  以上。由于聚苯乙烯的力学性能随温度的升高明显下降、耐热性较差, 因而连续使用温度为  $60^{\circ}\text{C}$  左右, 最高不宜超过  $80^{\circ}\text{C}$ 。导热率低, 为  $0.04\sim 0.15\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 几乎不受温度而变化, 因而具有良好的隔热性。

电性能

聚苯乙烯具有良好的电性能, 体积电阻率和表面电阻率分别高达  $10^{16}\sim 10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$  和  $10^{15}\sim 10^{18}\Omega$ 。介电损耗角正切值极低, 并且不受频率和环境温度、湿度变化的影响, 是优异绝缘材料。

光学性能

聚苯乙烯具有优良的光学性能, 透光率达  $88\%\sim 92\%$ 、折射率为  $1.59\sim 1.60$ , 可以透过所有波长的可见光, 透明性材料在塑料中仅次于有机玻璃等丙烯酸类聚合物。但因聚苯乙烯耐候性较差, 长期使用或存放时受阳光、灰尘作用, 会出现浑浊、发黄等现象, 因而用聚苯乙烯制作光学部件等高透明制品时需考虑加入适当品种和用量的防老剂。

化学性能

耐腐蚀较好, 耐溶剂性、耐氧化较差。聚苯乙烯耐各种碱、盐及水溶液, 对低级醇类和某些酸类(如硫酸、磷酸、硼酸、质量分数为  $10\%\sim 30\%$  的盐酸、质量分数为  $1\%\sim 25\%$  的醋酸、质量分数为  $1\%\sim 90\%$  的甲酸)也是稳定的, 但是浓硝酸和其他氧化剂能使之破坏。

聚苯乙烯能溶于许多与其溶度参数相近的溶剂中, 如丙酮、四氯乙烷、苯乙烯、苯、氯仿、二甲苯、甲苯、四氯化碳、甲乙酮、酯类等, 不溶于矿物油、脂肪烃、乙醚、苯酚等, 但能被它们溶胀。许多非溶剂物质, 如高级醇类和油类, 可使聚苯乙烯产生应力开裂或溶胀。

聚苯乙烯在热、氧及大气条件下易发生老化现象, 造成大分子链的断裂和显色, 当体系中含有微量单体、硫化物等杂质时更易老化, 因此, 聚苯乙烯制品在长期使用中会变黄发脆。

用途:

聚苯乙烯易加工成型, 并具有透明、廉价、刚性、绝缘、印刷性好等优点。可广泛用于轻工市场, 日用装璜, 照明指示和包装等方面。在电气方面更是良好

---

的绝缘材料和隔热保温材料,可以制作各种仪表外壳、灯罩、光学化学仪器零件、透明薄膜、电容器介质层等。

可用于粉类和乳液类化妆品。用于粉饼有很好的压缩性,可改善粉的黏附性能。赋予皮肤光泽和润滑感,是代替滑石粉和二氧化硅的高级填充剂。

发展历程:

1839 年,德国人第一次从天然树脂中提取出聚苯乙烯。1930 年, BASF 开始在德国商业化生产聚苯乙烯。1934 年, Dow 开始在美国生产聚苯乙烯。1954 年, Dow 开始生产聚苯乙烯泡沫塑料。。聚苯乙烯在我国的发展是从 1962 年开始的,起步时间相对较晚,但 90 年代以后引进的聚苯技术先进。

1950 年,徐僖在重庆大学化工系主持筹建塑料研究小组,采用自己设计的设备和工艺流程,进行研究,终于在 1952 年 5 月,利用自己的工艺流程,制成了国产第一批塑料,打破了国外封锁,被誉为“中国塑料之父”。

20 世纪 80 年代中期,黄葆同发现高聚物配体钛催化剂适用于间同聚苯乙烯聚合(获中国国家专利)。

上海同济大学朱云卿发展可再生可降解塑料,为国家绿色发展提供力量。

2015 年 10 月,北京航空航天大学杨军研究组和美国斯坦福大学吴唯民高级研究所发表论文,揭示了黄粉虫降解聚苯乙烯塑料,为解决塑料污染提供崭新思维。

2023 年 2 月,全球最大聚苯乙烯生产基地在天津南港工业区正式建设。

目前世界主流 PS 生产工艺包含两种,本体聚合和悬浮聚合工艺,大部分 PS 采用本体聚合工艺,并且大部分是连续本体聚合工艺。由于悬浮聚合工艺排放废水量比较大,能耗、物耗高,产品质量差,因此正逐渐被本体聚合所代替,现在主要用于生产 EPS。现在绝大多数石化厂家采用本体法。世界上具有代表性的 PS 生产工艺有美国的 DOW 本体法、FINA 本体法、CHERVON 本体法、德国 BASF 本体法、日本 TEC-MTC 本体法。上述工艺均已在国内被引进或采用。

国内生产工艺发展前景

1.BASF、DOW、奇美等先进的生产工艺通过在国内有了多年的发展,扬子巴斯夫、镇江奇美、宁波台化、雅仕德(原雪佛龙)、星辉(原 SK)等生产企业的生产牌号在国内有稳定的用户群体,产品多样性及稳定性较好。

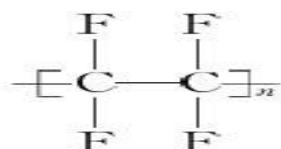
2.在国内产能大幅增长的同时,国内 PS 生产企业在差异化竞争方面越来越重视,产品的多样性和稳定性均在提升,新产品、新牌号不断涌出,越来越多的满足国内客户需求。如近年独山子、赛宝龙、中信国安、天津仁泰、惠州仁信、福建天原、新中美等 PS 生产企业多有产品创新。

3.目前 PS 行业的壁垒一方面是环保,另一方面是技术方面。近年中国环保政策趋严,部分环保资质不达标生产企业已无法正常运行。技术方面主要是高端料领域的技术壁垒,尤其是家电类高光和板材的专用料领域,技术目前仍然集中在少数合资企业手中。

## PTFE

材料 2102 樊东甲

中文名称聚四氟乙烯,英文名称 polytetrafluoroethylene,缩写代号 PTFE



结构式：

发展简史

1938 年，美国 Du Pont 公司开始试制 PTFE，1945 年投产。20 世纪 50 年代，英国、苏联、联邦德国、法国、意大利和日本也实现了 PTFE 的工业生产。

国内上海合成橡胶研究所(现为上海市有机氟材料研究所)于 1965 年完成中试投产。目前生产 PTFE 的还有上海电化厂、晨光化工研究院等单位。

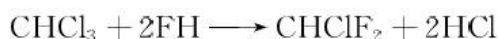
生产方法

#### 1. 单体四氟乙烯的制备

以氟石(主要成分为氟化钙)为原料，与硫酸反应生成氟化氢，再与三氯甲烷反应生成一氯二氟甲烷，然后使一氯二氟甲烷在镍铬管中，在铂、银催化剂存在下，于高温下裂解生成四氟乙烯。

裂解得到的四氟乙烯再经脱酸、干燥、精馏提纯得聚合级四氟乙烯。

反应式如下：

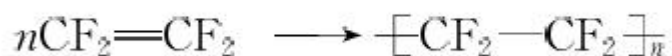


#### 2. 聚合

主要采用悬浮聚合法和分散聚合法生产聚四氟乙烯。

悬浮聚合法将四氟乙烯单体置于不锈钢聚合釜中，以水为介质，在引发剂和活化剂的存在下，进行悬浮聚合制得。

反应式如下：



2) 分散聚合法将四氟乙烯单体放在不锈钢聚合釜中，以水为介质，在引发剂和分散剂存在下，进行分散聚合制得。

操作过程如下：向不锈钢聚合釜中加入水、引发剂过硫酸钾、少量分散剂全氟羧酸铵和稳定剂氟碳化合物。调节釜内温度为 25° C，加入活化剂偏重亚硫酸钠。四氟乙烯单体以气相通入聚合釜中进行分散聚合。聚合过程中应不断补加单体，保持聚合压力在 0.5MPa 以上，并补加分散剂。聚合后所得的分散液用水稀释至一定浓度，调节温度至 15~20° C，以机械搅拌凝聚后，经水洗、干燥，即得细粒状产品。反应式同悬浮法。

PTFE 的发展史

聚四氟乙烯(PTFE)是 20 世纪 50 年代发展起来的具有良好性能的含氟聚合物，被广泛应用于众多工业和国防工业中，因此各国都很重视其发展。我国于 20



---

世纪 60 年代中期自主开发了 PTFE 的生产技术，建立了一批小型生产装置，单套装置生产能力从 30t / a 到 300t / a 不等，据国内 5 个生产厂家的统计，1978 年 PTFE 的生产能力不超过 1200t / a。四氟乙烯(TFE)是 PTFE 生产的重要单体，也是含氟高分子材料(氟塑料、氟橡胶、氟涂料、含氟表面活性剂和含氟精细化学品等)的主要原料和中间体，因此，四氟乙烯生产水平在一定程度上标志着一个国家有机氟工业的发展水平。

### 1 改革老工艺，开展新工艺的研究

众所周知，四氟乙烯是由二氟一氯甲烷(HCFC-22，简称 F22)热裂解制成的。最早，我国四氟乙烯生产技术是在以高曾熙先生为代表的老一代技术人员从无到有依次从石英管和高镍铬合金管中成功进行空管高温裂解以及相应的分离和提纯试验发展起来，并经上海医工设计院设计而形成的。从 20 世纪 60 年代中期开始至 70 年代末，所有生产 TFE 的工厂都采用这样的工艺，对于打破国外封锁、满足民族工业和军工生产曾经发挥了重要的作用。该工艺后来常被称为老工艺。由于当时条件的局限性，该生产工艺暴露出很多缺点，主要表现为单程转化率低，F22 生成 TFE 的选择率低，因此，造成单位产量的物耗高、能耗大、产品成本高、TFE 质量差(主要表现为 TFE 纯度不高，影响聚合物质量的关键杂质难以控制)、高毒性副产物(称为残液)多，未转化的 F22 回收纯度很低，而且，单套反应器的生产能力不到 100t / a，热裂解反应器寿命短，因而难以实现较大规模工业化生产，不能适应我国经济发展，更不能适应国防、军工的需要。

大量高毒性残液的累积成了继续发展 TFE 和 PTFE 生产的一大拦路虎，除了研究处理残液的技术如高温焚烧或将其转化为有用物质外，出现了一个要从根本上改变工艺大幅度减少残液的思考。从 1975 年下半年起，在当时的上海市合成橡胶研究所内就开始调集力量，准备开始实施 TFE 的工艺改革。姚锡福、陈焕新、冯允恭等单位老领导身为技术型专家和主要领导深感改革落后老工艺的必要性和发展新工艺的迫切性。首先委派江建安、朱顺根和施怀康等先着手进行全面和细致的调查研究，分 TFE 生产装置现场调研和国内外文献资料调研两部分进行，在此基础上成立四氟乙烯工艺改革小组，指定江建安同志任工艺改革小组组长(直到他 1977 年 10 月调任 PTFE 车间负责技术的副主任为止)，在他主持下，经过调研和查阅国内外大量文献资料，同时还进行了催化裂解方法的实验室预研，最后确认，催化裂解法选择率不高，没有明显的优越性，决定以高温过热水蒸汽稀释裂解作为新工艺的突破口。所领导组织了多次论证，给予充分支持并将 TFE 工艺改革小组团队同第三研究室分离，单独扩建为化学工程研究室，专门从事这项难度较高的研究工作。从此，开始了历时多年艰苦的新工艺的研究和技术开发工作，为实现我国含氟聚合物工业的腾飞跨出了艰难的第一步。

### 2 四氟乙烯的技术开发

F22 水蒸汽稀释裂解(新工艺)是 20 世纪 60 年代初由日本大金公司和英国 ICI 公司发展起来的新工艺，并已投入工业化生产…。由于该工艺与老工艺相比，具有单程转化率高、生成 TFE 的选择率高、副产物少等优点，很受各国青睐。这种高技术工艺，发达国家绝对不可能向发展中国家转让，而要进行这种新工艺技术开发，需要投入较多人力、资金，而且耗时会较长，与其他项目相比较，难度高、风险大。不少人对此项目能否成功将信将疑，认为成功的把握性不大。由于所领导的支持，课题组团队不气馁，将课题分解成很多小的技术难点，一步步开展工作。同时，姚锡福等领导利用各种渠道积极向上海化工局和化工部二局的领导汇报，特别得 N-局高度重视。在陈鉴远、孙酣经等的直接过问和领导下，1977

年冬,在上海合成橡胶研究所召开第一次由二局主持的由相关研究院所、工厂和相关大学的专家参加的 TFE 技术开发会议。确定成立由二局直接领导的“千吨级聚四氟乙烯技术攻关”课题,并委派二局的郭秀珊工程师具体联络和协调。为加强工程开发力量,指定当时的化工部第六设计院派出技术骨干多人到上海合成橡胶研究所参加联合攻关。会议确定设立联合攻关领导小组,由所长姚锡福兼任组长,下设办公室,由时任化工室主任滕名广同志负责(1981 年姚锡福调上海化工局后由时任所长陈焕新负责,1983 年起,滕名广接任所长后,接替担任攻关领导小组组长)。这次会议为以后的攻关工作起了重要的保证作用。在上海合成橡胶研究所化工室下设水蒸汽稀释裂解、分离提纯、分析组等几个子课题组。

TFE 新工艺技术开发接受了当时化工部高层专家和一些大学教授提倡的国外新型技术开发理念和方法,不搞全流程的模式、中试再进行设计的传统放大方法,而是只选择局部过程必须做可行性实验和建立最优化工艺参数的片断,建造设备,进行实验验证,其余有的可以通过计算或借用已有工艺数据进行系统设计。针对本项目的特点,确定水蒸汽稀释裂解过程为整个 TFE 单体生产工艺过程技术开发必须进行的核心部分具体展开。

四氟乙烯新工艺实验室研究首先要突破的 3 个关键问题是:1)设计合适的反应器能够实现反应物和水汽短时间内充分混合,选择何种规格材质的金属能满足工艺要求;2)解决工业规模产生 1000℃高温水蒸汽的工艺和设备;3)反应完成后生成的裂解气如何实现急冷?采用什么工艺和设备能满足在急冷的同时又能抵御强腐蚀?先后经过一段时间 10t/a、20t/a 的规模试验,这 3 个问题都逐步得以突破。反应器采用装有混合装置的 GH30 钢制成的管式反应器;高温水蒸汽先采用电加热式,将低压锅炉提供的较低温度饱和水蒸汽在高温直管电加热炉加热到 900—950℃以上;急冷器在经过多次不同方式反复试验后,采用符合国情的间接式的非金属冷凝冷却器,最后初步完成了试验任务,达到了预期目标,迈开了技术开发的第一步。实验室研究结果显示出采用水蒸汽稀释裂解制四氟乙烯新工艺的确具有老工艺不可比拟的优越性,不仅 F22 单程转化率高,四氟乙烯的选择性好,而且所产生的有毒的高沸残液大幅度减少,这一研究成果得到了领导部门的认可。

技术开发的最终目标是要建立年产千吨级规模水蒸汽裂解法制 TFE 的基础设计,可用于设计和建设大规模生产的 TFE 装置,为了能编制这样的基础设计,还必需在中试规模对核心技术水汽稀释裂解包含前述 3 个关键技术进行实验验证。这就涉及到建立包括接近于工业规模的过热蒸汽发生炉、反应器及急冷装置等关键设备,并进行一定时间的连续的实际运行。这一阶段,更多涉及到工程问题,第六设计院派出了由严建中、单杰和金建山等技术骨干组成的团队来到上海合成橡胶所同由朱顺根(自江建安调离化工室后朱接任了课题组长)为主的水蒸汽稀释裂解团队一起攻关。200t/a 工业性中试于 1980 年开始,是在非常艰难条件下进行的。为了省时省力省钱,中试装置充分利用原有 TFE 生产车间的条件,在老装置近旁建设试验装置,以便将试验室产生的大量物料纳入老装置的分离处理和提纯系统。在第六设计院的大力协助下,逐步完成了以燃气为热源的蒸汽过热炉、反应器、余热锅炉等特殊设备设计,经加工制造、安装、调试后,即投入中试。在全组人员努力下,克服了许多困难,经历了多次失败和挫折,经过 700 多小时的实际运行,于 1984 年终于完成了全部试验任务,为基础设计提供了设计数据,开发领导小组为此组织了评审并得到领导小组的认可。接着第六设计院和上海市有机氟材料研究所(1981 年已改名)的科技人员在第六设计院进行

---

为期近一年的千吨级四氟乙烯基础设计，在双方通力合作及努力下，于 1985 年完成了基础设计，1986 年 1 月通过原化工部二局主持的技术鉴定，不久该项目荣获国家计委、国家科委、经贸委和财政部的表彰。千吨级四氟乙烯基础设计的完成，为设计千吨级四氟乙烯生产装置提供了扎实的基础。

为了这一科技成果在工业生产上的推广应用，决定首先在条件较为成熟、正好需要扩建的济南化工厂和阜新氟化学总厂各新建一套千吨级四氟乙烯生产装置并投入运行，1991 年装置建成并在两个生产厂的努力下，在上海市有机氟材料研究所和第六设计院的指导下，三方通力合作，相继都顺利地通过试车，技术水平达到或接近国外同类工艺水平，经济指标达到预期要求，1992 年在济南化工厂通过了国家验收。至此经济规模聚四氟乙烯的技术开发任务全部完成，共完成主项目 4 项，子项目 20 多项。“千吨级四氟乙烯技术开发项目”于 1992 年获化工部科技进步一等奖；1993 年获得国家科技进步一等奖。

以 F22 水蒸汽稀释裂解为核心的四氟乙烯制造新工艺的开发成功，凝结了广大技术开发人员的心血，也是领导小组遵循客观规律正确领导的结果，为提高我国四氟乙烯的生产水平迈出了重要的一步。四氟乙烯新工艺的开发成功，使生产厂家也共享了四氟乙烯技术开发成果，为我国 PTFE 工业奠定了大发展的基础，使我国 PTFE 工业上又上了一个新的台阶，可以说这在我国四氟乙烯发展史上具有里程碑的意义。30 多年过去了，我国 PTFE 工业有了长足的进步，至 2007 年底，我国 8 个生产厂 PTFE 生产能力已经达到 50500t/a，与技术开发前的 1978 年相比，实际增长 40 多倍，单套生产能力从 300t/a 发展到 10000t/a。2013 年我国 PTFE 生产能力进一步增长为 89600t/a，成为世界 PTFE 生产大国。

### 3 TFE 和 PTFE 成套技术走出国门

印度原本在 Rudraram 的 Hindustan Fluoropolymers 公司由法国 Atochem 公司提供技术，建立了一套 500t/a PTFE 装置，由于多种原因于 20 世纪 80 年代停止生产，很想再重新建立一套装置。2003 年，印度古吉拉特氟化工有限公司(GFL)来到中国寻求转让氟化工技术，由江苏海外集团牵线搭桥，通过竞标由位于北京、隶属于中国吴华化工集团的中国化工装备总公司的长天化工设计所中标。中印双方经过一年多的交流、谈判，终于签署技术和关键设备出口转让合同，采用中国已开发并经生产考核的技术在印度建设一套 6000t/a 规模的 PTFE 工厂。经过 2 年的设计、建设、现场培训和现场安装指导，新装置于 2007 年 9 月试车并获得成功，经过合同考核，技术经济指标达到国际先进水平，所达到的技术经济指标如下：F22 单程转化率为 60%~65%，TFE 选择性  $I > 99\%$ ，单体纯度  $I > 99.99993\%$ ，回收 F22 纯度  $I > 99.7\%$ ，高沸残液量为产品的 0.52%，原料消耗远低于 1.9t/t；装置实际生产能力达到 7200t/a，连续运行 8000h 以上，各项指标优于合同值 J。证明该工艺先进、成熟、可靠。鉴于此得到印方认可并要求中方按原样重复设计一套装置。该装置被 GFL 聘用的技术顾问美国杜邦工程师称赞为“世界上最优秀的项目”。GFL 于 2010 年克隆建设了一套同规模装置，取得同样效果。四氟乙烯的生产技术进军第三世界的成功，不仅为中国赢得了声誉，而且表明我国自行开发的四氟乙烯新技术已挤进世界先进行列，在我国四氟乙烯发展史上又增添了新的光彩。

## PVDF 的成长史

材料 2101 刘雯雨

---

1944 年，PVDF 由美国杜邦公司研制成功。1960 年，美国庞沃特公司首先实现商品化。

1965 年，庞沃特公司在美国肯塔基州卡尔弗特城兴建了第一座规模化的工厂，军用绝缘热收缩管和热扫描电线是最初的核心市场。

20 世纪 70 年代，PVDF 开始在建筑涂装、化工厂塑钢和造纸纸浆加工等方面的大量使用。

80 年代，美国全国电气规程提倡在建筑物、天花板隔层使用 PVDF 材料作为报警线路绝缘护套。

同样在 80 年代，高纯度半导体厂商开始在生产计算机设备中用 PVDF 制作的塑料管路。

90 年代，PVDF 开始在高纯度加工部件，如管道、罐衬里、泵，以及建筑涂装中运用。

90 年代末，PVDF 作为电极粘接剂材料被应用于新型液态锂离子电池。

PVDF 树脂的发展早是从美国开始，随后是欧洲、日本、前苏联，不断技术创新和提高，不断推出新产品和新加工技术，推动应用发展，人们据此研制出成百种功能元器件。

同时，也成就了一批生产氟聚合物的跨国公司，如美国杜邦、日本大金、旭硝子、欧洲的索尔维等。国内，则形成了巨化股份、山东东岳等企业。

11 月 19 日，东岳集团 PVDF 全产业链项目投产暨氟硅膜氢 26 个高科技成果加速产业化启动仪式举行。25000 吨/年的 PVDF 树脂生产规模，涵盖所有主流产品牌号，实现锂电、光伏、涂料、水处理等产品各领域的全面覆盖，成为宁德时代、比亚迪等国内龙头企业新能源企业的主要供应商，有效配套新能源汽车增长的旺盛需求，将带动上下游产业链的绿色健康可持续发展，持续巩固东岳在国内市场上的头部企业地位，这也有力彰显了集团打破国外垄断，坚定不移向新材料、新能源领域迈进的决心和意志。新万吨 PVDF 项目的成功投产，将对整个集团新能源产业链、特别是对含氟高分子材料，带来巨大的带动意义和示范意义。

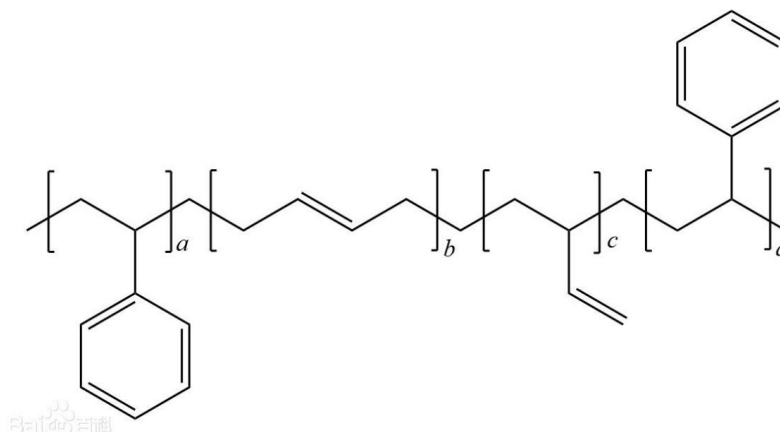
万吨 PVDF 项目刷新了众多东岳之“最”。作为东岳集团华夏神舟新材料有限公司创立以来一次性投资最大的项目，项目建设采用最先进的工艺设计，配套装置最优产能，从项目设计布局到一键聚合，实现全面一体化流程，打通全流程自动化操作，项目自动化率达到 90%以上，聚合产能提升 35%以上，再创人均产能新高。通过精准规划，综合节能达到 20%以上。通过工艺优化实现聚合尾气零排，同时在工艺用水方面积极践行“零排”方针，配套一体化水处理设施，实现废水的自动处理与循环再利用，真正成为了绿色环保的科技创新型战略项目。

华夏神舟新材料公司深耕 PVDF 材料领域十余年，现在已经形成了从原料合成到生产的一系列生产工艺的创新升级，拥有众多国家专利，产品在性能和寿命上达到世界先进水平。其 PVDF 产品已经成为国家制造业单项冠军产品，连续多年产销量居全国首位，国内市场占有率 40%以上。

## 聚合物 SBS 的发展史

材料 2102 李宇星 2110210204

SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)



一．概念：SBS 是以苯乙烯、丁二烯为单体的三嵌段共聚物，是世界产量最大、与橡胶性能最为相似的一种热塑性弹性体。

二．主要用途：

1.制鞋业：用 SBS 代替硫化橡胶和聚氯乙烯制作的鞋底弹性好、色彩美观，具有良好的抗湿滑性、透气性、耐磨性、低温性和耐曲挠性，不臭脚，穿着舒适等优点，对沥青路面、潮湿及积雪路面有较高的摩擦系数。废 SBS 鞋底可回收再利用，成本适中。鞋底式样可为半透明的牛筋底或色彩鲜艳的双色鞋底，也可制成发泡鞋底。用 SBS 制成的价廉的整体模压帆布鞋，其重量比聚氯乙烯树脂鞋轻 15-25%，摩擦系数高 30%，具有优良的耐磨性和低温柔软性。SBS 所具有这些优良性能，使得它在制鞋业中的应用十分广泛。

2.沥青改性：SBS 在沥青改性中的应用包括防水卷材沥青改性以及道路沥青改性两个方面。用 SBS 改性的沥青防水卷材具有低温屈挠性好、自愈合能力和耐久性好、抗高温流动、耐老化、热稳定性好以及耐冲击等特点，可以大大提高防水卷材的性能，延长其使用寿命，可满足重要建筑物和构筑物的需要。在包括桥面（混凝土）、地铁以及地下通道等的市政工程以及包括水池、水渠等的水利工程方面得到了广泛地应用。

3. 聚合物改性：SBS 是较好的树脂改性剂，可与 PP、PE、PS、ABS 等树脂共混，以改善制品的抗冲击性能和屈挠性能，这类产品多用于电气元件、汽车方向盘、保险杠、密封件等。

4. 粘合剂：由于 SBS 在烃类溶剂中具有很好的溶解能力，溶解快、稳定性好、内聚力强，避免了用芳香烃溶剂对人体健康的危害。加上 SBS 胶粘剂良好的弹性、粘接强度和低温性能，粘度低、抗蠕变性能优于一般 EVA 类、丙烯酸系粘合剂，在生活中得了广泛的应用。可用于生产鞋用粘合剂、冶金粉末成型剂、裱胶粘合剂、木材快干胶、标签、胶带用胶、一次性卫生用品用胶、复膜粘合剂、密封胶以及用于挂钩、电子元件以及一般强力胶、万能胶以及不干胶等。

5. 其他领域：SBS 还可用作玩具、家具和运动设备的主要原料；用作地板材料、汽车座垫材料、地毯底层和隔音材料以及电线和电缆外皮。此外，SBS 还可用于水泥加工、汽车制造和房屋内装修以及各种胶管的制造，用于亮油、医疗器械、家用电器、管带以及电线电缆等方面。

三．我国市场上的发展：

1.1984 年 4 月燕山石化公司研究院千吨级 SBS 中试生产技术获得成功，随后又开发出万吨级成套工业技术。

---

2.1989 年湖南岳阳巴陵石油化工公司合成橡胶厂采用燕山石化公司研究院的技术,建成国内第一套 1.0 万吨/年 SBS 生产装置,并于 1990 年全面投产,结束了我国 SBS 产品长期完全依赖进口的局面。

3.1993 年北京燕山石油化工公司合成橡胶厂采用燕山石化公司研究院技术,建成了一套年产 1 万吨/年 SBS 生产装置。

4.1996 年底,岳阳石油化工总厂将 SBS 装置生产能力扩建至 3 万吨/年。

5.1997 年初,茂名石化公司 30 万吨/年乙烯工程合成橡胶装置投产,装置设计为年产 5 万吨,分别为 1 万吨/年 SBS、1 万吨/年低顺、3 万吨/年溶聚丁苯,其 SBS 产品基本为充油产品。

6.1998 年岳阳石油化工总厂将 SBS 装置生产能力扩建至 5 万吨/年;1998 年北京燕山石油化工公司将 SBS 生产装置的能力从 1 万吨/年扩大到 3 万吨/年,装置基本上是生产纯胶。

7.2001 年岳阳石油化工总厂将 SBS 装置能力扩大到 10 万吨/年;2001 年北京燕山石油化工公司建成三条 SBS 生产线,总设计能力 6 万吨/年左右,可生产充油胶;2001 年茂名石化公司对进口装置进行改造,2 条生产线改为都生产 SBS,设计生产能力为 5 万吨/年左右,装置开发生产 SBS 纯胶。

#### 四. 工艺的一些发展:

张爱民等人用示差扫描仪研究了 SBS, SBS-g-MAH 改性沥青的储存稳定性研究表明,由于 SBS -g-MAH 的极性比 SBS 高,与沥青之间能形成一种更稳定的、均匀的、分相而不分离的织态结构,从而能有效改善沥青的热储存稳定性。

赵龙、余丰年等人对 SBS 进行环氧化以改进其耐油性和粘着性。以过氧化氢和低级脂肪酸或酸酐生成的过氧酸作氧化剂,发现溶剂对环氧化反应的递减顺序为: 甲苯、甲苯/环己烷、环己烷。

复旦大学江明等人采用乙酸硝酸酐酯将氢化 SBS 横化并分别以各种醋酸盐中和制备了一系列 SBS 段离聚物。这类经化学改性引入少量离子基团的 SBS 在水相中能生成尺寸均一的不含表面活性剂的憎水微球,有望在药物缓释和胶体科学中得到应用。

#### 五. 主要生产方法:

以苯乙烯、丁二烯为原料生产 SBS,工业上采用锂系引发剂阴离子溶液聚合工艺,聚合物溶液经凝聚脱除溶剂后成为固体产物,常规生产方法采用间歇聚合、湿法凝聚工艺。

## 1.国内氨纶发展史

2110210618 张极

亚洲是氨纶消费激增的地区,也是氨纶出产扩增能力最快的地区。1995 年前,全球最大氨纶出产厂商大多集中于欧美而跟着需求结构的调整,这一格式正逐步发生变化,其中韩国和日本的氨纶发展最为迅速,而中国近年来在这一领域的快速发展也不容小貌。

我国氨纶的发展起步较晚。1987 年山东烟台氨纶团体首家引进了日本东洋纺公司的氨纶出产设备与技术,于法出产聚醚型氨纶,产能 320t/a,1989 年投产,1998 在扩产、2 能达到 2500t/a。至此不但在技术上由引进变为自主开发,而且大部门的出产设备与原料也实现了国产化。1998 年兴建了第五期工程,该合资项目共投资 5 亿元人民币,出产规模 4000 t/a,2000 年底建成投产,投产后

---

总产能达 6500t/a,居海内之首。原连云港钟山氨纶有限公司从日本东洋纳公司引进产能为 320t/a 的氨纶干法纺丝的出产技术与设备,于 1992 年投产之后经二期扩建,出产能力达到 1500 t/a,1998 年开始 2000 t/a 规模的第四期扩建、总产能达 3500t/a。此外,广东鹤山氨纶厂于 1992 年与意大利 NOY 公司签约引进了我国首套湿法氨纶出产设备并于 1996 年投产,产能为 500t/a,2000 年,海内氨纶总产能达到 1.76 万 t/a,

近年来,我国氨纶工业呈现产能、产量,出口量和效益同步大幅度发展的势头。据统计 2001—2006 年,我国氨纶产能从 2.51 万 t/a 猛增到 23.56 万 t/a,年均增速高达 56.5%;2007 年产能达到 26.26 万 t/a,2008 年新增产能 12.73t,总产能达到 38.99 万 t/a。后起之秀中国的发展起步较晚,但速度迅速,目前已经成为世界上最大的氨纶生产国。

## 2. 聚氨酯纤维国内生产情况

加入 WTO 以后世界最大的氨纶弹性纤维市场将是中国。中国大陆氨纶纤维需求猛增,2001 年表观消费量为 3.5 万吨。2005 年实行自由贸易体系后,这个市场会变得更大。未来 5 年中国氨纶将以年均 15%左右的速度增长。中国潜在的巨大消费市场已被海外企业看好。预计近期世界在建、拟建氨纶生产能力约为 9.2 万吨/年,生产装置主要分布在中国、中国台湾、韩国和新加坡。抢滩我国氨纶市场的海外企业也迅速增加。到目前为止,我国氨纶的生产企业

有 10 家,总生产能力约为 2.2 万吨/年,在建、扩建和拟建氨纶项目的生产能力

为 2.8 万吨/年。预计到 2005 年我国氨纶的总生产能力将达到 5 万吨/年。我国氨纶生产所需聚四氢呋喃几乎全部依赖进口。巴斯夫公司已宣布将在上海漕泾化工区建设世界最大规模的四氢呋喃/聚四氢呋喃装置,聚四氢呋喃装置能力为 6 万吨/年,四氢呋喃装置能力为 8 万吨/年,拟 2004 年投产。这两套由巴斯夫公司独资经营的装置将使用巴斯夫新近开发成功的专利技术,先将丁烷转化成四氢呋喃,然后再制成聚四氢呋喃。这项创新技术免除了以前生产过程中必需的 1,4-丁二醇的中间步骤。两套装置将为中国迅速发展的氨纶纤维市场提供原料。近几年,由于我国氨纶市场需求量增长很快,而国内产量无法满足实际生产的需求,氨纶市场总体呈现供不应求的局面,每年的需求量约占世界氨纶产量的 16%左右,不足部分由日本和韩国等进口。1998 年我国氨纶的进口量为 4264 吨,占国内市场需求量的 40%左右,2001 年进口量约为 1.2 万吨,占国内市场需求量的 35%左右。

## 3. 氨纶行业发展潜力

氨纶行业面临着新一轮的行业发展机遇和挑战,短期存在产能集中释放、环保政策倒逼、行业优胜劣汰趋势加剧等压力,但行业集中度逐年提升,行业头部效应明显。未来随着消费观念的转变及消费需求的升级,氨纶的差异化功能性不断丰富,下游应用持续扩大,在纺织产品的渗透率进一步提升。此外,氨纶具有广阔的差异化发展潜力,目前在医疗、汽车内饰等产业领域应用占比较小,预计未来将会迎来广阔的市场空间。

## 4. 国内聚氨酯市场发展情况

中国聚氨酯产业布局目前已基本形成了以上海为中心的长三角地区、以烟台为中心的黄河三角洲环渤海地区、以广州为中心的珠三角地区、以葫芦岛为中心的东北地区、以兰州为中心的西北地区以及正在形成的以重庆为中心的西南地区、以福建泉州为中心的海西地区等聚氨酯产业聚集地区。中国是世界第

---

三大经济体，也是聚氨酯的第二大消费市场。首先，中国生产了全世界 95% 的冷藏集装箱、60% 的鞋子以及 70% 的玩具；其次，中国的建材、氨纶、纺织品、合成革和汽车产量均居世界第一；同时，中国的城市化进程加快、高速铁路投资加大，环保合成木材需求增加等，这些产业的强势发展都为聚氨酯带来了巨大的市场机会。中国已成为聚氨酯生产大国，是推动未来全球聚氨酯市场增长的主力军，即使在 2008 — 2009 年世界金融危机高潮期间，世界主要聚氨酯产销市场大幅萎缩情况下，中国聚氨酯产销量仍有很大增长。近几年来，国内聚氨酯行业通过自主研发和技术引进，技术创新水平不断提高，产业升级步伐稳步加快，在原料领域企业积极扩张产能，产业规模不断扩大，产品质量稳步提高；但同时，受产能快速扩张的影响，部分原料和产品产能过剩的压力与日俱增。此外，由于受到相关政策的影响，聚氨酯硬泡在外墙保温领域的应用推广仍举步维艰。2002 年中国聚氨酯产量约 160 万 t，到 2005 年总产量增长到 300 万 t，2011 年聚氨酯总产量达到 689 万 t。2006 — 2011 年年均增长率约 12%，预计未来 5 年仍将保持较高的增长态势，年均增长率将维持在 9% 以上。预计到 2016 年中国聚氨酯制品的消费量将达到 1 067 万 t，实现产值 3 200 亿元。

聚氨酯纤维是目前弹性最好的高档合成纤维，是弹力服装和高档面料不可缺少的重要纤维成分。中国已成为全球聚氨酯纤维（氨纶）最大的生产、消费和出口大国，产能约占全球产能的 60%。2011 年中国氨纶产能 45 万 t/a，同比增长 15%，消费量 26 万 t。产能 1 万 t/a 以上的企业有 17 家，产值 150 多亿元。

## 聚苯硫醚（PPS）在中国的发展史

材料 2101 李冬鹏

### 一、概况

我国关于聚苯硫醚的研究稍晚于国外，始于 20 世纪 70 年代初期，从最初研究到中试生产经历了半个世纪，期间经历了初始期-发展期-产业化酝酿期-产业化期。

#### 初始期

中国 PPS 的研究和生产始于 20 世纪 70 年代初期，先后有二十多家企业建立了 PPS 树脂合成中试或生产装置，但是普遍存在技术水平低，工艺不过关的致命弱点。

1964 年华东化工学院首先开展 PPS 的合成和应用研究。

1970 年个别高等院校及研究院渐渐展开了对 PPS 的合成研究。

#### 发展期

1985- 1990 武汉大学研究开发了硫磺溶液法技术。

#### 产业化酝酿期

1995 我国率先在四川、武汉、吉林等地进行千吨级聚苯硫醚 PPS 产业化项目的立项。

#### 产业化期

2003 年以来中国 PPS 改性与复合粒料的市场总需求量增长很快，年需求增长率高达 15%-20%。消费的 PPS 产品型号仍以通用品种 0%-40% 玻璃纤维增强料为主，应用以电子电器、精密机械为主，在汽车、摩托以及石油、化工领域的

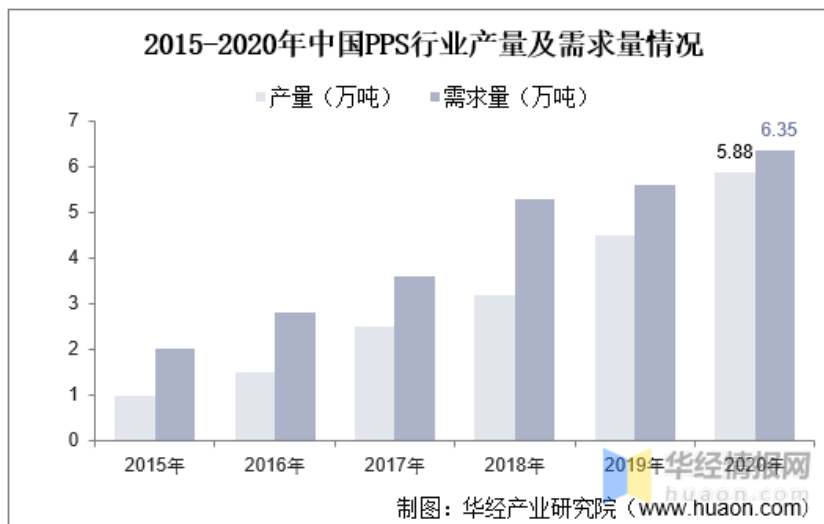


消费也在稳步增长。

21 世纪以来，国内从事 PPS 复合材料生产开发的单位较多，如晨光化工研究院、北京市化工研究院、广州化工研究院等在 PPS 玻纤增强、碳纤维及无机矿物填充增强 PPS 的成型加工及应用领域、北京玻璃钢研究院在连续纤维增强制备 PPS 复合板材、中山大学在 PPS/碳纤维复合材料研究方面取得较大成绩。但国内的复合粒料生产厂仍然存在产量小，品种单一的问题，大多以通用品种——玻璃纤维增强料及无机物填充改性品种为主。

2000-至今国内 PPS 生产厂家产能进一步扩大，呈逐年增长趋势，树脂品种增多。

## 二、国内生产及市场



目前国内市场上对聚苯硫醚复合增强、改性粒料的总需求量在 9kt/a 左右，以专门从事包括聚米硫醚在内的相关高性能高分子材料的制备以及工程技术的研究、开发和推广应用等工作的需求量增长迅速，高 15% -20%，预计到 2016 年后的较长段时间内，聚苯硫醚 PPS 树脂的需求量然就会以年均 5%以上的增长率持续增长。

## 三、发展史汇编

聚苯硫醚(polystyrene sulfone)是聚苯乙烯(polystyrene)的磺酰基化衍生物，主要应用于工业、电子、航空地面运输、冶金精细化工等领域，并拥有良好的放电磁特性，在玻璃或金属表面上形成自放电 (self-discharge) 膜。

聚苯硫醚 (polystyrene sulfone) 作为一种新兴的高性能聚合物材料，经历了五十余年的发展历程，逐渐受到国内外众多行业的重视和应用。

PPS合成工艺对比			
方法	优点	缺点	应用情况
硫化钠法	原料价廉易得，工艺简单，质量好，收率稳定	原料精制难度大，硫化钠脱水困难，工艺流程长	最主要的工业化生产方法
硫磺法	原料纯度高，产品质量好，三废少，周期短，成本低	硫磺提纯难度大，引入还原剂和助剂使得副产物多	应用较少
氧化聚合法	产量和纯度极高，溶剂廉价，聚合度高	产品分子量不高，黏度低，加工性较差	应用较少
Macallum 法	产品稳定，力学性能优良，成本较低	分子量低，分子链易断裂，产品热稳定性降低	应用较少
Genvresse 法	原始方法，工艺简单	产率低，分子量低，不稳定	应用较少

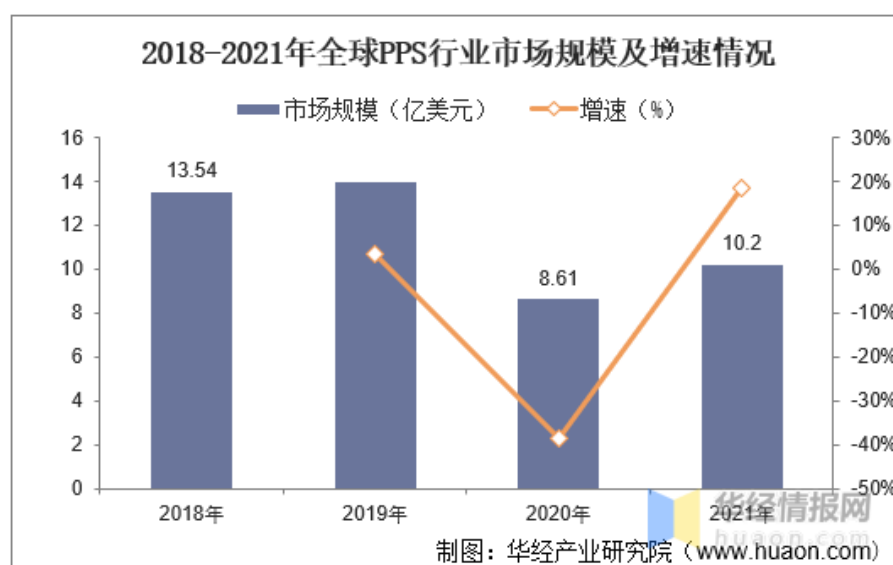
1960 年，聚苯硫醚开始在国外被广泛应用。1970 年代，聚苯硫醚在国内开始有了一些小规模用途，但发展并不是太快，不过也已经引起了人们的重视，国外的技术不断被学习、消化和拓展，促进了聚苯硫醚的发展。

1980 年，聚苯硫醚在国内有了进一步发展，这种新型材料得到了越来越多行业的广泛应用，如石化、航天、化工等行业，因其良好的电磁特性而被广泛应用。

1990 年，聚苯硫醚进入了蓬勃发展的时期，国外知名企业如美国聚苯乙烯公司（Polystyrene Corporation of America）、德国杜邦公司（Dupont）等均开始在国内投资兴建高质量聚苯硫醚专业化生产线，大大推动了国内聚苯硫醚的发展。

进入 21 世纪后，聚苯硫醚在国内的发展进一步加快，企业纷纷引进国外高端技术并不断开发新颖技术，形成了技术厚度和工艺性能领先的关键要素，各大企业不断完善生产线、提升产品质量，推动了聚苯硫醚的发展和应用，成为一种主要的工业材料。

### 三、总结



目前我国有自己的聚苯硫醚树脂工业化产业，但想要扩展国外市场，与其他企业相竞争，就还需要在技术、种类、品性三方面创新、发展，才有可能在目前竞争激烈的市场上不断地生存和发展。因此研究高分子量高纯度的聚苯硫醚仍有必要，它的开发有着巨大的实际意义和应用前景，尤其是生产工艺、合成技术、纯化工艺的研究，这对工程方法有重要的指导作用。

对于企业来说，现在急需结合国内外 PPS 及新材料的发展动向，在发展新型 PPS 类材料品种，开发 PPS 新合成方法的基础上还应当着力抓好新型改性料及专用料的研制开发，积极开发新型 PPS 复合材料改性品种，尽快建立更大的规模化生产装置等。其中，尽快建立 5000-8000 吨/年级的 PPS 树脂生产线，是中国 PPS 发展的当务之急。这是发展中国高性能结构材料所必须的战略举措，对打破国外技术限制和封锁，满足国民经济以及军工各领域对高性能结构材料的需求意义极为重大。

---

## 聚酰亚胺中国发展史

材料 2101 何剑轩

我国是 20 世纪 60 年代开始聚酰亚胺的研发,主要是为了满足绝缘薄膜和漆包线漆的需求。最早介入的是一些国家科研院所,包括中国科学院长春应用化学研究所(长春应化所)、上海合成树脂研究所(上海树脂所)、桂林电器科学研究院有限公司(桂林电科院)等。上海树脂所的二苯醚二酐/二苯醚二胺型聚酰亚胺在高新技术产业和国防军工领域发挥了重要作用。长春应化所以氯代苯酐为原料研究聚酰亚胺合成,在合成路线开发和异构体分离上取得了成功。

20 世纪 70 年代,成都科技大学(现四川大学)开展了双马来酰亚胺的研究,并在绝缘材料领域得到广泛应用。

到 21 世纪初,众多高等院校、科研院所、民营企业介入聚酰亚胺研发。

2001 年中国台湾达迈科技试车第一条聚酰亚胺薄膜生产线。

2010 年瑞华泰聚酰亚胺薄膜生产线通过验收,成为了中国大陆率先掌握自主核心技术的高性能聚酰亚胺薄膜专业制造商。

此后,聚酰亚胺薄膜、纤维、浆料等生产企业大量兴起。近几年,随着中美贸易争端加剧,为破解“卡脖子”窘境,中国石油、中国石化等大型国有企业也加入了聚酰亚胺研发和生产,形成新的发展格局。

近几年,聚酰亚胺的发展以高效生产为目标,低温合成聚酰亚胺 PI、薄膜轻薄均匀化、低介电常数材料、透明 PI 为主要聚酰亚胺产品的发展趋势。

我国的 PI 产业发展滞后,技术起步较晚,还处于模仿国外研发的阶段。国内 PI 企业产能规模较小(多为百吨级装置,90%以上是薄膜产品),并且产品性能不稳定、精细化程度低、品种少。PI 大类别和高端产品基本全部被国外企业垄断,严重制约了我国相关产业的发展。但经过几十年的积累,国内不少厂商已有丰富的研发经验,培养了大量技术人才,正试图打破海外巨头的垄断,包括长春高琦、深圳瑞华泰、桂林电科院、江苏奥神等在内的国内企业在 PI 薄膜、纤维等领域都取得了较大进展。

## 环氧树脂发展史

2102 黄丽蔓

中国研制环氧树脂始于 1956 年,在沈阳、上海两地首先获得了成功。1958 年上海、无锡开始了工业化生产,20 世纪 60 年代中期开始研究一些新型的环氧树脂和脂环族环氧树脂、酚醛环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂等。70 年代末又开发了元素改性环氧树脂和特种环氧树脂等品种,当时中国已形成了从单体、树脂、辅助材料,从科研、生产到应用的完整的工业体系。环氧树脂之所以引起人们的重视,是由于环氧树脂具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐药品性能和粘结性能,可以作为涂料、浇铸料、模压料、胶粘剂、层压材料以直接或间接使用的形式渗透到从日常生活用品到高新技术领域的国民经济的各个方面。例如:飞机、航天器中的复合材料、大规模集成电路的封装材料、发电机的绝缘材料、钢铁和木材的涂料、机械土木建筑用的胶粘剂、乃至食品罐头内壁涂层和金属抗蚀电泳涂装等都大量使用环氧树脂。

---

它已成为国民经济发展中不可缺少的材料。它的产量和应用水平也可以从一个侧面反映一个国家的工业技术的发达程度。

我国环氧树脂的应用最先在电工、电子工业和涂料、防腐工业等方面，现在它的应用领域逐步扩大，需要量越来越大。我国环氧树脂生产企业众多，近几年随着安全环保政策趋严，供给侧改革不断推进，截止至 2022 年，行业淘汰落后产能近 30 万吨/年，供给增长受到较大限制。据不完全统计，2023 年国内环氧树脂新扩产能预计在 95 万吨/年左右，2024-2027 年国内环氧树脂行业仍有大量新装置投产，届时国内环氧树脂产能将达 600 万吨/年以上。

## 丁腈橡胶介绍

2101 杨仕麟

丁腈橡胶是一种耐油、耐磨、耐酸碱的合成橡胶，广泛应用于汽车、化工、航空航天、医疗等领域。：

20 世纪 60 年代，中国开始研制丁腈橡胶，1980 年代初期，中国开始了丁腈橡胶工业的建设。

1990 年代，我国的丁腈橡胶工业不断发展，主要集中在华东、华南、西南等地区。同时，我国开始向国际市场出口丁腈橡胶产品。

21 世纪初期，中国的丁腈橡胶工业迅速成长，工业规模扩大，生产能力得到提高。2013 年，我国丁腈橡胶产量达到 120 万吨，成为世界上最大的丁腈橡胶生产国之一。

目前，中国的丁腈橡胶工业已形成了一批生产能力较强、技术水平较高的企业。未来，我国的丁腈橡胶工业仍将继续保持快速发展，推动高新技术的研发和产业升级。

## 关于 PVC 在我国的发展史

2102 尹丽华

**PVC 的简介:**PVC 是由氯乙烯单体聚合而成的，工业生产的 PVC 相对分子质量一般在 5 万-12 万，无固定熔点，有较好的力学性能和优异的介电性能，但对光和热的稳定性差。PVC 应用广泛，可用于建材、化工、电子、医疗、食品等行业。PVC 产品可分为硬质制品和软质制品，其中，硬质制品最大的用途是管材和管件，其他的主要用途是门窗、墙板、隔板、包装材料等;软质制品主要用途有薄膜、片材、电线电缆、铺地材料、合成革等。

一. 2000-2015 年国内 PVC 行业发展变化

1.2000 年，我国 PVC 产量仅为 264.6 万 t，而进口量高达 192.4 万 t，出口量仅 4.1 万 t，表观消费量高达 452.9 万 t。

2.国民经济的快速增长拉动了对 PVC 建材行业的强劲需求，为国内 PVC 企业开辟了广阔的发展空间。2003 年，我国 PVC 产能为 519.7 万 t，产量高达 424.3 万 t，产量同比增长 25.1%，开工率高居 81.6%，为历年最高水平。当年，我国 PVC 反倾销终裁胜诉，国外低价 PVC 对国内市场的冲击有所降低，适时地保护了当时正处于发展中还极其脆弱的国内 PVC 企业。

3.2008 年国际金融危机时期,我国 PVC 产能增至 1581 万 t,成为世界 PVC 生产能力排名第一的国家,产量为 881.7 万 t,出口量为 64.6 万 t。

4.2009 年是我国 PVC 行业对金融危机有最深刻的切肤之痛的一年,全国 PVC 产能高达 1781 万 t,同比 2008 年增长 9.49%,产量为 915.5 万 t,出口仅为 23.6 万 t,表观消费量却高达 1054.9 万 t,全国 GDP 增速降至 8.7%,对 PVC 行业极具支撑的房地产业遭受巨大打击,对 PVC 的需求量严重下滑,PVC 企业开工率仅为 53%,为历年最低水平。在外部环境恶化加剧的情况下,PVC 产能严重过剩、行业整体技术水平偏低、行业竞争力和企业抗风险能力脆弱等隐疾在此时被暴露得一览无遗。

5.2014 年,北美页岩气的快速发展及推广,使得 PVC 行业的资源之争由原油与煤炭转变为轻油法 PVC、电石法 PVC 与天然气法 PVC 之间的市场份额竞争,于是,国产 PVC 在国际上又多了一个竞争对手。同时,2014 年美国原油从最高 107.68 美元/桶跌到最低 53.6 美元/桶,腰斩过半,而此时,国内 PVC 企业又面临第二次 PVC 反倾销到期等多个利空因素,虽然我国大型 PVC 企业联手应对,将原产于美国、日本、韩国、俄罗斯和中国台湾地区的 PVC 树脂拒之门外,保护了国内本已处于动荡不安的 PVC 市场,但国内 PVC 企业却无法逃脱产能快速扩张、同质化竞争加剧、低端产品产能结构性过剩等问题。2014 年,我国 PVC 产能为 2389 万 t,同比 2013 年出现负增长,降幅为 3.5%,而产量却高达 1630 万 t,全年开工率达 68.23%,居近 5 年高位水平。

从表 1 可以看出:2008—2012 年,我国 PVC 产能都是以 135 万~178 万 t 的增幅在增长,至 2013 年时,我国 PVC 产能已达 2476 万 t/a。然而,2014—2015 年,我国 PVC 产能却出现了负增长。2015 年,我国 PVC 产能为 2348 万 t,其中包含 133 万 t 的 PVC 糊树脂,产能较 2014 年减少 41 万 t,其中,在电石法 PVC119 万 t(含 PVC 糊树脂产能 1.5 万 t)产能退出市场的同时,山东又新增乙烯法 PVC 产能 30 万 t,内蒙古新增电石法 PVC 产能 36 万 t,云南新增电石法 PVC 产能 12 万 t。PVC 行业的竞争拓宽了优势 PVC 企业壮大富强之路的同时,也加速了劣势 PVC 企业长期闲置产能的淘汰重组。在氯碱行业十三五规划的总量控制中,国家计划将电石法 PVC 的产能占比控制在 75%左右,那些落后的、没有技术创新的电石法 PVC 企业必将成为历史。

6.2015 年,我国 PVC 行业退出的 119 万 t 产能中,全部为电石法工艺,而新增的 78 万 t 产能中,有 30 万 t 是乙烯法 PVC 生产工艺,可见两种 PVC 的份额之争从未停止过,而且原材料的替代和 PVC 下游制品的合理配套也被推上了历史舞台。2015 年,山西恒通集团煤制烯烃项目中新增的 30 万 t 乙烯法 PVC 项目也将煤炭的清洁化生产与 PVC 行业有机结合在一起。2014 年在全国 PVC 企业产能排名居前的吴华宇航化工有限责任公司,2015 年却因 10 万 t 产能退出,产能从 50 万 t 下降到 40 万 t;同时,唐山三友集团有限公司和安徽华塑股份有限公司两家新秀首次上榜,产能双双提升至 46 万 t,2015 年全国企业产能排名并列第 10 位,超越了排名第 12 位的吴华宇航化工有限责任公司。2012--2015 年,我国 PVC 产能增减对比情况见表 2,我国 PVC 企业产能排名前十企业情况见表 3。

表 2 2012—2015 年我国 PVC 产能增减对比表  
Table 2 Comparison of increase or decrease in PVC capacity  
in China between 2012 and 2015 万 t/a

年份	2012	2013	2014	2015	合计
新增	296	286	66	78	726
退出	118	151	153	119	541
净增	178	135	-87	-41	185

表 3 2014—2015 年我国 PVC 企业产能排名变化对比表  
Table 3 Change in PVC capacity ranking of enterprises  
in China between 2014 and 2015 万 t/a

企业名称	2015 年		2014 年	
	排名	总产能	排名	总产能
新疆中泰化学股份有限公司	1	150	1	150
新疆天业(集团)有限公司	2	140(10)	2	140
陕西西北元化化工集团有限公司	3	110	3	110
天津大沽化工股份有限公司	4	80	4	80
内蒙古君正化工有限责任公司	5	70	5	64
中国石油化工股份有限公司 齐鲁分公司	6	60	6	60
山东信发化工有限公司	6	60	6	60
内蒙古亿利化学工业有限公司	8	50	8	50
台塑工业(宁波)有限公司	9	47(7)	9	47
唐山三友集团有限公司	10	46(6)	11	46
安徽华塑股份有限公司	10	46	11	46
昊华宇航化工有限责任公司	12	40	10	50

注:总产能数据中括号内数据表示 PVC 糊树脂产能。

\*对 2000-2015 年 PVC 的产量进行分析:

1.2008-2015 年我国 PVC 企业生产情况对比见图 1。从图 1 可以看出:2015 年,我国 PVC 企业全年总产量为 1609 万 t(含糊树脂产量,下同),同比 2014 年的 1630 万 t 减少了 1.7%,这是自 2008 年以来,首次出现产能和产量双降的局面。2015 年,全国 PVC 企业的开工率在 69%(含糊树脂)左右,处于近 8 年最高水平。可见,2015 年国内 PVC 产能的减少功不可没。2015 年,PVC 纯粉出口量在 77.4 万 t,产能过剩率 27.4%。

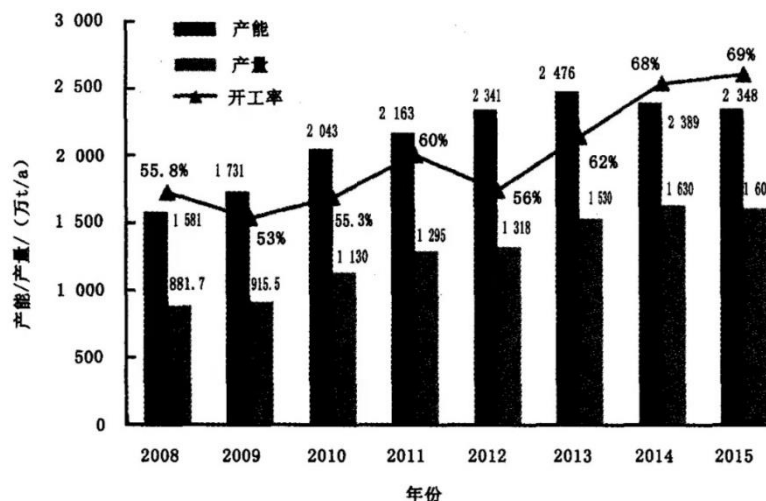


图 1 2008—2015 年我国 PVC 企业生产情况对比

Fig.1 PVC production status in China between 2008 and 2015

## 2.2015 年 PVC 市场运行情况

众所周知,我国是世界氯碱生产大国,烧碱和 PVC 产量均位居世界首位。但是我国氯碱行业却是大而不强,尤其是在近几年实体经济不景气的情况下,同多数大宗商品一样,氯碱产品亦不能摆脱价格持续下滑、盈利空间日益萎缩的局面。同样,2015 年亦是氯碱行业不平静的一年,在全国经济增速放缓以及国际原油大幅下跌的大环境下,氯碱行业也明显力不从心,无法扭转整体萧条的市场氛

围，特别是 PVC 产品也无法走出梦魇，市场价格屡屡创下历史新低，PVC 生产企业经营压力巨大。在严峻的市场行情面前，PVC 行业产能扩张也出现了明显的收缩，企业也从规模之争转变为向精细化工和新材料等特种领域延伸的竞争。2015 年，产能过剩的严峻问题已经是摆在氯碱行业面前最当务之急的问题。在 PVC 市场行情低迷、企业持续亏损的情况下，PVC 行业去产能化进程最为突出。2010-2013 年，我国 PVC 产能平均增长速度在 6.62%;2014—2015 年，产能增速出现负增长，停产及淘汰产能相应增加。2014—2015 年，PVC 行业总共淘汰了 245 万 t 左右的产能，这些产能中 80% 以上后期再度开启的可能性都不大。而 PVC 上游原料电石行业，虽然 2015 年产能增加至 3500 万 c,，a，但受电石法 PVC 企业频繁调整开工率影响，电石生产企业的产量仅为 2483 万 t，较 2014 年减少 65 万 t。2015 年 SG5 型 PVC 树脂华东地区均价为 5307 元/t，较 2014 年的 6060 元/t 下滑 753 元/t，跌幅为 12.4%;而 2015 年乌海地区生产的发气量为 260L/kg 的电石均价为 2210 元/t，较 2014 年的 2568 元/t 下跌 358 元/t，跌幅为 13.9%。2015 年，PVC 和电石产品价格的跌幅较大，市场价格同时创下历史新低。氯碱产品、原料集体下跌，一方面是因为经济形势欠佳，受大宗商品整体下滑的大背景影响，另一方面是受房地产投资大幅下滑而使下游需求明显疲弱的影响。

2008-2015 年我国 PVC 市场价格变化走势见图 2。



图 2 2008—2015 年我国 PVC 市场价格变化走势

Fig. 2 Price movement in PVC market in China between 2008 and 2015

2008--2015 年，我国 PVC 产能从 2008 年的 1581 万 t 扩张到 2015 年的 2348 万 t，产能增长了 767 万 t。产能过度扩张的背后是 PVC 企业竞争力的相互抗衡，同时也以降低盈利为血的代价。

从图 2 可以看出：这 8 年间，PVC 市场价格在金融风暴影响显现的前期，曾高达 9000~9500 元/t 的黄金价位；2009 年年初，金融风暴来袭，PVC 市场价格跌至 5000~5500 元/t；在历经国家政策救市举措之后，2011 年国内 PVC 市场价格恢复至 8500~9000 元/t 水平；2012 年—2015 年，PVC 行业产能严重过剩，国内 PVC 市场价格一路下行；至 2015 年底，电石法 PVC 价格在 4500 元/t 这个成本线附近徘徊，国内大部分 PVC 企业不盈利。仅以内蒙古地区电石法企业 SG5 型 PVC 料为例，2015 年亏损 296 元/t，同时内蒙古乌海电石原料也亏损 150 元/t。2015 年，原油和煤炭价格的大幅下跌，也从另一个方面拉跌了氯碱产品的整体行情，PVC 成品市场跌幅大于原料跌幅，最终导致亏损加速，部分 PVC 企业继续淘汰落后产能将是不言而喻的大概率事件。



## 二. 2016-2021 年国内 PVC 行业发展变化

在去产能政策的背景下，PVC 行业经过市场化调节，落后产能陆续淘汰，有效产能处于逐步下降的趋势，三年时间累计降幅在 250 万吨左右。2015 年年底 PVC 行业供给严重大于需求的局面得到缓解，供需格局重新回到相对平衡的状态。2016 年，PVC 行业发展状况改善，开工率稳步回升，产能利用率提高，加之新增产能投放再度加速，国内 PVC 产能保持稳步增长态势。

1.2019 年底，我国 PVC 产量突破 2000 万吨，2020 年国内产能突破达到 2700 万吨。2017 年至 2020 年间总产能共增加了 300 万吨。2021 年，虽然生产装置维持高负荷运行态势，但我国 PVC 新增产能较少，同比仅增 1.83%，仅仅投产山西瑞恒 10 万吨装置和甘肃金川 6 万吨装置，16 万吨新增产能释放，且新增产能均未达到完全满产。2021 年新增产能主要在下半年释放，而下半年开始，生产企业检修计划逐步减少，PVC 供应预期增加，市场货源偏紧局面有望缓解，但出现供需失衡的概率不大。但从近几年的新增产能投产情况来看，PVC 行业的产能释放进度越来越受到环保等政策的影响，而且审批程序日益严格，预计产能快速增长有限。



2.截至 2021 年末，我国 PVC 总产能约 2625 万吨，其中电石法 PVC 产能为 2060 万吨，占总产能的 78.7%，也因此电石价格直接影响 PVC 价格。

\*对 2000-2015 年 PVC 的产量进行分析：

我国电石产能从 2015 年的 4800 万吨减少至 2020 年的 4100 万吨。从电石产量看，2015-2019 年，我国电石产量较为稳定，基本维持在 2600 万吨左右。随着国内老旧产能逐步出清，我国电石产能利用率不断提升，2020 年，我国电石产能利用率达到 67%。2021 年，受到煤炭价格上涨、能耗双控等因素影响，电石厂家开工受到较大影响，电石价格大幅飙升近 2 倍，导致 PVC 的生产成本不断增加，以致部分外购电石的 PVC 生产企业甚至出现亏损。同时，电石供应不足，部分 PVC 生产企业被迫开工降负，PVC 供应持续紧缩。也因此，我国 PVC 虽然仍以电石法为主，但乙烯法产能的比重正在逐步提升。乙烯是世界上产量最大的化学产品之一，也是石油化工产业的核心，是衡量一个国家石油化工发展水平的重要标志之一。而聚氯乙烯是乙烯重要的下游，需求量占乙烯总需求的 5%。

## 三. 2022-2023 年国内 PVC 行业发展变化

1.2022 年上半年国内 PVC 市场呈现先涨后跌走势运行。以华东市场为例，2022 年上半年均价在 8743 元/吨，同比上升 2.96%，最高价为 9450 元/吨左右，



出现在4月份，最低点为7750元/吨，出现在6月份。

影响市场的主要因素有三方面：第一，俄乌爆发战争后原油等能源价格上涨。对于PVC而言，影响力主要集中在三四月份，首先原油上涨后化工产品成本推高，化工产品价格上涨，也带动PVC价格出现上调，其次国外乙烯法PVC上游源头为原油，原油价格上调后乙烯法PVC成本推高，而国内PVC主要为电石法，出口占据优势，出口连创新高；第二，疫情反反复复，经济状况不佳。受疫情反复及经济状况欠佳影响，PVC下游制品企业开工受限，需求持续走弱，在6月份PVC价格持续大跌；第三方面，PVC生产企业检修因素。历年来，4-6月份为PVC装置检修季，但相应的也是下游需求淡季，PVC企业检修也是为了减少部分PVC的供应压力。而今年来看，无论是企业库存还是社会库存均保持偏高水平，因此供应面较为充足，检修利好并未全面体现，仅仅起到部分支撑作用。

2022年下半年的中国PVC市场，下游需求面以及宏观政策面是价格波动的主要影响因素。供需面一直是关注的重点，随着PVC产能提升，国内PVC供应量不仅满足国内需求，且有多余量进行出口，而今年PVC下游需求在房地产、基础设施以及装饰等行业持续弱势的影响下表现一直欠佳，市场呈现供应于求的局面，导致价格回落，因此下半年提振PVC下游需求仍是重中之重；而宏观面政策面影响的多为经济大环境以及期货方面，随着PVC行业绿色健康化，基本面的影响力逐渐减少，政策和期货影响成为主流，因此下半年仍需多关注宏观面政策面的影响。



2.2023年计划投放130万吨，仍以乙烯法为主，增速在4%左右。但加上2022年底新增的压力，存量供应继续受利润、政策、原料电石供应等因素扰动，整体看23年供应压力高于22年。

\*对2022-2023年PVC的产量进行分析：

从外部环境看，在2022海外加息热潮背景下对商品施压，但2023年欧美加息进入尾声，下半年是否回归降息值得关注。整体对商品后半时段偏利多。从国内看，疫情管控政策逐步放松，参考海外国家经验，中期仍有一定冲击，但长期看好经济回归。综上所述，2023年供需面或前松后紧，价格有望震荡上移，但房地产的不确定性风险仍然偏大。

2023年是中国经济非常重要和关键的一年，对于PVC行业来讲，也将是承前启后的一年，行业调整变得更加频繁，产能重组、结构调整、环保和安全等均成为未来PVC行业发展的关键词。在经济新常态的2023年，全国经济下行压力巨大，房地产进入去库存的重要一年，在房地产投资仍将偏少的不利条件下，PVC行业应在国家政策的帮助下，在企业苦练内功、积极开拓创新的支撑下，度过这个阵痛期，进入崭新的良性发展周期。

---

## 超高分子量聚乙烯

材料 2101 玛塔力

超高分子量聚乙烯是由乙烯、丁二烯单体在催化剂的作用下，聚合而成的平均分子量大于 200 万的热塑性工程塑料。

超高分子量聚乙烯管材在 2001 年被科学技术部国科计字（2000）056 号文件列为国家科技成果重点推广计划，属化工类新材料、新产品。国家计委科技部将超高分子量聚乙烯管材列为当前优先发展的高科技产业重点领域项目。

世界上早由美国 AlliedChemical 公司于 1957 年实现工业化，此后德国 Hoechst 公司、美国 Hercules 公司、日本三井石油化学公司等也投入工业化生产。我国于 1964 年早研制成功并投入工业生产。

超高分子量聚乙烯（UHMW-PE）的发展十分迅速，80 年代以前，世界平均年增长率为 8.5%，进入 80 年代以后，增长率高达 15%~20%。而我国的平均年增长率在 30%以上。1978 年世界消耗量为 12, 000~12, 500 吨，而到 1990 年世界需求量约 5 万吨，其中美国占 70%。2007-2009 年中国逐步成为世界工程塑料工厂，超分子量聚乙烯产业发展更是十分迅速。

### 应用

固体颗粒、粉体的输送--耐磨、耐冲击、自润滑、抗粘附、卫生无毒、吸收冲击、消声效果佳、耐环境应力开裂性好、轻便等优点，可应用于各行业，如食品加工油脂原料加工、酿酒原料、医药、建材化工、石矿粉、原盐等行业的固体颗粒、粉末的耐磨输送等。

浆体输送--耐磨、耐冲击、自润滑、不结垢、耐环境应力开裂性好、抗内压强度高、轻便等优点，取代钢管和昂贵的合金钢管、不锈钢管，用于各行业的浆体状固液混合物输送，解决输送过程中的管道磨损、腐蚀和结垢等问题，如煤炭、矿业矿浆输送、水煤浆输送、热电厂粉煤灰输送，江河湖泊疏浚、市政排污淤泥、制盐化工浆体输送等。

液体输送--利用耐腐蚀、耐冲击、耐低温、自润滑、耐环境应力开裂性好、抗压强度高、轻便等优点，可用于各行业的流体输送，如：化工行业中各种腐蚀性介质输送、石油行业原油、成品油输送、沿海地区（含有大量含卤空气及海水对钢管腐蚀严重）船舶、港口管道、海水利用、市政供排水等。

## 聚醚砜（PES）国内发展史

材料 2101 翟兴博

聚醚砜(PES)的意义：聚醚砜(PES)，分子主链由醚基、砜基和亚苯基组成，由 4,4'-双磺酰氯二苯醚在无水氯化铁催化下，与二苯醚缩合制得，呈淡黄色至灰褐色粒状物，属于非晶态聚合物。耐热性介于聚砜和聚芳砜之间，拉伸强度和弯曲强度均高于普通工程塑料。聚醚砜的耐老化性能优异，在 180℃可使用 20 年左右。耐燃性能良好，燃烧时不会释放烟颗粒。另外，聚醚砜易于加工成型，可使用常规塑料加工方法。聚醚砜的机械性能是热塑性塑料中的佼佼者，其拉伸强度为 84.3MPa，弯曲模量为 2.65GPa，断裂伸长率为 5-6%。



### 聚醚砜（PES）的特性

**耐热性：**热变形温度在 200~220℃，连续使用温度为 180~200℃，UL 温度指数为 180℃。

**耐水解性：**可耐 150~160℃热水或蒸气，在高温下也不受酸、碱的侵蚀。

**温度稳定性：**基模量在-100℃到 200℃几乎不变，特别在 100℃以上比任何一种热塑性树脂都好。

**抗蠕变性：**线膨胀系数小，而且其温度信赖性也小是其特点。特点是 30%玻璃纤维增强 PES 树脂，并且直到 200℃仍然可以保持与铝相近似的值。

**耐冲击性：**具有与聚碳酸酯相同的耐冲击性。不增强的树脂可以铆接，但对尖细的切口较敏感，因此设计上要注意。

**聚醚砜（PES）生产方法：**聚醚砜可以在一般的注塑成型和挤出成型设备上加工。聚醚砜具有相当高的熔融加工温度范围（最高为 610-750°F），这与它高的热变形温度（400°F）有关。在熔融加工前，必须将其干燥到含水量小于 0.04%。这一过程可在一个空气循环烘箱或料斗干燥器内完成，300 °F 干燥 4h 或 350°F 干燥 2.5h，为了生产低内应力、高性能的聚醚砜制品，注塑模具温度需要达到 300-350°F。模内流动性好，当熔体温度为 725°F 时，0.08min 厚度的模内流动距离为 19min。

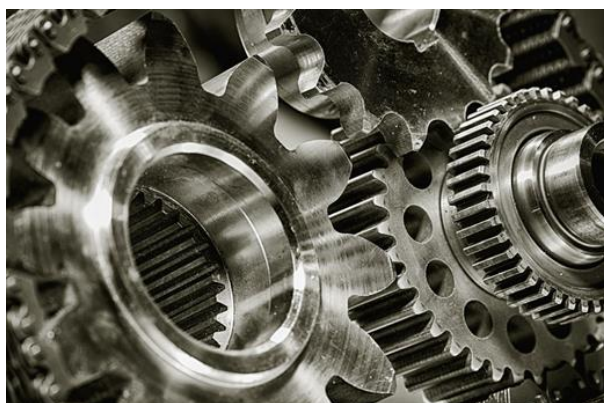
**聚醚砜（PES）国内发展史：**聚醚砜由卜内门（ici）公司于 1972 年开发并以 victrex 商品牌号销售于全世界。德国巴斯夫（basf）公司以 ultrason e 商品牌号生产并销售。近几年来，工程热塑树脂的生产和销售一直处于低谷状态，其中以聚醚砜尤为突出。卜内门公司已于 1991 年将其生产能力为 5000 吨/年的聚醚砜装置关闭。目前大生产商为巴斯夫公司。国内吉林大学中试化工厂、长春应用化学研究所和徐州工程塑料厂有许多试产品种。

### 聚醚砜（PES）国内发展史

**医疗器具、食品加工机械领域：**利用其可以启山采用蒸气灭菌，干蒸(1800 灭菌 γ 射线灭菌等灭菌去消毒，而且还可以耐反复消毒等特点.开发的主要制品有接能透镇灭菌器牙科用站的柄外科用容器，注射器，食品工业用阀门和管子。



**机械领域：**利用其高温抗蠕变性、尺寸稳定性、耐油性、韧性好等优点，在一般树脂不能满足使用要求的地方得到了广泛应用。已经开发的主要制品有各种机器的杠杆、柄、支架等，X-射线装置的观察玻璃，链锯、农机发动机和汽化器等的绝缘体、活塞环、耐热滚珠，齿轮、复印机、照相机、放映机的零部件，工业用吹风机罩，汽车空调的零部件，电弧焊枪的手柄，各种分析仪器元件等。



**电器、电子领域：**利用 PES 的可耐焊锡性、尺寸稳定性好、耐各种清洗剂、可镶嵌金属件、与环氧树脂粘结性好等优点，可作为 H 级绝缘材料用于电子、电器领域，已经开发的主要制品有线圈骨架、电位计的外壳和底座，吹发器零件、印刷线路板、按钮式开关、可控硅的绝缘体，印刷线路板前嵌板的开关及保险丝支架，耐热接线柱的绝缘体、电动工具马达的绝缘体、打印机、送风机、继电器等的线圈骨架、DIP 开关，各类接插件等。还可以采用挤出成型法制成不同厚度的薄膜用于各种电子设备和电器产品。





---

## 丁苯橡胶

2102 闫宋攀

橡胶是最早工业化的合成橡胶。目前丁苯橡胶(包括胶乳)约占合成橡胶总产量的 55%，约占天然橡胶和合成橡胶总产量的 34%，是产量和消耗量最大的合成橡胶胶种。丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物，其中丁二烯可以顺式-1, 4 结构，反式-1, 4 结构和 1, 2 结构存在于分子链中。聚合方法有乳聚和溶聚两种。主要品种如下图所示：

乳聚丁苯橡胶是通过自由基聚合得到的，在 20 世纪 50 年代以前，均是高温丁苯橡胶，1937 年由德国 Farben 公司首先实现工业化，它是当前合成橡胶中生产能力最大的品种。50 年代初，才出现了性能优异的低温丁苯橡胶。目前所使用的乳聚丁苯橡胶基本上为低温乳聚丁苯橡胶。羧基丁苯橡胶是在丁苯橡胶聚合过程中加入少量(1%~3%)的丙烯酸类单体共聚而制成。其力学性能和耐老化性能等较丁苯橡胶好。但这种橡胶吸水后容易早期硫化，工艺上不易掌握。高苯乙烯丁苯橡胶是将苯乙烯含量为 85%~87%的高苯乙烯树脂胶乳与丁苯橡胶(常用 SBR1500)胶乳以一定比例混合后经共凝得到的产品。乳聚丁苯橡胶(ESBR)的生产历史悠久，1990 年以来的年产量在 2.1~2.5Mt 范围内徘徊。

20 世纪 60 年代中期，由于阴离子聚合技术的发展，溶聚丁苯橡胶(SSBR)开始问世。它是采用阴离子型(丁基锂)催化剂，使丁二烯与苯乙烯进行溶液聚合的共聚物。根据聚合条件和所用催化剂的不同，可以分为无规型和无规嵌段型两种。

早年生产的 SSBR，其分子链呈线型结构，相对分子质量分布窄且呈单峰型，玻璃化温度低(-70℃)，1,2-结构含量较低(10%~13%)。这种胶的耐磨性和耐寒性虽比 ESBR 好，但粘着性、抓着(抗湿滑性)和加工性能差。传统的观点是：滚动阻力(即滞后损失)与抗湿滑性呈二律背反关系。但通过大量的研究，人们突破了玻璃化温度与动力学特性间的经典关系，从结构(含链结构、序列结构、交联、网络结构、凝聚态结构以及相结构等)与性能的关系出发，找出了较佳的综合性能平衡点，制备出新一代的 SSBR。

80 年代以来，人们提出了一系列的相关理论，为 SSBR 新产品的诞生奠定了理论基础：如 Nordsiek 提出的理想胎面胶模型，即“集成橡胶”；Bond 等提出的新的抗湿滑性 / 滚动阻力理论；Saito 等对轮胎滚动中胎面运动频率及温度分布与滚动阻力 / 抗湿滑性的相互关系提出的关系式；Yoshimura 等提出的以 LCEC(单位体积硫化胶内聚合物长链末端浓度标准化值)参数来调控  $\tan\delta$  值，并与玻璃化温度相结合设计兼具低滚动阻力和高抗湿滑性的胎面用胶等。随着汽车工业的发展，溶聚丁苯橡胶正日益受到重视，产量处在稳步增长阶段。

### 生产规模

目前全世界有 30 余个国家、50 多个工厂生产乳聚丁苯橡胶(ESBR)。由于它具有良好的综合性能，特别是加工性能接近天然橡胶，故广泛地应用于制造轮胎及各种橡胶制品。在我国，乳聚丁苯橡胶的市场需求增长很快，从 1990 年的 175kt 增加到 2000 年的 471kt，平均年递增率达到 10.4%。2000 年，我国共生产乳聚丁苯橡胶 345.5kt。

---

近年来,溶聚丁苯橡胶(SSBR)产量的增长也相当迅速。1995 年全球 SSBR 的生产能力约 600kt,占丁苯橡胶总生产能力的 15%~20%;2000 年产量已达 600kt,占丁苯橡胶总产量的 20%。我国现有两套 SSBR 生产装置,总生产能力为 60kt/a。1996 年采用我国自行开发的技术建成 18kt/a 生产线,同年投产,1998 年又将规模扩大为 30kt/a。1997 年引进 Fina 技术建成 30kt/a 生产装置,可生产 7 个牌号的产品,1999 年,产品投放市场。

#### 产品应用

丁苯橡胶因分子结构不规整,属于不能结晶的非极性胶,苯环和侧乙烯基的存在使大分链柔性较差,分子内摩擦增大。因此,丁苯橡胶的纯胶强度低,须补强后,才具有实际使用价值;弹性、耐寒性较差,滞后大,生热高,耐屈挠龟裂、耐撕裂性和粘着性能均较天然橡胶差。

丁苯橡胶的不饱和度比天然橡胶低,耐热性、耐老化性、耐磨性均优于天然橡胶。加工过程中分子链不易断裂,硫化速度较慢,不易发生焦烧和过硫。丁苯橡胶价格较低。其力学性能和工艺加工性能的不足可以通过调整配方(如与天然胶并用)和工艺条件得到改善或克服。

丁苯橡胶主要用于轮胎工业,也用于胶管、胶带、胶鞋以及其它一些工业制品。高苯乙烯丁苯橡胶适于制造高硬度、相对密度小的制品,如鞋底、硬质泡沫鞋底、硬质胶管、软质棒球、打字机用滚筒、滑冰轮、铺地材料、工业制品和微孔海绵制品等。

#### 研发趋势

乳聚丁苯橡胶在使用上的最大问题是滞后性能不理想,所制轮胎的滚动阻力大,不利于节能。另外,它的生产工艺冗长,需用助剂繁多,也不利于保护环境和降低能耗。因而在轮胎高性能化及子午化迅速发展的年代,愈来愈受到新兴胶种特别是溶聚丁苯橡胶的挑战。20 世纪 80 年代以来,其在合成橡胶中的消耗比例已陆续下降,从 70 年代的 55%左右降至目前的 30%,但即使如此,凭借 ESB 业已建立起来的强大的规模效应和技术经济综合实力,在未来一段时间内,它仍然不会失去其合成橡胶中排名第一的位置。在我国,近几年丁苯橡胶生产发展很快,目前总产量已经超过顺丁橡胶,成为第一大合成橡胶品种。

乳聚丁苯橡胶的生产工艺早已成熟定型,产品牌号及其质量指标也已在全世界范围内趋于标准化。但 20 世纪 80 年代以来,仍在继续进行某些技术开发工作,主要有以下两个方面:

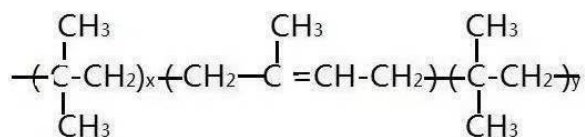
(1)研究采用新型或复合型助剂,以提高生产效率,减少环境污染。例如,采用由脂肪酸钾皂、松香酸钾皂和妥尔油组成的三元复合型乳化剂,可获得较高的聚合转化率。使用过氧化氢蒎烷或过氧化氢异丙苯与过氧化氧异丙基环己苯复合型引发剂可加快聚合反应。再如采用碱金属多硫化物或其与羟胺盐的复合物代替传统的终止剂,可以降低橡胶中的亚硝胺含量。

(2)改进聚合条件,优化生产工艺。如改善相对分子质量调节方法,适当提高聚合温度,将聚合转化率提高至 70%以上。90 年代中期,日本 zeon 公司开发了连续高效无盐凝聚工艺,实现全流程的 DCS 控制。此外,循环利用了橡胶干燥系统的热风,既节约了能量,又减少了对环境的污染。

溶聚丁苯橡胶由于现代汽车工业对它的需求量的提高,近年来也在不断诞生一些新产品。在改善粘着性、抓着(抗湿滑性)和加工性能差方面都有所改善。

## 丁基橡胶

2102 屠明



### 丁基橡胶性质

丁基橡胶，简称 IIR，是合成橡胶的一种，由异丁烯和少量异戊二烯合成，具有良好的化学稳定性和热稳定性，耐老化，耐臭氧，耐溶剂，电绝缘，减震，最突出的是气密性和水密性。它对空气的透过率仅为天然橡胶的 1/7，对蒸汽的透过率则为天然橡胶的 1/200。

### 丁基橡胶用途

用于制造各种内胎、硫化胶囊，气密层，胎侧，电线电缆，防水建材，减震材料，药用瓶塞，食品，橡胶水坝，防毒面具，粘合剂，内胎气门芯，防腐蚀制品，码头船护舷，桥梁支承垫以及耐热运输带，蒸汽管、水胎、水坝底层以及垫圈等各种橡胶制品。主要应用是制造轮胎气密层和轮胎内胆，医用瓶塞丁基化是我国丁基橡胶的第二大需求市场，口香糖胶基，防水卷材，粘合剂，橡胶坝等方面。在建筑防水方面，丁基橡胶以环保的名号已经全面普及代替沥青。

### 丁基橡胶制备方法

(1) 淤浆法：淤浆法是以氯甲烷为稀释剂，以  $\text{H}_2\text{O-AlCl}_3$  为引发体系，在低温( $-100^\circ\text{C}$ 左右)下将异丁烯与少量异戊二烯通过阳离子聚合制得的。

(2) 溶液法：传统的淤浆法合成丁基橡胶生产工艺技术成熟，但由于聚合反应温度低，制冷设备庞大，聚合釜连续运转周期短，能耗高(1kg 胶能量消耗约 35~55MJ)。为了能提高反应温度，对用溶液法合成丁基橡胶进行了大量的研究。

### 丁基橡胶国内发展

它在 1943 年投入工业生产。1943 年，美国埃索化学公司首先实现了工业化生产。此后，加拿大、法国、苏联等也相继实现了丁基橡胶的工业化生产。80 年代初，世界丁基橡胶生产能力约为 650kt，占合成橡胶总产量约 5%。为改善丁基橡胶共混性差的缺点，1960 年以来出现了卤化丁基橡胶。这种橡胶是将丁基橡胶溶于烷烃或环烷烃中，在搅拌下进行卤化反应制得。中国丁基橡胶的研究开发始于 20 世纪 60 年代，并建立了中试生产装置，后因各种原因而停止。1999 年，北京燕山石油化工公司合成橡胶厂引进意大利 PI 公司技术，建成中国惟一的一套 30kt/a 丁基橡胶生产装置。该装置能够生产 II R1751、II R1751F 和 II R0745 三个牌号的普通丁基橡胶产品，其中 II R1751 属于内胎级产品，中等不饱和度，高门尼粘度，主要用于制造轮胎内胎、硫化胶囊和水胎等制品；IR1751F 是食品、医药级产品，中等不饱和度，高门尼粘度可用于口香糖基础料以及医用瓶塞的生产；II R0745 是绝缘材料、密封材料和薄膜级产品，极低不饱和度、低门尼粘度，主要用于电绝缘层和电缆头薄膜的生产。最初两年，由于技术、设备等方面的原因，该装置难以连续稳定运行，开工率较低，产品合格率低，原材料消耗、动力消耗及成本偏高。经过近两年的技术攻关，生产装置的运行状况有了很大程度的改善，产量逐年增加，2002 年产量达

---

到 21.545kt，其中产品合格率为 84.7%，2003 年产量进一步增加到 27kt，其中产品合格率达到 95.4%。2005 年，中国丁基橡胶消费量近 15 万吨，国产丁基橡胶不足 3 万吨，80% 依靠进口，从 1999 年至 2004 年，进口量年均增长率达 26.9%。由于，国际石油市场价格不断上升，丁基橡胶价格也不断攀升。近几年来丁基橡胶的价格由 15000 元/T 左右，上升呈现在的 32000 元/T 以上。而丁基橡胶制品的价格虽然有所上升，但整体算价格上升幅度不超过 30%，远远赶不上丁基橡胶价格成倍的上升。所以很多使用丁基橡胶的企业把目光转向了丁基橡胶的最佳替代产品——丁基再生橡胶。由于中国丁基橡胶的生产能力和产量还不能满足实际生产的需求，因而每年都得进口，且进口量不断增加。从进口来源看，中国初级形态普通丁基橡胶进口主要来自俄罗斯、加拿大和日本，2003 年中国从这 3 个国家进口的初级形态普通丁基橡胶总量达到 26.876kt，约占初级形态普通丁基橡胶总进口量的 76.4%。卤化丁基橡胶则主要来自西欧和北美国家，约占总进口量的 84%，来自日本的产品约占总进口量的 3.9%。

#### 丁基橡胶发展前景

(1) 轮胎。丁基橡胶被广泛用于生产轮胎及车力胎（自行车、摩托车等）的内胎内衬、硫化胶囊和水胎，特别是子午线轮胎的快速发展和轮胎品级的不断提高，促使中国丁基橡胶消费量的不断增长。2010 年丁基橡胶的需求量将达到约 210kt/a，其中卤化丁基橡胶的需求量将达到约 120kt/a。瓶塞生产厂家正在扩大丁基橡胶但是国内丁基橡胶在轮胎行业的应用与国外相比，差距仍很大。例如发达国家的轮胎内胎已经全部实现了丁基化，与中国相邻的印度以及马来西亚和泰国等东南亚国家，轮胎的丁基化率也已经达到 70%~90%，因此中国丁基橡胶的使用还有很大的发展潜力。

(2) 医用瓶塞。医用瓶塞丁基化是中国卤化丁基橡胶的第二大需求市场。为了保证用药安全，国家医药主管部门发布国药管注[2000]462 号文，规定 2004 年底以后国内所有药用胶塞（包括粉针剂、输液及口服液等各剂型胶塞）一律停止使用普通天然胶瓶塞。医用丁基橡胶主要用于生产胶带、胶管、粘合剂和防水卷材等橡胶制品。

## 芳纶 1313

2101 卢玥华

我国于 1972 年开始进行芳纶的研制工作，并逐渐开发了普通型、离伸长型、中高强度型和高强高模型产品(5)。中科院、清华大学、中国纺织大学、上海纺织科研所、中国石化燕山石化公司、晨光研究院等都先后进行芳香族聚酰胺纤维的研制并取得小试成功，其中中科院和清华大学率先进行了芳香族聚酰胺纤维的理论性研究，中国纺织大学、上海纺织科研所、上海合成纤维研究所和晨光研究院等科研机构都先后开展了芳香族聚酰胺纤维的试生产。长期以来，高性能芳纶纤维国产化、规模化生产技术一直备受国内许多化纤企业关注，国家有关部门先后将芳纶 1414 成套生产技术的开发列入国家“九五”“十五”重点发展项目之中，经过广大科技工程人员长期不懈的努力，芳纶 1414 的技术取得了一定的进展。从上世纪 80 年代开始，我国还进行了芳纶 I(芳纶 14)和芳纶 III(一种新型芳香族共聚酰胺纤维)的研究，但仅限于小试和中试阶段，未能实现规模化生产。多年来，我国一直致力于高性能芳



---

纶国产化、规模化的技术开发。近年来，国内出现了一些开发和建设芳纶的新动向：四川金路集团 1000 t/a 芳纶 II、河北硅谷化工公司 1000 t/a 芳纶 II、成都市金蚂蚁特种纸公 200t/a 芳纶纸等项目已经安装设备，浙江省普瑞科技公司承担的芳纶纸研究项目已于 2006 年 6 月通过验收，杭州富阳特种纸业公司也在开发芳纶纸，连云港奥神集团芳纶纤维项目计划等。另外，吉林辽源得亨公司亦曾有 1000t/a 芳纶及芳纶纸建设计划。

1999 年，山东烟台氨纶股份有限公司正式提出建设中国第一个芳纶 1313 工程项目，并于 2001 年 5 月份引进了俄罗斯技术。经过 3 年艰苦的技术攻关开发研制出了具有极高科技含量的 20 多种有色芳纶 1313，纤维产品质量可与美国杜邦等世界一流公司媲美。同时还开发了另一高端产品---芳纶绝缘纸。

我国对芳纶 1414 聚合体制备技术的研究也获得了重大突破。2007 年 3 月，上海艾麦达纤维科技有限公司和常熟市贝斯特皮革有限公司的 100t/a 对位芳纶聚合体制备中试研究”项目通过了鉴定。鉴定组认为该项目的聚合和溶剂回收工艺技术及装备具有独创性、先进性，总体技术达到了国际先进水平。该技术制得的聚合体的相对比浓对数粘度在 5.5dl/g 以上，溶剂回收率达 95%，大大降低了生产成本。其具有完整的自主知识产权，共申请国家发明专利 10 项，其中已授权 5 项。现在，对位芳纶聚合体制备技术正是生产芳纶纤维的关键技术，有了它，对位芳纶的产业化就迈出了关键的一步。

目前，随着国内企业对高性能芳纶的关注，国内企业争相投入对高性能芳纶的研发，并呈现出良好的发展势头。其中山东烟台氨纶有限公司、上海仪征化纤有限公司、河南平顶山帘子线有限公司、河北硅谷化工有限公司、广东彩艳股份有限公司等均已完成小试和中试，正在启动工业化试验和工业生产线建设。

芳纶 1414 国产化后，国内售价急剧下降，供应增加，给下游产业带来了巨大的利润空间，应用开发进入了空前的活跃阶段，国内的芳纶 1414 生产企业也从市场开发和产品开发的因素出发，投入了大量的科研技术人员和资金进行应用研究，如蓝星（成都）新材料有限公司，成立了特种纤维研究室，高技术纤维研究室，抗弹纤维项目组等，进行芳纶捻线，芳纶纱线等开发，同时与行业内的用户进行技术合作，共同开发新产品，逐渐成为芳纶 1414 应用开发的中坚力量。国家投入方面，逐渐有大飞机项目中芳纶纸和芳纶蜂窝项目等作为科工局的重点项目，牵引芳纶复合材料的快速发展。

其次，芳纶长丝生产与下游应用的技术衔接成为可能。中国芳纶产业是先从下游开始的，基础材料是杜邦的 Kevlar 产品，并且是针对中国市场上专门供应的特定牌号，在性能指标上非常固定且单一，使得中国芳纶复合材料开发具有局限性和定向性。

以橡胶复合材料为例，黏合力是一个重大的问题。虽然芳纶具有高强高模的优良的力学性能，但是因为其分子链是刚性结构，表面缺乏活性官能团，这就造成了这种纤维在进行橡胶复合或者树脂复合时黏合力差的问题，通常需要在进行复合材料制备的时候调整工艺和配方以提高黏合力。实际上在芳纶长丝生产过程中可以实现对芳纶的表面改性，可适应不同应用类型的需要，比如在纤维生产过程中在处于高温状态对纤维分子结构及表面改性，会有比纤维稳定后再次进行表面改性或对制品进行改性较突出和意想不到的效果。

以树脂基芳纶复合材料为例，不同的树脂配方对最终的复合材料性能固然重要，但是实际上在芳纶表面的油剂及其他处理是在芳纶长丝生产阶段完

---

成的, 这些表面处理和改性更多的关注芳纶长丝的通用性能, 比如长丝的集束性、收紧毛丝等, 但很少关注这些油剂对制备复合材料的影响。

因此, 开发一款新型的芳纶复合材料, 如果芳纶长丝生产研发与复合材料的研发共同开展, 将会事半功倍。芳纶 1414 国产化之后, 国内芳纶长丝研发与复合材料研发无论从技术人员、软硬件条件、区域限制等都出现了改变, 使得共同研发成为可能。

## 芳纶 1313 的发展史

芳纶纤维全称芳香族聚酰胺纤维, 是由芳香基团和酰胺基团组成的线性聚合物, 它具有优异的力学性能, 稳定的化学结构, 理想的机械性质, 具有超高强度、高模量、耐高温、耐酸碱、质量轻, 耐磨损等优良性能。区别于普通柔性聚合物分子链, 对位芳纶纤维的主链结构主要由苯环对位而成的棒状分子结构构成, 由于大共轭的苯环存在, 分子链段难以发生内旋转, 从而呈现一种线性刚性结构。

### 一、芳纶 1313——间位芳纶

间位芳酰胺纤维, 也称为聚间苯二甲酰间苯二胺(PMTA)纤维, 国内牌号芳纶 1313。间位芳纶的分子链共价键没有共轭效应, 分子链内旋转位能低于对位芳纶, 大分子链的柔性较对位芳纶强, 纤维结晶度比对位芳纶小。间位芳纶具有优异的耐热性、耐焰性及绝缘性, 主要用于防火材料和防机械损伤。美代表性的牌号为 Nomex, 在 20 世纪 60 年代由杜邦公司商品化生产。Nomex 具有耐热、耐焰和优良的电性能, 常用于: ①纤维形式的防护服, 热气体过滤材料; ②电绝缘纸及复合材料轻量蜂窝结构。

### 二、我国的芳纶纤维发展史

我国于 1972 年开始进行芳纶的研制工作, 并于 1981 年通过芳纶 1313 的鉴定, 1985 年又通过芳纶 1414 的鉴定, 它们分别相当于世界上最大的化学公司——美国杜邦公司的聚合物 Nomex 和 Kevlar。

1986~1990 年, 中国发展国民经济第七个五年计划期间, 北京橡胶工业研究院、晨光化工研究院、上海合成纤维研究所、西安交通大学等单位共同承担了国家关于芳香族聚酰胺树脂合成、纺丝技术开发和在橡胶工业中应用的系列科研课题, 并且完成了相应的产品开发和研制工作。短短四个春秋, 东华大学化纤研究所、晨光化工研究院、上海合成纤维研究所、沈阳市红星密封材料厂等单位研制和生产的对位芳纶性能就已经接近国际水平。但由于资源、成本等方面原因, 我国应用的芳纶纤维大部分仍依赖于进口。

而到了 1999 年, 山东烟台氨纶股份有限公司正式提出建设中国第一个芳纶 1313 工程项目, 并在 2001 年 5 月份引进了俄罗斯技术, 经过 3 年艰苦的技术攻关, 开发研制出了具有极高科技含量的 20 多种有色芳纶 1313 纤维, 其产品质量可与美国杜邦等世界一流公司相媲美, 与此同时, 还开发了另一高端产品——芳纶绝缘纸。

七年后, 我国烟台泰和新材的对位芳纶——泰普龙也推向市场。

### 三、间位芳纶纤维的合成方法

间位芳纶是由 IPC 和 MPD 缩聚而成, 有低温聚合法、界面缩聚法、乳液聚合法、气相聚合法。其中, 低温聚合法和界面缩聚法比较常见。美国杜邦公司采用低温聚合法进行缩聚, 并且采用干法纺丝工艺; 日本帝人公司采用界面聚合法

---

缩聚,采用湿法纺丝工艺;山东烟台泰和新材料和广东彩艳两家国内公司均采用低温溶液聚合法缩聚,采用湿法纺丝工艺生产间位芳纶。

#### ①低温聚合法:

在搅拌下把 MPD 溶解在 N,N-二 甲基乙酰胺(DMAc)溶剂中,冷却至 0℃左右,然后在搅拌下加入 IPC,并升温到 50~70℃进行反应,反应过程中会生成 HCl,反应时应加入 Ca(OH)<sub>2</sub> 对其进行中和,使溶液成为 DMAc-CaCl<sub>2</sub> 溶液系统,对其浓度加以调整即可用于湿法纺丝。此法消耗的溶剂少,操作步骤简单,生产效率高,所以低温缩聚法被广泛采用。

#### ②界面聚合法:

将 IPC 溶于四氢呋喃(THF)溶剂 中,形成有机相;将 MPD 溶于碳酸钠水溶液中,形成水相,然后在强烈搅拌下把有机相加入到水相中,使有机相和水相在两相界面快速发生缩聚反应。生成的聚合物沉淀出来,经过过滤、洗涤、干燥后得到固体产物。

界面聚合法反应速度快,生成的聚合物的相对分子质量高,可以配制高质量的纺丝原液,但由于此法工艺复杂,设备要求高,从而导致投资较高。

### 四、间位芳纶的应用

间位芳纶具有优异的热性能和热湿舒适性,因此这类纤维的织物不仅阻燃,而且不会熔化、滴落,通常被制成工业、军事、消防、汽车赛车等领域的隔热阻燃防护服。阻燃隔热防护材料往往通过隔热、反射、吸收热能,或者材料自身发生碳化隔离热量等方式来实现阻隔火焰的目的。防火服通常是由多种材料混纺或者多层织物制成的特殊面料,以同时达到阻燃隔热、防止体液蒸发等作用。间位芳纶尽管具有较高的玻璃化转变温度和熔点,但在火焰中纤维会发生因收缩造成的织物紧密程度降低,纱线之间空隙过大,影响阻隔性能,因此可以通过与对位芳纶或其它材料纱线共纺来减少这种情况的发生。

## 氟橡胶在国内的发展史

21022 王小浪

氟橡胶可分为三种基本类型:氟碳橡胶(FKM 或 FPM,亦称氟碳弹性体)、氟硅橡胶(FSR,氟硅弹性体)、全氟醚橡胶(FFKM,全氟醚弹性体)

### 1 FKM 类

#### 1.1 生产情况

FKM 类氟橡胶可分为二聚物和三聚物,包括以偏二氟乙烯(VDF 或 VF<sub>2</sub>)和全氟丙烯(HFP)共聚的二元氟橡胶—聚(VDF-HFP)和以 VDF、四氟乙烯(TFE)、HFP 三元共聚的氟橡胶—聚(VDF-HFP-TFE),以及以 TFE 与丙烯共聚的四丙氟橡胶(亦称 FEPM)、氟醚橡胶等。其主要单体为:VDF、HFP、TFE 和全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

我国从上世纪 50 年代开始研制氟橡胶,60 年代建立了中试装置,主要满足航空航天等军工行业需求。上世纪 90 年代末期,随着国内汽车工业的快速发展,极大地促进了国内 FKM 的发展,“十五”期间国内年产能从 300t 增加到 3000t 左右,2012 年我国产能为 1.67 万 t/a,居世界第一,占比 42%。我国主要生产厂家为中国化工集团的中昊晨光化工研究院,年产能 7000t,为世界最大。在品种类型上主要以 26 型胶(VDF 和 HFP 共聚,类似美国杜邦公司

Viton<sup>®</sup> A 型胶)为主,少量 246 型胶(VDF、HFP 和 TFE 共聚,类似杜邦公司的 Viton<sup>®</sup> B 型胶)和 23 型胶(VDF 和 CTFE 共聚),这几类产品占氟橡胶总产量的 90%以上,胶种也以高、中门尼黏度为主,可见我国企业低端产品产能明显过剩。

目前 FKM 的新建拟建项目主要集中在中国,如大金氟化工(中国)公司在常熟建 3200t/a 装置,计划 2013 年投产;苏威特种聚合物(常熟)有限公司在常熟建 3000t/a 装置,计划 2014 年投产;另外,山东华氟化工有限责任公司、甘肃培霖化工有限公司等也拟建装置。

## 1.2 消费情况

FKM 的最大的特点是耐温、耐候和耐大多数溶剂及化学品,并具极佳的密封性和机械性能,主要用于极端温度和化学腐蚀性强的场合,因此成本较高。其硫化胶一般具有较佳的低温柔韧性和低回弹性,虽耐溶剂性能较好,但含有机溶剂会引起相当大的肿胀现象。另外,FKM 对湿度敏感,需严格控制加工环境的湿度,因而加工工艺较难,致使其配合材料成本高。

2009 年全球 FKM 的需求量约为 1.95 万 t,其中美国占世界消费量的 25%,欧洲占 28%,亚太占 44%。2012 年全球 FKM 需求量约为 2.3 万 t,需求占比为美国 26%、欧洲 27%、中国 22%、日本 15%、其他 10%。

2012 年我国 FKM 需求量约 0.7 万 t,由于我国企业生产的产品档次较低,还无法大规模进入高档轿车、飞机、食品加工等领域,因此一方面我国需要向其他国家出口才能消化低端产品产能;另一方面我国还需进口一部分高档胶种或最终制品。

从消费领域看,全球 FKM 类氟橡胶主要用于汽车业,由于全球经济不景气,需求乏力,今后拉动需求的驱动力主要在我国。如 2006 年美国 75%的 FKM 用于汽车行业,2009 年降到 70%;而目前我国汽车工业需求已占 FKM 氟橡胶用量的 60%以上。此外,FKM 还广泛用于民航、石油、化学和医疗等工业部门,其对氟橡胶的需求量的年增长速度高于汽车行业。

### (1)汽车行业

FKM 对各种车辆(轿车、卡车、越野车)用液体都具备耐高温性、低渗透性和较好的相容性,特别适用于机罩下严酷环境,是理想的机罩下零部件用材料,如燃料系统部件中的燃油管路软管、滤清器垫圈、燃油喷射密封、油泵密封等;发动机部件中的阀杆油封、汽缸缸套密封、曲轴密封圈等;尾气排放系统部件中的密封和隔膜,以及传动装置的密封等零部件都可采用 FKM。

目前,车用液体如齿轮润滑液、发动机机油和其他润滑剂等要设计成超常寿命,因此需加入胺类化合物,而这些化学品对密封材料有害,另外汽车用其他基础液体也需采用耐化学品的软管和衬垫。

另外,环保规定的日益严格对扩大 FKM 在汽车上的使用起到重要作用。密封用途中,FKM 能经受发动机近年不断提高的温度和燃油与发动机防冻液的腐蚀性,由于汽车生产厂家需要经久耐用的零部件,因此对 FKM 需求量也上升。美国加利福尼亚州空气资源局的《LEVII》条例于 2004 年颁布实施,该条例规定每辆汽车的蒸发泄漏总量不得超过 0.59g/d,迫使汽车生产商将汽车燃料系统的密封和发动机的垫片由原来的硅橡胶改用氟橡胶材料。

在我国,随着无铅汽油和电喷装置等在汽车上的使用,燃油胶管的内胶层也已逐步用氟橡胶代替了丁腈橡胶,由我国自主开发出的氟橡胶为内层

---

的胶管目前在桑塔纳、奥迪、富康等汽车上广泛使用。此外在装卸车液压系统,大型装卸车液压系统连续工作时间长,油温及机件温度上升很快,在普通橡胶不能满足要求的情况一般要采用氟橡胶制品替代。由于国产生胶还未能全面进入新车市场,我国每年需花费大量外汇用于进口氟橡胶或氟橡胶汽车零配件。

## (2)航空航天

在航空航天领域,FKM 主要用于 O 型圈,可在高温和极端液体中起到紧密密封作用。

FKM 的其他性能如耐磨性等对航空航天也十分重要,可在高真空状态下起到密封作用。目前大多数商用和军用飞机都仰仗于 FKM 的可靠性和特殊性能。商用和军用飞机的涡轮发动机、自备供电装置和液压制动装置按惯例都需采用 FKM 密封。

上海三爱富开发的低温性能良好的氟橡胶也已应用于神舟工程。

## (3)化学/油气加工

由于石油钻井越来越深,需要在高压、高温和腐蚀性化学环境下操作,因此 FKM 是在钻井、测井、完井和提高石油采收率等方面理想的设备零部件适用材料,如可生产密封件、阀门、盘根、垫片等。

旭硝子的 AFLAS<sup>®</sup>具有优异的耐严酷环境,在某些领域已替代普通 FKM。苏威等公司也开发出高性能特殊级别的与 AFLAS<sup>®</sup>竞争的产品。

尽管油气加工业比较成熟,但仍在扩大,FKM 的混炼胶和制品在该领域仍有发展空间。设想,如果我国掺入二甲醚的 LPG 罐用密封件采用氟橡胶材料,就应不会出现腐蚀、泄漏问题,这样可为大量过剩的二甲醚在民用燃气领域提供安全应用的保证。

## (4)其他领域

FKM 的其他用途很多,包括污染防治设备、液压/气动软管、管线、聚合物加工助剂等。

在发电行业,高硫煤受到严格的大气防污法规监控,必须增加脱硫设施治理高温废气。该系统中的非金属伸缩节就是由 FKM 和耐热纤维或金属丝网制成的。

FKM 的其他各种消费还有食品饮料加工、制药、OA 设备、涂层织物和电缆电线护套等。这些领域中 FKM 用于生产各种密封件,如热缩管、O 型圈、垫圈和盘根等。

此外,每年约有 1000~2000t 的 FKM 用作线型低密度聚乙烯聚合物加工助剂。

## 2 FSR 类

FSR 的主要单体为 2,4,6-三甲基-2,4,6-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷,是由 3,3,3-三氟丙烯与甲基二氯硅烷生产的。该单体在催化剂存在下聚合成 FSR 生胶。

但未填充的 FSR 生胶强度极低,必需经过加工过程补强。一般需在生胶中加补强填料、增量填料、改性添加剂、结构控制剂、操作剂、硫化剂、着色剂等,再按照产品的用途设计配方,经过原材料的科学配合和在专业设备上混炼,或按照一定的工艺要求特殊处理才能变成有使用价值的胶料。胶料性能和橡胶零部件的形状尺寸、公差要求是根据客户要求设计加工的。合

格的胶料按一定工艺条件装入模具进行一段硫化,必要时还要进行二段硫化后才能达到使用要求。

FSR 的性能主要取决于其化学组成、生胶氟含量、乙烯基含量、粘均分子量以及挥发份含量。生胶的酸碱性和粘均分子量的大小会影响混炼胶的加工和胶料的硫化性能以及成品的收缩率和硫化胶的物理机械性能,所以稳定的生胶质量是保证 FSR 制品优良的先决条件。由于 FSR 综合性能优异,生胶品种较多,加工方法多样,所以制品繁多,广泛应用于航空航天、汽车、船舶、电子通讯、电力、电器、精密机械、石油化工、医疗卫生等领域,其中市场需求量最大的是航空航天和汽车制造业。

20 世纪 50 年代初,Mecbee E T,Hasjalolione R N 等在对一系列含氟有机硅化合物进行广泛研究的基础上确定了稳定的氟硅化合物结构。1951 年美国空军部门与美国道康宁公司合作研究,直到 1956 年问世了第一个商品牌号为 Silastic LS-53 的 FSR 胶料。1967 年前苏联投产了 4 个品种。1978 年日本信越化学工业公司开发了 FE 系列 FSR;1995 年推出 SIFEL®系列产品,是在全氟聚醚骨架末端加上有机硅交联基团的聚合物,该品最大的优点是在 -50℃以下仍可保持弹性,还具备低温渗透性、优异的电绝缘性、耐蒸汽和极性溶剂,主要用于半导体、电子市场。而后美国、日本、俄罗斯、德国发展出多种 FSR 及其同系化合物并逐渐成为一系列制品。2012 年世界 FSR 总产能约 7000~8000t/a。国外主要生产企业为美国道康宁、日本信越化学和 Momentive(迈图,其前身为 GE 有机硅公司)。

我国于 20 世纪 60 年代初由中科院化学研究所研究氟硅化合物,并得到了 FSR 样品。后由上海有机氟材料研究所(上海三爱富前身)和中科院化学研究所合作,研制成功与美国道康宁同类产品性能相当的 FSR,并在上海高桥化工厂、上海制冷剂厂、上海树脂厂进行中试。1978 年为国内航空等工业部门配套,经过工艺改进使得氟硅橡胶的研制技术接近了发达国家上世纪 70 年代的水平,并在航空、汽车等领域应用,但受品种少、加工工艺困难、性能不太稳定、价格贵等众多因素影响,致使我国 FSR 发展速度缓慢。随着改革开放和国民经济的高速发展,航空航天、汽车工业等部门需求量增加,2012 年我国氟硅橡胶生产单位已发展到 5 家,生产能力为 1000t/a 左右,世界占比为 13%~14%。其中最大的企业为上海富路达橡塑材料科技公司。

### 3 F F K M 类

F F K M 类是 T F E、P M V E、全氟苯氧丙基乙烯基醚的三元共聚物,单体上所有氢原子被氟原子取代,是一种完全不含 C—H 键的橡胶。

F F K M 于 1968 年首次由美国杜邦公司研发成功,并在 7 年后以 k a l r e z 作为商品名投入商业化应用。F F K M 几乎能承受一切化学介质的腐蚀,如醚类、酮类、苯环类溶剂、强氧化剂、强酸、强碱等,其耐腐蚀性接近聚四氟乙烯,但对某些高氟碳溶剂有膨胀现象,若接触气态或熔融态的碱金属,会引起剧烈化学反应的危险。F F K M 橡胶还具备耐高低温、弹性好、密封性能强的优点,在 -40~327℃范围内,用 F F K M 制备的 O 型圈拉伸和密封性都很好,无论遇到温度、压力、化学腐蚀或上述所有情况,都能制成攻克难题的密封件。

在能源领域，如天然气、石油、低热开采、核电站等领域 FFKM 得到了广泛应用。在介质腐蚀、高温、高压、辐射环境等苛刻的工况条件下，只有 FFKM 才能适应。如对于高温低热和酸性油井中电子记录设备的专用罩，管线压紧器上的 V 形圈，接触 232℃酸性气体、压差为 1800 psi 的工况；接触含胺的 149℃的液压油及酸性气、油混合工况；4500 米深度的钻井工况；2150 米深井，260℃，且有硫化氢、二氧化碳及混合溶剂的工况；用作天然气分离的隔膜，钻头牙轮轴承密封圈、电器连接器保护套等的使用效果也都较好。在航空航天领域，由于 FFKM 制品具有突出的化学稳定性，可用于太空飞行和火箭发射等，可耐喷气式飞机燃油、肼类等强氧化性推进剂及各种流体的输送、密封、减振工况等。在液氧液氮温度下仍有良好的密封性能，并能耐液氧冲击，不会发生着火、爆炸等现象。哥伦比亚号航天飞机上曾用于隔离氧化氮和肼类。在分析和在线仪器中 FFKM 密封件可用于隔板、隔膜、柱形配件、箍、垫片等，能耐液相色谱和气相色谱 300℃的高温。此外，在半导体的硅圆片加工制造、食品饮料、制药领域也会用到 FFKM 密封件。2012 年世界 FFKM 的消费量约 40 t。

我国氟橡胶在快速发展的同时，也存在一些问题，急需在下一步着力解决。

(1) 我国氟橡胶行业已出现通用级产品过剩、高端产品依赖进口的结构性过剩局面。我国氟橡胶的规模已达世界第一，从表面上看实际年产能已超出市场需求，但在产品品种和应用技术方面还存在较大差距，国外氟橡胶有 50 多个品种，仅杜邦公司就有 30 多个，而国内目前只有 10 多个。

(2) 受加工技术制约，目前国产氟橡胶主要用作各类密封杂件，而技术、质量、生产效率要求较高的曲轴油封、燃油管等产品的市场均被国外公司控制，尤其是汽车工业的召回制度所产生的巨大技术、成本风险，使原配件市场很少直接使用国产氟橡胶。

(3) 与氟橡胶配套的加工助剂及应用配方研究不充分，不能为用户提供完整的解决方案，因此市场开拓力度差。氟橡胶的性能与使用的加工助剂和配方密切相关，因此在开发新胶种的同时要研究氟橡胶加工助剂的配套生产，尤其是增塑剂、促进剂、活化剂、补强填充剂等。还要大力加强应用配方的研究，氟橡胶配方不同其使用条件也不同，因此需根据用户的实际使用要求开发一系列有针对性的应有配方。

(4) 我国氟橡胶的评价体系有待完善，目前还只有企业标准，没有形成行业或国家标准。

(5) 测试手段与国外相比差距较大。

(6) 由于国产氟橡胶技术和质量没有大幅提升，加之低端产品过剩，从而引发产品价格的恶性竞争。估计今后不具备技术核心竞争力企业将有可能被淘汰。

今后，我国氟橡胶行业不能再继续走简单扩大外延而不重视提高内涵的老路，企业应在提高生产技术和产品质量与应用上下功夫，加



---

大特种单体、聚合工艺、配方、硫化工艺、产品形态开发力度，加快开发 FFKM、磷腈氟橡胶、不需二段硫化的氟橡胶、高含氟橡胶、高纯氟橡胶、液体氟橡胶、环保型氟橡胶、低门尼黏度氟橡胶等，加强生产工艺控制精度和应用技术研究，为客户提供整体解决方案。行业组织应进一步发挥作用，为企业及时提供产业政策和市场信息，尽快确立行业标准，推广先进成熟技术。

## 国内聚丙烯生产的发展概况

2102 李春雪

### 国内聚丙烯生产的发展概况

我国自20世纪60年代初就开始进行聚丙烯催化剂的开发和研究、并进行聚丙烯聚合工艺的中间试验。在70年代到80年代期间曾结合我国国情先后开发出丙烯汽化散热三釜连续聚合工艺技术和间歇本体丙烯聚合工艺技术、均建成工业化装置投入生产。60年代我国也开始引进国外技术、建成大型聚丙烯生产装置因此。在我国聚丙烯工业生产中一直存在国内和引进的聚合工艺技术。

#### 一、丙烯汽化散热三釜连续聚合工艺技术

60年代当时的兰州化学工业公司自英国维克斯-吉玛公司引进规模为5000t/a的淤浆法五釜满釜连续聚合工艺技术、装置在建设和生产过程中出现了不少问题、在当时国家科委支持下北京化工研究院根据自己前期聚合工艺开发工艺研究和国内外经验，提出了“丙烯汽化散热三釜连续聚合工艺”的构思并据此进行了中间试验研究。随后提出了建设万吨级聚丙烯工业生产装置的建议。1973年建成。同年7月经当时燃料化学工业部组织考核后正式投入生产。直到1976年因引进80kt/a聚丙烯生产装置投产而关闭。

该技术与兰州所引进技术相比具有以下特点。

、1，聚合采用三釜连续聚合工艺。第一、二釜为60%-70%液位操作，第三釜为满釜操作。第一釜设有气相冷凝器。通过丙烯冷凝内回流解决聚合撤热问题。



---

， 2、主催化剂采用沙子磨一步法用铝还原四氯化钛所生成的- $\text{TiCl}_3$ .  $1/3\text{AlCl}_3$ .助催化剂一氯二乙基铝采用以金属铝和氯乙烷反应生成倍半物。在以金属钠脱氯来制取。并采用沙子磨合成工艺。不需加碘作为引发剂。

， 3， 后处理采用乙醇酯化。水洗，碱中和以及汽提蒸出汽油工艺。

。 4、溶剂回收采用薄膜蒸发器脱除无规物以及水蒸汽蒸馏脱除和精馏回收汽油的工艺。、 5。树脂最后经气流干燥和挤压造粒工艺。

、 6，聚合釜容积为14 m<sup>3</sup>。用碳钢工艺。

## 二、间歇丙烯本体聚合工艺技术

我国在70年代末期开发出间歇丙烯聚合工艺技术，1978年在江苏省丹阳化肥厂建成了国内第一套工业化生产装置、生产能力为1kt/a、聚合釜为4m<sup>3</sup>。利用重油裂解分离出的丙烯为原料生产聚丙烯。

1981年、为了合理利用石油炼厂气丙烯资源，岳阳石化总厂橡胶厂和北京化工研究院合作进行了间歇式本体法聚丙烯技术的小试和中试研究。1982年。岳阳石化总厂橡胶厂首先以

石油炼厂气分离的丙烯为原料建成2kt/a的间歇式本体法聚丙烯生产装置。1982-1983年、经过进一步的技术攻关和开发，使该工艺生产的聚丙烯产品的主要质量指标达到或接近引进浆液法装置的质量指标。

由于我国炼油厂数量较多、规模较小且布局分散。各炼厂都有数量不大的廉价丙烯资源。而集中利用这些丙烯建设大型聚丙烯装置又比较困难。正是在这种特定历史条件下。用我国自行开发的间歇式本体法聚丙烯工艺技术建设了一大批聚丙烯生产装置。几乎遍及全国所有炼油厂。1987年、当时的中国石化总公司作出了“充分利用炼厂丙烯资源，加速发展聚丙烯”的决定，短短4年后。中国石化总公司系统内的间歇式本体法络合II型聚丙烯催化剂的研制成功和应用、又极大地推动了间歇式本体法聚丙烯生产技术的应用，聚丙烯装置生产能力就从1986年底的44.5kt/a增加到1990年底的237.5kt/a，增加了4.3倍。这对缓解当时国内塑料市场的急需，满足加工制作扁丝、捆扎绳、编织袋等制品以及发展乡镇企业作出了应有的贡献。此后、这种工艺在国内得到迅速发展、截止2001年底。全国

---

已有70多家总计116套左右的间歇式本体法聚丙烯生产装置，总生产能力达到819kt/a。

### 三、引进国外先进技术

60年代末期。我国先后从国外引进了3套浆液法聚丙烯装置。兰化公司石油化工厂于1964年从英国和德国的合资公司。Vickers-Zimer公司。引进了一套生产能力为5kt/a的浆液法聚丙烯装置。1970年8月。该装置建成投产，生产均聚物，开创了我国工业规模的聚丙烯生产。

1974年。燕山石化公司化工二厂从日本三井油化公司引进一套80kt/a浆液法聚丙烯生产装置、能生产均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物产品、1976年6月建成投产。

1976年、辽阳石油化纤公司化工三厂从美国Amoco公司引进一套35kt/a聚丙烯装置。于1979年12月建成投产。以上3套装置均为浆液法，采用第一代催化剂。

从80年代开始。我国相继引进了多套当时最先进的聚丙烯装置。1983年7月。扬子石化公司塑料厂从日本三井油化公司采用“一买三合作”的方式引进了一套生产能力为140kt/a的聚丙烯装置、采用三井油化的Hypol工艺、四釜流程。两条生产线。1986年8月、齐鲁石化公司塑料厂与美国Himont公司签订了专利技术引进合同，采用“一买三合作”的方式引进了一套生产能力为70kt/a的Spheripol工艺的聚丙烯装置。1990年建成投产。1996年12月、燕山石化公司与美国Amoco公司签订了引进一套200kt/a聚丙烯装置的合同。采用Amoco气相法聚丙烯工艺，该装置于1998年底建成投产。

1986-2001年间，随着一批新建乙烯装置的建设 and 现有乙烯装置的改扩建等。我国又先后引

---

进了4套采用三井油化Hypol工艺的聚丙烯装置。9套采用Spheripol工艺的聚丙烯装置和2套采用BP-Amoco气相法工艺的聚丙烯装置。目前正在建设的几套合资乙烯装置也采用国外先进技术。表1-8汇总了我国采用引进工艺技术的聚丙烯装置。

#### 四、国产化技术的开发和发展

从、年代初开始。我国在引进国外先进聚丙烯工艺的同时就开始了大型聚丙烯装置的国产化开发设计工作。在扬子石化公司采用“一买三合作”的方式引进三井油化Hypol工艺聚丙烯生产装置的过程中。我国的工程技术人员就全面参与了装置的工艺设计、工程设计、采购、建设、开车等全过程工作。比较深入地掌握了该技术。从80年代中期就开始了大连石化公司有机合成厂40kt/a聚丙烯生产装置的工艺开发设计工作。1989年完成全部工程设计、该装置采用独特的三釜流程，两台液相釜、一台气相釜。、以炼厂气丙烯为原料生产聚丙烯均聚物。同时开发完成了炼厂气丙烯的精制技术。该装置于。。，，年底建成投产，这



---

是我国石油化工装置国产化的起步项目，除一些关键设备从国外引进外，其余均由国内加工制造。90年代，采用该技术又建成投产了，套同规模的装置。

1995年以后、国内多个炼油厂扩建、相应地副产大量的炼厂气丙烯，因而有多个炼油厂、7个、都规划建设70kt/a的聚丙烯装置。在技术选择的时候。中国石化总公司果断决策采用国产化工艺技术。原北京石化工程公司。现称中国石化工程建设公司，全面参与了上述各种规模和工艺技术聚丙烯装置的技术引进和设计建设工作。开发设计了上述多套国产化70kt/a聚丙烯装置。依托其丰富的聚丙烯装置设计经验和人才、技术优势、该公司从1995年下半年开始环管法聚丙烯工艺的国产化开发设计工作，随后几年全面解决了环管法聚丙烯工业的国产化设计和工程化问题。从1996年至1999年，利用该技术建成投产了、套以炼厂气丙烯为原料的70kt/a的聚丙烯装置和，套100kt/a的聚丙烯装置、所有这些装置的设计水平达到了国外同类装置的同时期技术水平。而且装置能耗大幅度降低。产生了极大的经济效益、极大地缓解了国内聚丙烯产品的供需矛盾，在国内的石油化工技术领域产生了比较大的影响。

为适应石油化工装置大型化发展的要求、北京石化工程公司于1999年又开发出200kt/a 规模，能够生产双峰分布产品、高性能抗冲共聚物、具有国外新一代 Spheripol 工艺技术水平第二代国产化环管聚丙烯成套工业技术。采用该技术的上海石化塑料事业部、PP于2002年，月建成投产，这是我国采用自有技术独立设计建设的第一套技术最新、规模最大的世界级石油化工装置。中国石化集团公司组织了有关科研、设计、生产单位进行一条龙技术攻关。解决新型催化剂和新产品牌号的开发。正在建设的镇海炼化股份有限公司200kt/a 聚丙烯装置也采用该国产化技术。这标志着我国的聚丙烯工艺技术经过30多年的引进国外技术之后、国产化技术已经达到了国外先进水平。能够独立设计建设世界级规模和水平的大型聚丙烯装置、这对于形成我国自己的石油化工核心技术具有里程碑式的意义。

10	上海石化股份公司塑料事业部 (1 PP)	70	100	1990/1998	Spheripol 工艺
	(2 PP)	70	100	1991/1999	

11 抚顺乙烯化工有限公司 60 90 1992/2000 Spheripol工艺  
 12 茂名石化乙烯工业公司 140 170 1996/2000 Spheripol工艺  
 13 天津联合化学有限公司 40 60 1995/2000 Spheripol工艺  
 14 中原石油化工有限公司 40 60 1996/2000 Spheripol工艺  
 15 独山子石化公司乙烯厂 70 70 1995 Spheripol工艺  
 16 西太平洋石油化工有限公司 60 90 1996/2001 Spheripol工艺  
 17 华北油田炼油厂 50 50 2001 Spheripol工艺  
 18 燕山石化公司聚丙烯事业部 200 280 1998/2001 Innovene气相法工艺  
 ②19 扬子石化股份有限公司塑料厂 200 2002 Innovene气相法工艺

20 南海石油工业合资项目 240 2005、预计， Spheripol工艺

21	中外合资上海 90 万吨乙烯项目	250		2005 (预计)	Innovene 气相法工艺
总计		2020	1758.5		

①后一个投产日期为改造后的投产日期。

②Innovene气相法工艺即原Amoco气相法工艺。

截止2001年底我国共有聚丙烯生产能力约3330kt/a，其中采用引进技术装置的生产能力为1758.5kt/a、占52.8%、其余为采用国产化技术装置的生产能力，引进和国产化技术基本上各占一半。

采用国产化技术的聚丙烯装置见表1-9。

随着聚丙烯产品应用开发与后加工生产的迅速发展。国内市场对聚丙烯的需求量越来越大。94年我国聚丙烯产量85.99万吨、进口81.17万吨、95年产量103万吨，进口106万吨、缺额较大。在这种形势下。中国石化总公司决定在“九五”期间。利用炼厂气丙烯资源建设一批大型聚丙烯生产装置。在第一批项目中有五套装置。分别属于济南炼油厂、武汉石化厂、九江石化总厂、长岭炼化总厂和福建炼化公司。以上五套装置均由中国石化北京石油化工工程公司、简称BPEC。现称中国石化工程建设公司。简称SEI。承担设计、采用国产化的S—PP工艺，生产能力均为7万吨/年。所有这些装置的设计水平均达到了国外同类装置的同期技术水平，而且装置投资大幅度降低、产生了极大的经济效益。极大的缓解了国内聚丙烯产品的供需矛盾在国内的石油化工技术领域产生了



比较大的影响。

表1-9

采用国产化技术的聚丙烯装置

生产能力。、kt/a。

序号 企业名称 投产年份 采用工艺技术

		原设计	现有		
1	大连石化公司有机合成厂	40	50	1991	液相本体—气相组合 法
2	燕山石化公司聚丙烯事业部 (ZPP)	40	50	1994	液相本体—气相组合 法

3 兰化公司兰港石化有限公司 40 70 1995/1999 液相本体，气相组合

					法
4	前郭炼油厂	40	40	1999	液相本体—气相组合 法
5	兰州石化公司石油化工厂	40	40	1998	液相本体—气相组合 法
6	长岭炼油厂长盛石化有限公司	70	120	1998/2004	环管工艺

7 九江石化总厂 70 115 1998/2002 环管工艺

8 武汉石油化工厂 70 70 1998 环管工艺

9 福建炼油化工有限公司 70 70 1998 环管工艺10 济南炼油厂 70 100

1998/2004 环管工艺11 荆门石油化工总厂 70 70 1999 环管工艺12 大连石化公司有机合成厂 70 70 1999 环管工艺13 大庆石化总厂化工三厂 100 100 1999 环管工艺

14	上海石化股份公司塑料事业部 3PP	200	200	2002	第二代环管工艺
15	镇海炼化股份有限公司化肥厂	200	(200)	预计 2003	第二代环管工艺

## 16 海南实华炼油化工有限公司 200 。200、 预计2006 第二代环管工艺

总计	1390	1085 (1565)		
----	------	----------------	--	--

为适应石油化工装置大型化发展的要求、北京石油化工工程公司于1999年又开发出200kt/a 规模、能够生产双峰分布产品、高性能抗冲共聚物、具有国外新一代Spheripol工艺技术水平的第二代国产化环管聚丙烯成套工艺技术。采用该技术的上海石化塑料事业部3PP于2002年2月建成投产，这是我国采用自有技术独立设计建设的第一套技术最新、规模最大的世界级石油化工装置。中国石化集团公司组织了有关科研、设计、生产单位进行一条龙技术攻关。解决新型催化剂和新产品牌号的开发。镇海炼化股份有限公司200kt/a聚丙烯装置也采用该国产化技术并于2003年12月建成投产。这标志着我国的聚丙烯工艺技术经过

30多年的引进国外技术之后、国产化技术已经达到了国际先进水平。能够独立设计建设世界级规模和水平的大型聚丙烯装置。这对于形成我国自己的石油化工核心技术具有里程碑式的意义。

1999年我国PP产量为2666.4kt,与1990年的377.9kt/a相比、增长了605.6%。平均年增长率高达24.9%。2000年我国PP产量达3100kt,其中中国石化集团公司生产了2200kt。截止2001年底我国共有聚丙烯生产能力约3330kt/a、其中采用引进技术装置生产能力为1758.5kt/a。占52.8%、其余为采用国产化装置的生产能力，引进和国产化技术基本上各占一半。

尽管我国的PP工业取得了迅猛的发展、生产能力和产量大幅度增长。但在数量和质量以及品种等方面仍不能满足国民经济的高速发展的需要，每年仍需要大量的进口、且数量逐年上升。2000年我国进口PP达1640kt、与1999年相比增长11.4%。

## 硅橡胶的发展史

材料 2101 闫嘉兴

### 一、起源阶段

硅橡胶最早是由美国以三氯化铁为催化剂合成的。1863 年，这是值得后世永远铭记的一年。因为在这一年里，法国化学家查尔斯·弗里得尔，以及美国化学

---

家詹姆斯·克拉夫茨，合成了世界上第一个含有 Si—C 键的有机硅化合物——四乙基硅烷，从而开启了有机硅化学的发展史。此后在 1863 年至 1903 年间，又陆续合成了许多四乙基硅烷的衍生物，这四十年被称为起源阶段。

## 二、发展阶段

之后从 1904 年到 1937 年，人们不但合成了许多简单的有机硅化合物（例如硅烷），而且也开始了不对称硅原子化合物的研究合成，为有机硅光活性异构物的研究创造了条件。这就是有机硅化学的发展阶段。

## 三、改革阶段

然后在 1938 年到 1965 年间，首先是美国的康宁（Corning）玻璃厂化学家海德，与通用电器公司的帕特诺得和罗乔，认识到了有机硅高聚物的发展潜力，并改进了有机硅单体的合成方法，使有机硅高聚物可以进行工业化生产。特别是罗乔于 1941 年发明的甲基氯硅烷“直接合成法”，甲基氯硅烷的合成是将铜催化剂触体装于直径为 10mm 的固定床反应器，升温至 310℃。氯甲烷经过过滤和汽化，预热至指定温度后进入反应器，与铜催化剂接触后发生合成反应。在 310℃、0.25 MPa、20 h 条件下反应得到的甲基氯硅烷气态产物连同未反应的氯甲烷气体经过冷凝器以液态分离出来，打入 GC 进行组成分析。此举掀起了一场有机硅化学的大革命。1945 年，硅橡胶产品问世。

1948 年，采用高比表面积的气相法白炭黑补强的硅橡胶研制成功，使硅橡胶的性能跃升到实用阶段，奠定了现代硅橡胶生产技术的基础。从二甲基二氯硅烷合成开始生产硅橡胶的国家有美国、俄罗斯、德国、日本、韩国和中国等。

中国硅橡胶的工业化研究始于 1957 年，多家研究所和企业陆续开发出各种硅橡胶。到 2003 年底，中国硅橡胶生产能力为 135 千吨，其中高温胶 100 千吨。数据统计：我国室温硫化硅橡胶生产企业比较分散，2021 年室温硫化硅橡胶行业总产能为 187.80 万吨/年，同比增长 25.00%，产量约为 119.20 万吨，同比增长 14.20%。到目前为止，根据中金企信国际咨询统计数据，2022 年我国室温硫化硅橡胶的产量将达到 137.30 万吨，需求量达到 126.40 万吨，预计到 2026 年，我国室温硫化硅橡胶产量将达到 195.80 万吨，需求量为 183.70 万吨，未来五年年均增速为 10.40%。

# 聚苯胺在中国的发展史

2110210323 曹雪滢

聚苯胺，是一种高分子化合物，具有特殊的电学、光学性质，经掺杂后可具有导电性及电化学性能。经一定处理后，可制得各种具有特殊功能的设备和材料，如可作为生物或化学传感器的尿素酶传感器、电子场发射源、较传统锂电极材料在充放电过程中具有更优异的可逆性的电极材料、选择性膜材料、防静电和电磁屏蔽材料、导电纤维、防腐材料等等。聚苯胺因其具有的原料易得、合成工艺简单、化学及环境稳定性好等特点而得到了广泛的研究和应用。

## 聚苯胺的发现

1826 年，德国化学家 Otto Unverdorben 通过热解蒸馏靛蓝首次制得苯胺（aniline），产物当时被称为“Krystallin”，意即结晶，因其可与硫酸、磷酸形成盐的结晶。1840 年，Fdtzsche 从靛蓝中得到无色的油状物苯胺，将其命名为 aniline，该词源于西班牙语的 añil（靛蓝）并在 1856 年用于染料工业。而且他可能制得了少量苯胺的低聚物，1862 年 HLhetbey 也证实苯胺可以在氧化下形成某些固体



---

颗粒。但由于对高分子本质缺乏足够的认知,聚苯胺的实际研究拖延了几乎一个世纪,直到 1984 年,MacDiarmid 提出了被广泛接受的苯式(还原单元)-醌式(氧化单元)结构共存的模型。随着两种结构单元的含量不同,聚苯胺处于不同程度的氧化还原状态,并可以相互转化。不同氧化还原状态的聚苯胺可通过适当的掺杂方式获得导电聚苯胺。

#### 聚苯胺在中国的发展

1985 年,辛易在化工新型材料上第一次发表了关于聚苯胺的信息,宾夕法尼亚大学的学者发现了这种新型的廉价易得的导电材料。辛易在这里提出了对这种材料未来的展望:该聚合物有朝一日会用于制造含水而不含有机溶剂的可再充电电池。这种材料本身所具有的良好特点为聚苯胺在中国的发展打下了基础。

在此后的日子中,中国的学者对这种材料的导电性进行了研究。从合成、结构、性能及应用等多方面进行了研究。通过对在不同压力(1987 高压下聚苯胺高分子导电性的研究),不同状态(1987 可溶性聚苯胺的合成及研究)下的聚苯胺进行分析研究,为聚苯胺电池的发明打下了坚实的基础。

1988 年科学通报中,聚苯胺作电池的电极材料开始代替金属电极。除了导电高分子比重轻之外,在电极反应过程中,它的母体不发生溶解,在电极表面也不产生沉积现象。这种特性对蓄电油来说是十分重要的,而金属电极不具备这种性能。聚苯胺的发展应用到达了新的阶段。

聚苯胺从此开始作为一种新型的导电高分子材料活跃在中国,中国的科学家开始对如何简单廉价的制造聚苯胺以及对聚苯胺的导电性(eg: 1990 聚苯胺的电性能何平笙钱小华姚刚)进行进一步的开发。

1991 年,张贵萍、龚克成对聚苯胺的应用前景进行了进一步的探讨。与其它导电高聚物相比聚苯胺环境稳定性好易成膜,膜柔软而坚韧,合成方法简单是最有希望 广泛应用的导电高聚物因而各国在聚苯胺的开发方面竞争激烈。聚苯胺在此时不仅在电化学领域有着广泛的用处,在光学、电磁、微波等方面的应用也开始被逐渐重视起来。在 1980—1991 年 6 月间有关聚苯胺的世界专利已达 149 条,聚苯胺在世界范围内的应用得到了重视。

1992 年,张贵萍和龚克成发表了《聚苯胺加工性的研究》一文,在聚苯胺加工工艺方面做了大量尝试和研究工作,取得了较大的突破。溶液浇铸法、高压法、电化学法等高效廉价的工业聚苯胺制法开始被提出,对聚苯胺在中国的发展产生了很大影响。

随着科技的发展,聚苯胺不仅仅被应用在电池中,它开始应用在更广阔的的范围内。1998 年,王雪亮提出了利用聚苯胺合成导电纤维的想法,为聚苯胺在纺织领域的应用打开了大门。

1999 年-2000 年,更多新奇的聚苯胺应用出现在中国学界,张金勇,李季,王献红,景遐斌,王佛松发表了《聚苯胺在防腐领域的应用》,标志着聚苯胺的使用领域得到了进一步的扩展。在 2000 年,东华大学完成了聚苯胺导电纤维的制备,聚苯胺正式作为导电纤维材料在国内发挥了重要的作用。

2000 年之后,随着纳米材料的发展,聚苯胺在纳米材料领域的应用被逐渐重视起来,2003 年,李新贵,王健,黄美荣发表的《导电聚苯胺纳米粒子的形成及影响因素》昭示着对于聚苯胺的研究进入了新的高度,聚苯胺逐渐脱离传统工业,开始朝着更高的领域发展。

2005 年,刘先勇,刘军发表了《聚苯胺的衍生材料研究》,聚苯胺的研究领域得到了进一步的扩展,不仅仅局限在聚苯胺本身,聚苯胺的衍生物开始受到重视。

---

纳米聚苯胺的合成也获得了突破性的进展（<纳米聚苯胺的合成、表征及应用研究>陈云），聚苯胺发展的广度得到了扩展。

2005 年—2010 年，这五年间对于聚苯胺复合材料的研究变得更为广泛深入，例如《纳米棒状聚苯胺/席夫碱复合材料的制备及其电性能研究》等对于聚苯胺复合材料的研究层出不穷。

2010 年之后，对于聚苯胺的研究不仅仅限于工业，对于聚苯胺的研究变得更为精细，与现在紧密相关的高精尖技术紧密结合，在节省成本的同时充分发挥聚苯胺的优良性质，使其在更多的领域发光发热。

在 2022 年，华经产业研究院发表了《2022-2027 年中国聚苯胺行业市场发展现状及投资前景展望报告》在未来的十年内，聚苯胺仍然有着良好的发展前景，我们期待着聚苯胺在更多领域的应用。

直到现在，聚苯胺依然作为导电聚合物活跃在中国工业中。聚苯胺的应用研究是人们近几年来感兴趣的热门课题，它具有的许多优异的性能在许多领域显示了广阔的应用前景。人们已经利用聚苯胺的光电性能和电致显色性能分别研制成了太阳能电池和电色显示装置。根据聚苯胺的电导率与电位及 PH 值的关系研制成了二极管、三极管、化学电阻器和化学传感器等元器件。利用聚苯胺的导电性研制出导电膜、防静电材料，导电纤维、导电塑料等，又因为聚苯胺廉价易得的特性，使得聚苯胺能被广泛的应用在我们的生活中。

## 聚苯并噻唑

2101 张檬月

1980 年代到 1990 年代初，早期中国科学家开始研究聚苯并噻唑的合成和性质，属于基础性研究阶段。

1993 年，中国科学院化学研究所的研究小组成功制备出第一种聚苯并噻唑。随后，研究小组探索了不同的聚合反应机理和结构性质，改进了聚合方法和工艺条件，提高了产物的质量和产率。

1990 年代末至 21 世纪初，在聚苯并噻唑应用方面，中国的研究主要集中在有机发光二极管 (OLED) 等有机光电器件方面。

1997 年，北京大学与陕西科技大学首次报道了利用聚苯并噻唑作为有机发光二极管的发光材料。

2003 年，研究开始探索聚苯并噻唑在有机薄膜太阳能电池、场效应晶体管等领域的应用。此时，聚苯并噻唑的研究进入应用研究阶段。

2000 年代末至今，中国在聚苯并噻唑研究方面的投入逐渐增加，应用领域也囊括了柔性电子器件、有机电致变色、传感器、催化等领域。

2010 年，华南理工大学报道了一种基于聚苯并噻唑的柔性有机超级电容器，具有高比电容、优异的循环稳定性和快速响应等特点，为聚苯并噻唑的柔性电子应用提供了新思路。

2019 年，南京大学报导了基于聚苯并噻唑的无银合金化学传感器，具有较高的灵敏度和选择性，为环境污染监测和食品药品质量检测提供了新方向。

---

## 聚苯醚的发展史

材料 2101 王梓杰 2110210316

聚苯醚是本世纪 60 年代发展起来的高强度工程塑料，化学名称为聚 2,6—二甲基—1,4—苯醚，简称 PPO (Polyphenylene Oxide) 或 PPE (Polypheylene ether)，又称为聚亚苯基氧化物或聚苯撑醚。是 1915 年 W H Hunter 研究成功的。1954 年美国 G.E 公司的 A S Hay 采用氧化偶联法获得高分子质量聚合物，并于 1967 年实现工业化，其产量在工程塑料中占据第五位。是世界五大通用工程塑料之一，在电子电气、家用电器、办公自动化设备、汽车、建筑、航空和军工等领域具有广泛的用途，成为发达国家垄断核心产品之一。

虽然 PPO 仍被纳入五大工程塑料之列，但是其在中国的生产与消费情况很难与此匹配。国内 20 世纪 60 年代后期上海合成树脂研究所完成实验室研究并进行扩大试验，70 年代初在上海建立了百吨级实验装置试产，中试通过后，北京化工研究院与上海合成树脂研究所对 PPO 进行攻关研制，清华大学、北京化工大学也参与了部分研究。北京工程塑料厂建成一套 2000 吨/年 PPO 树脂装置，预计 MPPO 产量为 40000 吨/年，后由于技术问题未能正常生产。

2006 年 4 月，蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司建成全国首座万吨级聚苯醚装置，在捷克国家维克斯公司的技术支持下，填补我国聚苯醚生产产业化的空白。目前公司采用沉淀缩聚法生产的 PPO 产量达 10000 吨/年，MPPO 产量达 50000 吨/年，是我国唯一能够大规模生产 PPO 的企业。

经过不断的技术改造，蓝星 PPO 原粉质量得到了显著提高，装置开工率稳定在 80% 左右。2009 年前后，该公司与韩国某企业签订了聚苯醚原粉的长期出口合同，年出口 PPO 7000 吨左右。

2013 年，从事 MPPO 的生产研究主要有上海太平洋化工集团公司合成树脂研究所、北京化工研究院、福建多菱工程塑料有限公司等。广东东莞生益覆铜板公司和陕西国营 704 厂等对热固性工程塑料聚苯醚树脂也开始进行实验室阶段的研究工作。

我国已经掌握改性聚苯醚生产技术，也实现了改性聚苯醚规模化生产。2020 年，中化控股旗下南通星辰新一代 3 万吨聚苯醚装置开车成功，中化控股-南通星辰聚苯醚(PPE)树脂产能达到 5 万吨/年，成为全球唯一同时掌握两种工艺技术的聚苯醚树脂制造商，进一步巩固在聚苯醚行业的领先地位。另外鑫宝新材料旗下邯郸市峰峰鑫宝新材料科技有限公司于 2016 年投产 1 万吨的聚苯醚装置。2017 年中国聚苯醚表观消费量 5.08 万吨，同比增长 11.2%；2018 年中国聚苯醚表观消费量 5.85 万吨，同比增长 15.1%；2019 年中国聚苯醚表观消费量 6.52 万吨，同比增长 11.4%；2020 年中国聚苯醚表观消费量 7.07 万吨，同比增长 8.4%；2021 年中国聚苯醚表观消费量 7.93 万吨，同比增长 12.2%。

进入了二十一世纪，聚苯醚的应用范围不断扩大，逐渐涉及到新能源、环保等领域。中国的聚苯醚生产企业也在加大研发力度，推出了一批性能优良的新品种，以满足不同领域的需求。

## 聚吡咯

2101 蔡恩祥

---

聚吡咯是一种具有导电性和光学性质的高分子材料,早在上世纪 80 年代初就被国外学者报道。但是由于聚吡咯分子结构特殊、易聚结和聚合反应涉及的前体化合物合成难度大等原因,长时间以来一直未能在中国得到广泛应用和研究。

直到上世纪 90 年代初,中国科学院物理研究所的关向应教授团队开始了聚吡咯的研究工作。他们通过改进合成方法,成功制备出了高性能聚吡咯材料,并对其电学和光学性质进行了深入研究。这一研究成果在国际同行中引起了广泛关注和赞誉,也为我国聚吡咯材料研究提供了坚实的基础。

此后,聚吡咯在中国得到了更广泛的应用和研究。不仅在电化学传感器、光学波导器件、电池、超级电容器等领域具有潜在的应用价值,还在生物医学、光电信息等领域得到了广泛研究和应用。目前,我国聚吡咯材料的研究取得了一系列经验和成果,在相关领域取得了领先地位。

导电聚吡咯(PPy)由于其导电性高,生物相容性好,环境和热稳定性优良,合成方法简单等特性,普遍应用在储能设备(锂离子电池和超级电容器),吸附材料,化学传感器,生物传感器,压力传感器,各种生物医学器件,生物材料,防腐剂涂层等领域。

20 世纪 90 年代初,中国科学院化学研究所研究员刘道生及其团队开始研究聚吡咯及其衍生物的合成方法和性质,取得了一些比较重要的成果,如通过简单的化学还原方法,制备出了高导电性的聚吡咯膜,发现了聚吡咯固有的导电性,证明了聚吡咯的红外吸收性质,以及聚吡咯与单分子层之间的相互作用等。此时,聚吡咯的研究主要集中在聚吡咯的合成、导电性和红外光谱性质等方面。

材料性质研究和理论探讨

2000 年后,聚吡咯的研究进入了快速发展期,国内外研究者纷纷加入到聚吡咯的研究中来。这一时期的研究主要集中在对聚吡咯材料性质的深入研究,包括电化学性质、光学性质、传感特性、导热性等方面。其中,聚吡咯的电化学性质是研究的重点之一,研究者通过使用电化学方法、拉曼光谱法、X 射线衍射等手段来研究聚吡咯的电化学特性和结构性质。同时,一些理论研究也在这一时期兴起,理论计算方法的应用促进了聚吡咯性质的深入理解。

应用研究与产业化探索

21 世纪初,随着对聚吡咯性质研究的加深,聚吡咯越来越多地被应用于特定领域中。其中,聚吡咯作为电化学材料在能源应用领域的研究尤为重要。如聚吡咯的研究应用于染料敏化太阳能电池、超级电容器、电化学传感器等。另外,一些聚吡咯相关产业也在中国兴起,比如聚吡咯导电油墨、聚吡咯涂层等。

总之,聚吡咯作为一种功能性高分子材料,其研究和应用在国内的发展历程虽然相对较短,但随着对其性质和应用的深入研究,它现在已经成为了中国高分子材料领域的重要研究方向之一。

## 聚丙烯酸

2101 李纭晖

### 一、简介

聚丙烯酸是无色或淡黄色液体。能与金属离子、钙、镁等形成稳定的化合物,对水中碳酸钙和氢氧化钙有优良的分解作用。用于水处理的本品分子量一般在 2000-5000,可与水互溶、溶于乙醇、异丙醇等。呈弱酸性,  $P_{ka}$  为 4.75。

---

在 300℃以上易分解。作为一种水溶性高分子聚合物，可作为鞣剂的助剂应用在皮革工业中。此外聚丙烯酸也应用于环境科学、建筑科学与工程、药学、电力工业、矿业工程、金属工艺学和农艺学等领域。

## 二、国内发展历史

我国自 60 年代开始由上海皮革化工厂等单位从事丙烯酸及其聚合物的研究，并有小规模生产，直至 1984 年北京东方化工厂引进日本触媒公司技术，建立了我国第一套丙烯酸及其聚合物工业化生产装置。此后，吉林化学工业公司和上海高桥石化公司分别于 1992、1994 年引进日本三菱油化公司技术建成了第二套、第三套丙烯酸及其聚合物工业化生产装置，三家共有粗丙烯酸生产能力 10.5 万吨/年，丙烯酸酯 9.65 万吨/年。目前国内有大型丙烯酸装置 5 套，丙烯酸酯装置 9 套。北京东方化工厂、吉林石化公司、上海石化高桥丙烯酸厂等，3 家企业的生产能力和产量约占全国总量的 99% 左右，其他的生产厂家单套装置的年生产能力只有数百吨，且受原料价格的限制，在质量、性能、档次上还不能与国际水平接轨，生产成本较高，产量大多不稳定，其它一些小规模或中试规模的厂家不少，且以乡镇企业占较大比例，因此新品种开发力度不够。90 年代前，由于国产化技术进展不大，致使产量增长缓慢，只能依靠引进技术来建设，而以上几家则形成东北、华北、华东三足鼎力。2005 年-2007 年期间，我国 AA 产能大幅增长，新上装置包括扬子-巴斯夫公司 2005 年-2007 年期间，我国 AA 产能将大幅增长，新上装置包括扬子-巴斯夫公司，江苏裕朗化工有限公司，上海华谊 AA 公司，台塑(宁波)公司、沈阳石蜡化工有限公司均有重大突破。此外还有河北沧州，广东惠州、茂名、广州，四川泸州，山东等地都有筹建丙烯酸及其酯和聚合物的装置计划。中国丙烯酸(酯)市场的巨大潜力和良好发展前景，提高了国内外投资者建设丙烯酸(酯)项目的积极性。近年，我国加强技术开发与技术改造的工作，取得了令人鼓舞的成果。

●兰州化工研究院自主开发丙烯氧化催化剂及自主开发丙烯氧化生产丙烯酸工艺技术，并从事相关工程放大开发。

●原上海高桥化工厂与兰州化工研究院合作采用上述成果建成国内首套自主技术的 6000t/a 丙烯酸生产(试)装置，这标志国内开发进入新阶段。

●原上海高桥化工厂进行了丙烯酸丁酯的新催化体系——甲磺酸与对甲苯磺酸复配型的酯化催化剂工业化使用实验，并将原设计产能 3 万 t/a 的丙烯酸丁酯系统扩至 6.5 万 t/a 装置。该新催化体系腐蚀性较低、产率高、品质优异。

目前，我国丙烯酸及其酯用量最大的行业是涂料和粘合剂，其次是化纤、纺织、皮革、塑料及有机玻璃等。聚丙烯酸(盐)因其分子量的不同，可用作分散剂、增稠剂和絮凝剂等。丙烯酸系助洗剂作为三聚磷酸钠的替代品，已被各国广泛采用，随着我国无磷洗涤剂产量的增加，丙烯酸系助洗剂也将会进一步的发展。聚丙烯酸酯还可用作柴油低温流动改性剂、乳胶原料流平剂，润滑油降解剂等。

我国丙烯酸及酯和聚合物的工业处于错综复杂的国际市场环境中，有着发展机遇但也面临困难，应抓住机遇，战胜困难，争取新发展。

## 三、聚合方法和功能

方法：

水溶液聚合—目前工业上普遍采用

反相悬浮聚合—用于合成高分子量吸水性树脂

本体聚合—可以反应但难于控制

---

辐射聚合一无助剂适合用于食品卫生用品

水向沉淀聚合一能有效降低反应物黏度

功能

低分子量(约 1000~5000),主要起分散作用

中等分子量(约 1 万~100 万),主要起增稠作用

高分子量(约 100 万~1000 万),主要起絮凝作用

超高分子量(1000 万以上)的聚丙烯酸钠不再溶于水,在水中溶胀,生成水溶胶,主要作吸水剂。

## 聚甲醛在我国的发展史

2101 肖杨

中科院、吉林化工研究所于 1959 年就开始了均聚甲醛的研究。由于原料气相甲醛精制存在困难,1963 年相关研究终止,以后国内聚甲醛的研究和生产都是共聚路线<sup>[4]</sup>。1965 年长春应化所制出了我国第一批共聚甲醛,1969 年建成 500 t 年聚甲醛装置。上海溶剂厂从 1963 年初开始均聚甲醛的研制,但只能生产甲醛低聚物,1964 年开始三聚甲醛开环聚合的研制,1970 年建成 100t 年装置。后因装置规模小、生产工艺水平低、生产成本低、三废难治理等问题装置停产。2000 年,随着市场需求的扩大及国家对 C1 产业的扶持,国内加大了开发生产聚甲醛的力度,但大多以引进国外技术为主。2001 年云天化从波兰 ZAT 公司引进共聚甲醛技术在云南投建国内第一套 1 万 t 年聚甲醛,2007 年在重庆建立 6 万 t 年聚甲醛项目。2003 年,日本宝理株式会社、日本三菱瓦斯化学株式会社、美国塞拉尼斯公司、韩国工程塑料株式会社在南通建立合资企业宝泰菱工程塑料有限公司,建立世界级规模的 6 万 t 年聚甲醛装置,生产和销售共聚甲醛。2004 年,美国杜邦公司和日本旭化成株式会在张家港建立杜邦——旭化成聚甲醛有限公司,投建规模为 2 万 t 年聚甲醛装置,生产和销售共聚甲醛。2008~2011 年,以富艺国际工程有限公司共聚甲醛技术为基础,上海蓝星、天津碱厂、开封龙宇分别在上海、天津、开封投建 4 万 t 年共聚甲醛生产装置,神华宁煤在银川投建 6 万 t 年聚甲醛装置;中海油天野采用波兰 ZAT 在内蒙古投建 6 万 t 年共聚甲醛生产装置。至此,中国聚甲醛生产能力达到 41 万 t 年,成为世界上最大的聚甲醛生产基地。但与发达国家还存在不小的差距,主要表现为没有完全自主的技术,原材料及动力消耗高,品种牌号少,产品质量不稳定,应用范围窄,主要集中在中低端领域。

## 聚喹琳

2101 张玥程

聚喹琳(polyquinolines, pqs)是一类耐高温芳香杂环类高分子材料,具有优异的力学以及光学性能。被广泛应用于电子器件、生物医学和材料科学等领域。1975 年, stille 等人通过二氨基和二酮基反应制备了一系列含有喹琳和喹琳结构的聚合物,这些聚合物具有耐高温特性,其玻璃化转变温度达到 251℃和熔点达到 483℃。但是由于喹琳环组成的聚合物刚性较大,所得到的聚合物溶解性均较差。到了 20 世纪 60 年代初,中国科学院化学研究所的研究人员首次成功地合成了聚

---

喹啉。但当时合成的聚喹啉品质较差，导电性能较低，限制了其在电子学领域的应用。20 世纪 80 年代初，中国科学院长春应用化学研究所的吴策和李景和等人开始研究聚喹啉，在合成、结构及性质方面做了一系列工作，发现聚合物的带隙能随着配位原子和结构的改变而调节。此后，吴策等人又研究了聚喹啉薄膜的涂覆工艺和电学性能，开发了基于聚合物的电化学传感器。20 世纪 90 年代初，中国科学院化学研究所的赵福祥、汪成等人在吴策等人的基础上，继续深入探索聚喹啉的结构与性能关系，并提出聚合物分子内光致电荷分离的概念，为进一步提高聚合物光电性能提供了新思路。此外，他们还制备了高性能聚喹啉光电器件，如有机太阳能电池、有机场效应晶体管等。进入 21 世纪以后，中国科学院化学研究所的黄庆明、罗洪等人在聚喹啉的结构设计、性能调节和应用等方面做出了一系列研究成果。其中，罗洪及其团队提出了“真三维”聚合物发光材料的概念，开发了基于聚喹啉的三维立体发光体系，被誉为“聚合物发光之父”。在 2002 年，王立祥课题组通过在侧链引入烷基链合成两种溶解性较好聚喹啉衍生物，并将其用于化学传感器研究，实现了对银离子的检测。

聚喹啉的研究主要集中在化学改性、光电应用等领域。现有聚喹啉的制备方法中，suzukicouplings 反应需要金属催化剂催化，而金属催化剂有可能与氮配位，残存在聚合物中不易除去。friedlander 反应需要先合成二苯酰基-二氨基单体和二乙酰基单体，之后再行聚合。对于二苯酰基-二氨基单体以及二乙酰基单体的合成，步骤繁琐，且总体收率较低，这在一定程度上限制了聚喹啉类材料的快速发展。最近，dibble 等人用炔苯胺单体与不同的苯甲醛反应可制备得到聚喹啉类高分子。不过，该方法需要通过两步完成，且聚合物产率较低。因此，研究一种新的聚喹啉高分子材料及其制备方法十分必要。总的来说，聚喹啉的研究在中国得到了广泛关注和深入推进，不仅在基础研究上有所成果，而且在应用领域有着广泛的前景。

## 聚醚醚酮（PEEK）在我国的发展史

### 2101 郭嘉豪

我国于 20 世纪 80 年代开始 PEEK 技术研发，大学和研究所是主导力量，技术能力薄弱。长期以来 PEEK 被巴黎统筹委员会列为战略物资对我国实行封锁、禁运。国家为了满足国防事业和民用高科技发展的需求，将 PEEK 树脂的研发连续列入“七五”、“八五”、“九五”、“十五”国家重点科技攻关计划和“863”计划。“PEEK 工程塑料”被工信部明确列入《重点新材料首批次应用示范指导目录(2019 年版)》，表明 PEEK 材料是《新材料产业发展指南》及“中国制造 2025”所支持发展的先进化工材料。

国内 PEEK 行业代表性的研发机构是吉林大学，吴忠文教授团队自主研发出具有独立知识产权的 PEEK 专利技术，在“八·五”期间完成了实验室小试和扩试，并制备出了公斤级扩试产品，经测试主要物性达到国外 PEEK 树脂同等水平，满足了军方试用的急需，并取得了我国第一批专利的授权。

2002 年底长春吉大高新材料公司投资 1 亿元建成一期 300 吨/年的 PEEK 装置，二期 500 吨/年的 PEEK 项目已于 2003 年底建成投产，2005 年出售给德国赢创公司。研发团队退出合资公司二次创业，并取得了自主知识产权，于 2007 年投资成功，长春吉大特塑工程研究有限公司成立于 2002 年，现拥有产能 100

吨/年的 PEEK 生产线。吉林中研高分子材料股份有限公司（简称中研股份）成立于 2006 年，多年坚持从事 PEEK 材料的研发和产业化，拥有自主研发专利，2015 年实现千吨级 PEEK 产业化，其产品质量均达到国际水平。中研股份是目前除威格斯外全球第二家能够使用 5000L 反应釜进行 PEEK 聚合生产的企业。

除此之外，广州金发科技股份有限公司、盘锦中润特塑有限公司、山东浩然特塑股份有限公司、浙江鹏孚隆新材料有限公司也相继进入 PEEK 合成领域，2019 年国内 PEEK 总产能约 1500 吨/年，由于有部分企业自 2016 年开始退出 PEEK 生产领域（如广州金发科技股份有限公司和盘锦中润特塑有限公司），同时又有新的企业加入（如山东浩然特塑股份有限公司和浙江鹏孚隆新材料有限公司），还有部分企业扩大产能（如中研股份），总体来看 PEEK 产能与 2012 年相比基本没有增幅。目前，我国 PEEK 产能主要集中在吉林省长春吉大特塑工程研究有限公司和中研股份，占全国总产能的 70% 左右，其中，中研股份产能达 1000T/a，居全国首位。

## 聚噻吩类导电聚合物的研究进展

姓名：次仁旺秀

班级：材料 2101

学号：2110210403

### 摘要

$\pi$ -共轭聚合物被认为是很有发展前景的材料，因为它拥有独特的光电特性，可以被广泛的应用于太阳能电池（PSCs），电致变色器件，传感器，聚合物发光二极管（PLEDs）等各种领域。这些电活性与光活性聚合物通常是基于噻吩，吡咯，苯，茚或呋喃等芳环、芳杂环等单元的聚合物。在大量的电致变色材料中，噻吩类聚合物由于它们的高电子导电性和好的氧化还原特性，以及在可见与红外区域，快的响应时间，显著地稳定性和高的对比率而成为一类重要的电致变色共轭聚合物。更重要的是，通过聚合物链结构改动，噻吩类聚合物拥有容易的禁带可调性，可展示不同的电致变色特性。

### 一、导电聚合物简介

#### 1.1 导电聚合物的分类

导电高分子材料包括结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料两大类。

复合型导电高分子材料是将各种导电性物质以不同的方式和加工工艺（如分散聚合、层积复合、形成表面电膜等）填充到聚合物基体中而构成的。该类材料通常是填充高效导电粒子或导电纤维，较普及的是炭黑填充型和金属填充型。复合型导电高分子材料在技术上比结构型导电高分子材料具有更加成熟的优势。

结构型（又称作本征型）导电聚合物是指聚合物本身具有导电性或经掺杂处理后具有导电性的聚合物材料。这种高分子材料本身具有“固有”的导电性，由其结构提供载流子，一经掺杂，电导率可大幅度提高，甚至可达到金属的导电水平。如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚苯硫醚、聚对苯撑等均属于结构型导电高分子材料（如图 1-1）<sup>[1]</sup>。结构型导电聚合物是目前导电聚合物研究领域的重点。



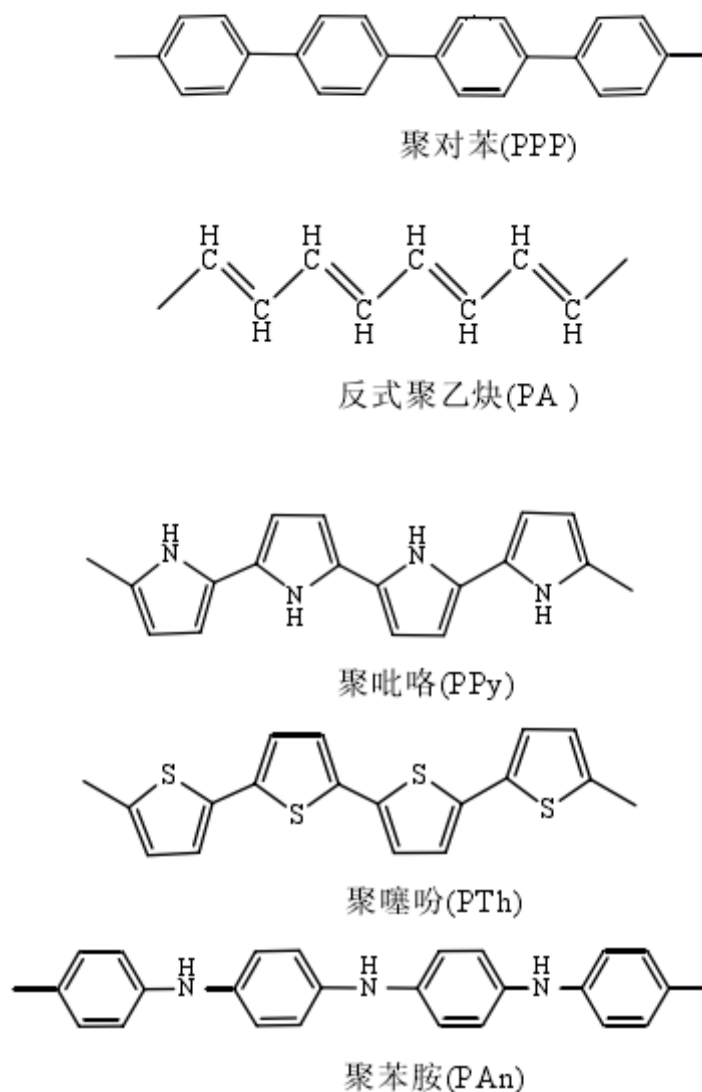


图 1-1 常见共轭聚合物

结构型导电聚合物根据其结构特征和导电机理的不同又可进一步分为：

- 1) 载流子为自由电子的电子导电聚合物；
- 2) 载流子为能在聚合物分子间迁移的正负离子的离子导电聚合物；
- 3) 以氧化还原反应为电子转移机理的氧化还原型导电聚合物。

## 二、 $\pi$ -共轭导电聚合物的结构特征和导电机理

所谓  $\pi$ -共轭导电高分子是指具有长链共轭  $\pi$  键结构的聚合物经过化学或电化学掺杂后形成的导电材料。从结构上来说主链上双键和单键交替的一类聚合物，这类聚合物的链上含有  $sp^2$  杂化碳原子，有明显的离域  $\pi$ -电子重叠，给自由电子提供了离域跃迁的条件<sup>[2]</sup>。

导电高分子除了具有高分子长链结构外，还含有由“掺杂”而引起的对阴离子（p-型掺杂）或对阳离子（n-型掺杂），所以，通常导电高分子是由高分子链与非键合的阴离子或阳离子共同组成的。导电聚合物属于分子导电物质，因此导电聚

---

合物的导电机理不同于金属和无机半导体。共轭聚合物与饱和聚合物相比，共轭聚合物能隙很小，电子亲和力较大，它们易与适当的电子受体或者电子给予体发生电荷转移，从而形成电荷转移络合物。现在一般认为导电聚合物的载流子是孤子(soliton)、极化子(polaron)和双极化子(bipolaron)，而不是通常金属中的自由电子、无机半导体中的电子和空穴。

## 2.1 导电聚合物的性质与应用

### (1) 覆盖很宽的电学性能

由不同分子结构、不同制备方法得到的导电高分子的室温电导率可以在导体—半导体—绝缘体范围内 ( $10^{-9}$ ~ $10^5$  S / cm) 变化。这种宽范围的电导率变化，可以分别满足不同使用场合的不同需要。例如具有较高电导率的导电高分子可以应用在电磁屏蔽、防静电、分子导线等技术场合。具有半导体性能的导电高分子可用来制备有机二极管等。

### (2) 可逆性的掺杂和脱掺杂过程

可逆性的掺杂和脱掺杂过程，这是导电高分子独特的性能之一。这一特性使得导电高分子在控制药物释放和可充放电池中的电极材料方面具有重要的作用。在掺杂 / 脱掺杂的过程中伴随着可逆的颜色变化，因此可以实现电致变色或光致变色。这不仅可用于光开关、信息存贮、显示器件，而且可用于军事目标的隐身伪装技术及节能玻璃窗的涂层等。

在导电高分子的氧化 / 还原过程中，同时还伴随着掺杂离子的迁入 / 迁出的变化，这种掺杂离子的进出往往会导致高分子体积的变化。在该过程中所产生的这种体积变化，可以用来制造人工肌肉，微执行器和交换膜等。因此，导电聚合物特殊的结构和优异的物理化学性能使它在能源、信息、光电子器件、化学和生物传感器、电磁屏蔽、分子导线和分子器件、电致变色、光致变色、隐身防伪技术、金属防腐及气体分离膜等领域具有广泛的应用前景。

## 2.2 聚噻吩及其衍生物的合成

聚噻吩及其衍生物的合成大致经历了如下几个阶段：无取代聚噻吩的合成，直链烷基取代聚噻吩的合成(局部有序取代聚噻吩的合成和局部无序取代聚噻吩的合成)，带有支链烷基取代聚噻吩的合成，杂原子取代聚噻吩的合成，离子型取代聚噻吩的合成等<sup>[3]</sup>。

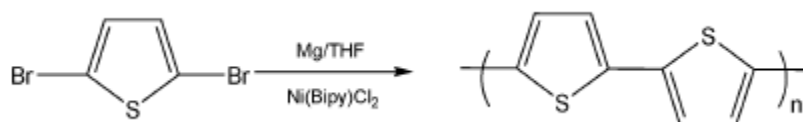
高分子聚合物的合成方法可分为化学法和电化学法两大类<sup>[4]</sup>。两种方法的优缺点对聚噻吩及其衍生物的合成同样适用。其中最常用的方法是化学合成法中  $\text{FeCl}_3$  氧化法，对绝大多数聚噻吩及其衍生物的合成都有很强的适用性，在这里面  $\text{Fe}^{3+}$  既是氧化剂又是掺杂剂，这样就能利于合成聚合物。使用  $\text{FeCl}_3$  氧化法合成聚噻吩，优点是能适用于大规模生产，但是存在着过程相对复杂，不易制成薄膜，膜的厚度相对较大而且较难控制等缺点。

电化学合成过程相对简单，但是其中的一个难题是对电解液的选择，电解液一般有三种成分：电解质、溶剂和有机单体。常用的电解质有铵盐、钾盐、钠盐和锂盐，溶剂有很多种，水或者普通溶剂都可以作为溶剂，电化学聚合中面临的最难的一个难题是不同的噻吩单体要选择正确合适的电解质。但是使用电化学聚合优点是可以控制电压及电极材料来控制合成聚噻吩及其衍生物所要到达的膜厚等条件，这种优点是化学聚合方法所不能具备的。目前应用在生物医学领域的大部分聚噻吩及其衍生物都是由电化学法合成的。化学法是使用金属氧化剂或者通过金属进行偶联反应得到共轭聚合物，该方法的优点是可以一次生产大量的产品，可以根据需要控制聚噻吩的组成和结构。而电化学法则操作比较简单，

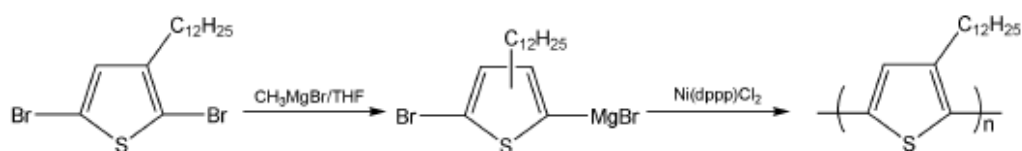
可以通过电量的大小来控制在电极上形成的薄膜的厚度，随着对聚合物的深入的研究，实际的应用中两种方法是相辅相成的，而且都得到了很大的发展。

### 1. 化学法合成

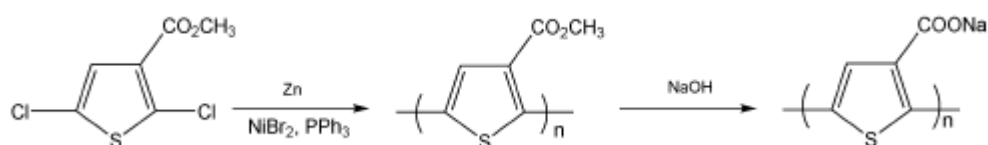
在 20 世纪 80 年代，人们首次发现聚噻吩，Hofmann 等人使用 Ullman 反应合成的聚噻吩产率很低，而且分离提纯很困难。后来聚噻吩合成化学的发展是随着金属有机化学的发展而发展的，例如发现的越来越多的有效过渡金属催化剂。Yamamoto 等人在 1980 年首次利用金属化合物制作成 2,5-二溴噻吩的格式试剂，并且在  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  催化下合成了无取代基的聚噻吩<sup>[5]</sup>。



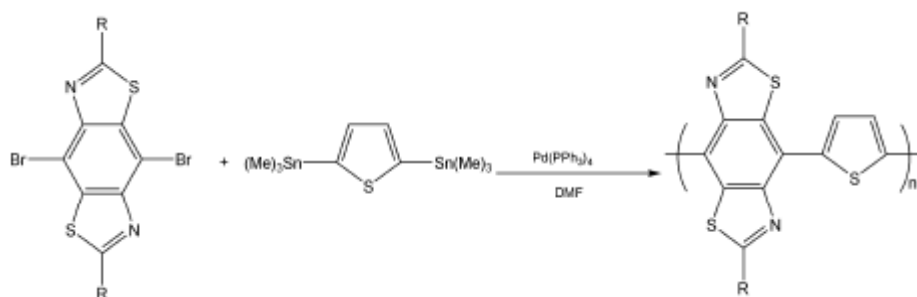
这种方法对反应的要求是严格的，例如一旦出现单取代的分子，聚合过程就会停止，另外对单体的纯度要求较高。后来合成烷基在侧链进行取代的聚噻吩广泛的使用这种方法，例如 McCullough 等应用格氏反应，而且其格氏试剂简单易于制备，合成出如下的聚噻吩衍生物。



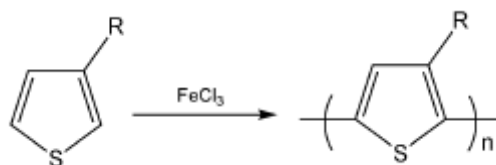
除了使用  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  作为催化剂外，人们还发现了很多效果很好的金属催化剂（如金属锌试剂）可以用于聚噻吩衍生物的合成，下面的例子首先聚合出侧链为甲酸甲酯的聚噻吩，将其水解后可以获得水溶性的聚噻吩，该方法所要求的反应底物的纯度是很高的，此反应中应用的锌试剂的选择性是非常好的。



此外，Stille 等人发现了在钯的催化下将有机锡试剂和亲电试剂发生偶合反应生成 C-C 键的方法<sup>[6]</sup>，该方法的反应所需要的条件是比较温和的，而且副反应少，这种方法是多用于来合成规整度高的聚噻吩及其衍生物。以下的反应就是应用了此反应后成功的制备了共聚物。



化学氧化法是指利用如三氯化铁、高氯酸铜、三氯化铝、硫酸铵等作为氧化剂来氧化聚合制备聚合物的方法。该方法操作简单，反应步骤也很简单，另外最终得到的聚合物分子量普遍都较大，Sugimoto 等人第一次应用三氯化铁氧化法合成了侧链 3 位烷基取代的聚噻吩。目前它是合成侧链烷基取代的聚噻吩衍生物的主要的方法。



化学氧化法存在着在最终合成的聚合物中会含有金属氧化剂所残留的金属离子的缺点，这将会对聚合物的发光性能造成很大的影响，之后研究者对该方法进行了不断研究和改进，Laakso 等人深入的研究了聚合反应条件，所得到的聚合物中仅含有 0.008% 的含量的铁元素。完全去除聚合物中的金属离子是不可能的，但是尽可能的去降低聚合物中的金属离子的含量，使其几乎不影响发光性能。

## 2. 电化学聚合法

单体分子在电场作用下，在电极表面聚合生成导电聚合物膜，这使得一般情况下不溶或不熔的导电聚合物在加工方面更加方便，因而与化学法相比电化学聚合法有其独特的优势。电化学聚合法不仅可以使聚合与掺杂同时进行，而且能对需要的不同厚度的薄膜非常容易的获得。许多芳杂环的聚合物（如吡咯、噻吩、呋喃、吡啶、苯、茚等）都可以使用电化学法聚合，与化学聚合法相比，使用该方法获得所需膜的厚度可以通过电量来调节，另外聚合和掺杂可以同时进行还有不需要催化剂来促进聚合等优势<sup>[7]</sup>。

在 1982 年的时候学者们开始了对使用电化学法制备聚噻吩及其衍生物的方法进行了研究，随着时间的推移，学者们对电化学聚合法的反应所需要的条件做了许许多多的研究，而且获得了丰硕的成果。电化学聚合法通常分成阴极还原法聚合法与阳极氧化聚合法。目前来说应用阴极还原聚合法的反应还是较少的，例如对单体 2,5-二溴噻吩使用电化学还原法，使用溶剂是乙腈，溴化(2-溴-5-噻吩基)三苯基镍作为催化剂，能够在阴极制备所需薄膜厚度的聚噻吩。

阳极氧化法是电化学聚合法主要使用的方法，例如用三氟化硼乙醚作电解质溶液制备优良性能的聚噻吩膜。由于此电解质能够和单体中的  $\pi$  键发生相互作用，使得单体得到了活化，进一步的降低了氧化聚合所需的电位，从而防止过氧化过程的发生，鉴于上面所述的特点，三氟化硼乙醚作为电解质已经在其它的杂环化合物的聚合过程得到应用，并且现在成为普遍使用的电解质溶液。电化学法聚合过程中要选择合适的反应条件是比较困难的。如溶剂的选择，温度的选择，电压的大小，反应槽的大小，电极材料选择等都能影响所要合成聚合物的性质和结构。

常使用的电极材料有 Ag、Pt、Ni、ITO 玻璃、不锈钢等，但是在制备聚噻吩及其衍生物时常使用 Pt 电极，这是由于该电极具有较好的稳定。不同电极的使用范围是不同的，如在 ITO 玻璃电极上可以制备出导电率达到 55S/cm 的自支撑聚(3-氟噻吩)薄膜。使用此电极制备的自支撑膜是柔软、平整的，但存在着规

---

整度会变差的缺点。电解液的溶剂对形成的聚合物薄膜影响也是很大的，通常情况下使用的溶剂是那些对质子有惰性的，如苯基腈、乙腈等。

在电化学聚合过程中常使用六氟化磷四丁基铵、四氟化硼四丁基铵等季铵盐和高氯酸盐等作为支持电解质<sup>[4]</sup>。单体的浓度也会影响到电化学聚合，单体浓度低时聚合的进程较慢，而且电导率较低。另外，不同的取代基也能较大的影响到聚合物的性能，取代基是吸电子基团的通常情况下很少发生聚合或者不发生聚合，而取代基是给电子基团的，可以更好的促进阳离子自由基的形成，有利于聚合反应并且聚合物的性能获得了很大的提高。总之，有很多的因素能够影响到电化学聚合过程，不同的因素所起到的不同的作用也十分的复杂，因此还需要大量的实验来探索和总结如何去选择最佳的电化学聚合条件。

### 三、结 论

总体来说，导电高分子作为一种新型的功能高分子材料，它的应用前景是很乐观的。目前开发新的电子材料和相应的元件已引起各国科技工作者的重视，利用导电高分子材料开发出的各种商品已经在商业应用上取得了成功。近年来，科研工作者又在高强度导电高分子、可加工导电高分子领域开展大量研究工作，并取得了很大的进展。当然，目前导电高分子材料的应用还不算很普遍，很多方面还没有达到实际生产、没有进入到生活中，原因是其中还存在着许多问题，如电导率较低、使用温度范围窄、使用寿命较短、有些材料成本较高、在一些应用中机械性能达不到要求等等，相信在广大研究者的共同努力下，这些问题将会得到解决，作为 21 世纪材料科学的研究重点，导电高分子材料的发展必将取得令世人瞩目的成就。

## 氯丁橡胶

2102 苑裕佳

氯丁橡胶(CR, Chloroprene rubber)又称氯丁二烯橡胶，是氯丁二烯(即 2-氯-1,3-丁二烯)为主要原料进行  $\alpha$ -聚合生成的弹性体。它由杜邦公司(DuPont)的华莱士·卡罗瑟斯(Wallace Hume Carothers)于 1930 年 4 月 17 日首先制得，杜邦于 1931 年 11 月公开宣布已经发明氯丁橡胶，并于 1937 年正式推向市场，使氯丁橡胶成为第一个实行工业化生产的合成橡胶品种。

### 氯丁橡胶特性

氯丁橡胶，又称氯丁二烯(氯丁)橡胶，英文名称：Chloroprene Rubber(CR)。外观呈乳白色至米黄色或浅棕色片状或块状物，不含滑石粉以外的机械杂物，无焦烧粒子。其物理及化学特性为：由 2-氯-1,3-丁二烯经乳液聚合制成的均聚物。氯丁橡胶相对密度(d<sub>420</sub>)0.958，熔点-130℃，沸点 59.4℃，折射率(n<sub>D20</sub>)1.4583，蒸汽压(20.8℃)26.66kPa。溶于乙醇、乙酸、丙酮等多种有机溶剂，微溶于乙二醇、水。在光、热、电离辐射和催化剂存在下易聚合。其分子量一般为 10~20 万，相对密度 1.15~1.25，玻璃化温度-45℃，有极性，具有规整的分子排布和可逆的结晶性能。

### 氯丁橡胶的生产工艺

氯丁橡胶均以乳液聚合法生产，生产工艺流程多为单釜间歇聚合。聚合温度多控制在 40~60℃，转化率则在 90%左右。聚合温度、最终转化率过高或聚合过程中进入空气(氧气)均会导致产品质量下降。生产中用硫磺-秋兰姆(四烷基甲氨

---

基硫羰二硫化物)体系调节分子量。硫磺-秋兰姆体系的主要缺点在于硫键不够稳定,这是影响贮存性的重要原因之一。若用硫醇调节分子量,则可改善此种性能。氯丁橡胶与一般合成橡胶不同,它不用硫磺硫化,而是用氧化锌、氧化镁等硫化。

#### 氯丁橡胶的品种分类

氯丁橡胶的品种和牌号可按如下几种情况划分。

- ①按分子量调节方式分为硫黄调节型、非硫黄调节型、混合调节型。
- ②按结晶速率和程度大小分为快速结晶型、中等结晶型和慢结晶型。
- ③按门尼黏度高低分为高门尼型、中门尼型和低门尼型。
- ④按所用防老剂种类分为污染型和非污染型。

氯丁橡胶按用途可以分为:通用型(硫黄调节型和硫醇调节型、混合型)、专用型(粘接型和其它特殊用途型)。硫黄调节型(G 型)结构比较规整,可供一般橡胶制品使用,故属于通用型。此类橡胶物理机械性能良好,尤其是回弹性、撕裂强度和耐屈挠龟裂性均比 W 型好,硫化速率快,用金属氧化物即可硫化,加工中弹性复原性较低,成型黏合性较好,主要缺点在于硫键不够稳定,贮存性不好,易焦烧,并有粘辊现象。若用硫醇调节分子量,则可改善此种性能。非硫调节型(W 型)分子结构比 G 型更规整,1,2 结构含量较少。

该类分子主链中不含多硫键,故贮存稳定性较好。与 G 型相比,该类橡胶的优点是加工过程中不易焦烧,不易辊,操作条件容易掌握,硫化胶有良好的耐热性和较低的压缩变性。但结晶性较大,成型时黏性较差,硫化速率慢。粘接型氯丁橡胶广泛地用作胶黏剂。

#### 氯丁橡胶的优缺点

氯丁胶玻璃化温度 $-40\sim-50^{\circ}\text{C}$ ,碎化点 $-35^{\circ}\text{C}$ ,软化点约 $80^{\circ}\text{C}$ , $230\sim260^{\circ}\text{C}$ 下分解。溶于氯仿、苯等有机溶剂,在植物油和矿物油中溶胀而不溶解。有良好的物理机械性能,耐油,耐热,耐燃,耐日光,耐臭氧,耐酸碱,耐化学试剂。

缺点是耐寒性和贮存稳定性较差。具有较高的拉伸强度、伸长率和可逆的结晶性,粘接性好。耐老化、耐热。耐油、耐化学腐蚀性优异。耐候性和耐臭氧老化仅次于乙丙橡胶和丁基橡胶。

耐热性与丁腈橡胶相当,分解温度 $230\sim260^{\circ}\text{C}$ ,短期可耐 $120\sim150^{\circ}\text{C}$ ,在 $80\sim100^{\circ}\text{C}$ 可长期使用,具有一定的阻燃性。

耐油性仅次于丁腈橡胶。耐无机酸、碱腐蚀性良好。耐寒性稍差,电绝缘性不佳。生胶储存稳定性差,会产生“自硫”现象,门尼黏度增大,生胶变硬。

氯丁橡胶与天然橡胶结构相似,不同的是氯丁橡胶中极性的负电性基团取代了天然橡胶中的甲基,从而改善了氯丁橡胶的耐臭氧、耐油以及耐热性能。总之它具有优良的耐候性、耐臭氧性、耐化学腐蚀性、耐油性等,其综合物理机械性能也较好。因此氯丁橡胶的用途非常广泛,既可以作为通用橡胶又可以作为特种橡胶使用。其主要的物理机械性能如下:

#### 主要用途

氯丁橡胶用途十分广泛,主要用做电线电缆护套、胶管、耐油橡胶制品、耐热传送带、印刷胶棍、胶皮水坝、建筑用密封条、公路填缝密封胶、桥梁支座、油田用电线防水帽、阻燃橡胶制品、各种密封圈垫以及化工设备防腐衬里和氯丁橡胶胶粘剂等。近年来氯丁橡胶在建筑防水材料、密封材料、粘合剂、海洋开发、医疗卫生、能源开发及人民生活方面都被开发出新用途,扩大了应用领域。

#### 主要牌号用途如下:

---

CR12 系列氯丁橡胶：传动带、运输带、电线电缆、耐油胶板、耐油胶管、密封材料等橡胶制品。

CR23 系列氯丁橡胶：电缆护套、耐油胶管、橡胶密封件、黏合剂等。

CR2441、2442 型氯丁橡胶：黏合剂生产的原料，用于金属、木材、橡胶、皮革等材料的粘接。

CR321、322 型氯丁橡胶：电缆、胶板、普通和耐油胶管、耐油胶靴、导风筒、雨布、帐篷布、传送带、输送带、橡胶密封件、农用气囊气垫、救生艇等。

国内氯丁橡胶发展历史

国内电石乙炔法合成氯丁橡胶的研究是由中国科学院长春应用化学研究所首先开展，并于 1953 年在长春建成 5.4 吨/月的试验装置。

1956 年，重庆长寿化工厂采用上述科研成果和前苏联的技术建成了 2000 吨/年的生产装置，并于 1958 年投产。后经改扩建，产能达到 2.8 万吨/年。

1965 年，山西合成橡胶集团建成 2500 吨/年的电石乙炔法氯丁橡胶生产装置，后处理采用电解质凝聚技术。

1966 年，山东青岛化工厂建成电石乙炔法生产装置，生产能力为 2500 吨/年，后处理也采用电解质凝聚技术。

1987 年，长寿化工、山西合成以及青岛化工厂相继引进冷冻凝聚技术，进行了装置的改扩建，其中青岛化工厂扩建后生产能力达到 1 万吨/年，但在 20 世纪 90 年代末期停产转型。经过多次改扩建，2001 年山西合成氯丁橡胶生产能力达到 2.5 万吨/年，2013 年关停。

2007 年，山西合成橡胶集团有限责任公司与亚美尼亚依里特公司合资成立山纳合成橡胶有限责任公司，建设年产 3 万吨/年的氯丁橡胶生产装置，并于 2009 年 12 月建成，2010 年 5 月正式投产。

2017 年，重庆长寿化工有限责任公司将与山西长治霍家工业有限公司合资合作，共同建设 4 万吨/年的氯丁橡胶装置，并引入第三方成立合资公司，由合资公司收购霍家工业在建的 4 万吨/年氯丁橡胶装置，新公司将长寿化工的技术以及客户资源与霍家工业的装置资源结合在一起，有效实现了氯丁橡胶行业的资源整合，或将使其得到长足的发展。随着国内氯丁橡胶产能不断增加，市场竞争有所加剧，但从来是机遇与挑战并存，其他企业仍要发展壮大以适应环境的变化。

## 密胺树脂

2101 胡哲熙

密胺树脂是由三聚氰胺与甲醛缩聚形成的热固性树脂，具有耐光、无毒、质轻、能蒸煮等特点，能广泛地代替笨重的易碎陶瓷制品。

甲醛溶液与三聚氰胺等原料在反应釜内发生缩聚反应后，将反应生成的三聚氰胺甲醛树脂溶液与纸浆纤维素及其他助剂充分浸渍和混合，使其分子量进一步增大，直至形成颗粒状物料。再经过网带烘箱干燥、球磨及助剂添加后，可得到密胺树脂成品，装置主要生产工艺流程。



---

华尔泰自成立以来一直致力于化工产品的研发、生产与销售，已发展成为以合成氨、硝酸、硫酸、双氧水等基础化工产品为基础，以精细化工产品为方向的综合型化工企业。2021 年华尔泰现有年产 2 万吨的产能，产能利用率为 74.95%。预计 2022 年华尔泰密胺树脂设计产能将增长，产能利用率将提升。

共研网发布的《2023-2029 年中国密胺树脂市场全景调研与市场全景评估报告》详细分析了密胺树脂行业相关定义、全球密胺树脂行业市场发展现状、中国密胺树脂产业发展环境、中国密胺树脂行业运行情况、中国密胺树脂所属行业运行数据监测、中国密胺树脂市场格局、中国密胺树脂行业需求特点与动态、中国密胺树脂行业区域市场现状、中国密胺树脂行业竞争情况、中国密胺树脂行业发展前景分析与预测、中国密胺树脂行业发展策略及投资建议等，帮助企业 and 投资者了解密胺树脂行业市场投资价值。您若想对密胺树脂行业有个系统的了解或者想投资密胺树脂行业，本报告是您不可或缺的重要工具。

## 尼龙 6

2102 王文煜

### 一、尼龙 6 行业概况

尼龙 6 作为尼龙材料最主要产品之一，用途也被广泛拓展，普遍应用于纺丝、注塑、薄膜等方面。尼龙 6 纤维为最早开发的合成纤维，是电子电器、军工、铁路、汽车、纺织、农业配件等领域的重要应用材料，除传统的尼龙纤维领域，功能纤维的应用逐渐扩大，并呈现向工程塑料、薄膜制造等方向拓展的趋势，尼龙 6 逐渐成为以塑代木、以塑代钢、以塑代瓷的重要材料之一。

### 二、尼龙 6 行业发展历程

我国的尼龙工业起步于二十世纪 50 年代，经过近六十年的发展，目前我国尼龙 6 生产技术相对成熟，原材料己内酰胺已基本实现自给自足，且质量不断提升，我国尼龙 6 生产能力逐年提升，尼龙 6 下游应用领域不断由尼龙纤维领域拓展至工程塑料及薄膜领域，我国已成全球最大的尼龙 6 消费国。我国尼龙 6 产业主要经历了三个发展阶段。

1、第一阶段：起步阶段（1958-80 年代初），我国于 1958 年从当时的民主德国引进尼龙 6 聚合纺丝设备，在北京合成纤维实验厂建成了第一套尼龙 6 工业生产装置，成为我国最早的尼龙生产企业。在 60 年代，我国又先后引进了一套小型的尼龙 6 长丝生产线，并建成天津合成纤维厂。在此基础上沈阳化工研究院、黑龙江化工研究所、锦西化工厂等单位先后开展了对尼龙 6 的研究，通过消化吸收国外的技术设备，依靠自己的力量，在山西榆次、湖南岳阳等地建成了一批小型的尼龙 6 生产企业。但这一阶段，受限于生产技术滞后，原材

---

料己内酰胺严重依赖国外，原材料供应量和成本较高，我国尼龙 6 行业发展缓慢。

2、第二阶段：初具规模化发展阶段（80 年代初-2000 年），进入 80 年代，随着我国的改革开放，我国尼龙 6 工业也进入了快速发展阶段，特别是 80 年代末及 90 年代初，我国先后从欧洲、日本等地引进了一批在当时具有国际先进水平的己内酰胺和尼龙 6 技术工艺及生产装置，这些引进的装置使我国的尼龙 6 产品在品种、产量、质量、物耗、能耗及经济效益上都得到了较大的改善和提高。

如 1989 年我国引进荷兰 DSM 公司 HP0 工艺和国外关键设备在南京、岳阳分别建设 5 万吨/年己内酰胺装置，1995 年中石化集团石家庄化纤公司引进意大利 SINA 公司甲苯法专利技术和国外成套设备建设 5 万吨/年己内酰胺装置。同时，石家庄化纤有限责任公司、石家庄化工化纤厂、巴陵石化公司等企业 2 万吨/年的尼龙 6 聚合装置相继建成并投产，使得我国的尼龙 6 工业基本形成了规格、门类较多，民用丝、产业用丝等均可生产的产业结构，我国的尼龙 6 工业形成了一定规模。但由于国内生产技术和产能受限，尼龙 6 上游原料己内酰胺仍受制于国外企业，制约了产业的发展。

3、第三阶段：快速发展阶段（21 世纪初一至今），这一阶段我国尼龙 6 产业发展主要呈现国产化进程加快、产品质量不断提升、产量及消费量稳步增长等特征。2002 年，中石化与荷兰帝斯曼成立南京帝斯曼公司，推动了国内尼龙 6 上游原材料己内酰胺产业的大发展，己内酰胺依赖进口的现状逐渐被打破，到 2010 年我国国内己内酰胺产量首次高于当年进口量，截至 2017 年我国国内己内酰胺产量达到 220 万吨，近 5 年复合年均增长率 24.21%，进口依赖度下降至 9.75%（统计局、中国化学工业协会、海关信息网），我国尼龙 6 行业发展枷锁进一步挣脱，为下游产业发展提供了基础。

与此同时，21 世纪初，随着我国“100~200 吨/天”尼龙 6 聚合技术的成功开发和应用，我国尼龙 6 聚合产业走上了大规模、低成本、高质量发展的快车道，涌现出了广东新会美达锦纶股份有限公司、长乐力恒锦纶科技有限公司等大型尼龙 6 切片生产企业。该阶段，尼龙 6 切片生产的原材料瓶颈基本被打破，尼龙 6 切片产量和价格更具竞争力，下游应用领域需求进一步释放，原材料限制对行业发展影响减弱，行业迎来快速发展周期。

### 三、尼龙 6 行业的主要特征

#### 1、周期性

我国尼龙 6 行业前期受到己内酰胺原材料产量和质量的制约，之前一直处于低速发展阶段。近年来上游原材料制约已基本解除，进口依赖不断降低，产量与价格更趋向市场化调整，国内尼龙 6 行业开始迈入正常周期。该行业的周期性主要受两方面因素影响：一是行业产能，二是原材料己内酰胺的价格。

尼龙 6 切片行业的景气度取决于上述两因素的叠加情况，低产能、原材料低价格，行业景气度相对较高，高产能、原材料高价格，行业景气度相对较低。目前，尼龙 6 切片处于行业景气度上升期。虽然行业具有一定周期性，但是不同产品层次、不同应用领域需求发展具有明显的层级和时间差别，企业可以通过高端市场定位、差别化竞争及新领域拓展等方式保持企业活力。

#### 2、区域性

尼龙 6 切片行业存在较为显著的区域性特征。在全球范围内，凭借市场和劳动力成本的优势，我国、韩国、东南亚等地区尼龙 6 切片产量占比超过全球

---

50%以上；而受到主要原材料己内酰胺供应商和下游应用客户所在地分布的影响，国内尼龙 6 切片生产企业主要集中在江苏、浙江、福建、广东等省份，企业通过选址在临近供应商或客户的方式进一步节约运输成本，呈现出一定程度的地域集聚效应。

### 3、季节性

尼龙 6 切片行业所生产的尼龙 6 切片广泛应用于尼龙纤维、工程塑料和薄膜等领域，随着季节的变换，尼龙 6 切片下游的服装、装饰、汽车等领域可能受个别特殊季节的影响存在一定的波动，但就尼龙 6 切片行业整体而言，不存在明显的季节性。

## 四、进入尼龙 6 行业的主要壁垒

### 1、资金壁垒

尼龙行业属于资金密集型行业。尼龙 6 切片，尤其是高端产品对生产设备、基础设施建设要求较高，前期筹备资金需求较大。此外，随着近几年尼龙行业发展迅速，产业集中度不断提高，生产规模不断扩大，生产设备趋向自动化、规模化。因此，新进入的企业需要以大量的资金投入作为保障，形成一定的经济规模，才能与行业中企业在技术、成本等方面形成对应的竞争优势，进而构成了尼龙行业的资金壁垒。

### 2、工艺壁垒

尼龙 6 聚合生产对生产工艺要求比较高，除通过采购设备、设施获取相关生产基础技术外，生产的稳定性、创新性对企业工艺积累依赖较大。尤其是高品质尼龙 6 的研发和生产，需要生产各个环节全面配合，配方、过程控制等关键环节会在很大程度上直接影响产品的质量和优品率。除此之外，企业在订购设备的同时往往还需要依据各自产品的工艺技术要求对订购设备进行定制化改造。对于行业新进入者来说，因缺乏丰富的行业运营经验、技术积累，对生产工艺控制、生产系统设计等方面把控不足，可能导致产品质量和稳定性差异，从而在竞争中处于劣势。综上所述，尼龙行业有着较高的工艺壁垒。

### 3、规模壁垒

近几年，行业内主要生产企业的聚合装置趋向规模化、自动化和节能化，生产已开始向低消耗、高质量发展，生产效率不断提高，单位投资、能耗和加工成本不断降低，已经形成了一定的规模优势。与此同时，随着尼龙产业逐步向规模化、一体化方向发展，部分公司不断向上下游产业延伸，拓宽产业链，综合实力和抗风险能力很强，新进入的企业很难与之竞争。因此该行业存在一定的规模壁垒。

## 五、促进尼龙 6 行业发展的有利因素

1、产业政策支持近年来，我国先后出台了一系列的产业政策鼓励行业发展。2013 年 2 月工信部下发的《产业结构调整目录（2011 年本）》（2013 年修正版）指出重点鼓励发展智能化、超仿真等差别化、功能性聚酯（PET）及纤维生产（东部地区限于技术改造）腈纶、锦纶、氨纶、粘胶纤维等其他化学纤维品种的差别化、功能性改性纤维生产。工信部于 2016 年 9 月、2017 年 2 月分别下发的《纺织工业发展规划（2016-2020 年）》、《产业用纺织品行业“十三五”发展指导意见》等均对尼龙行业的发展及转型提出了更高要求，明确将开发多重改性技术与工程专用模块及其组合平台，实现聚酯、锦纶等通用纤维高效柔性化与功能化作为重点发展领域。综上所述，国家产业政策的支持将对行业的发展产生积极的推动作用。

---

## 2、国内市场空间广阔

新常态下，国内经济稳步增长，居民生活水平不断提升，我国民用纺丝、工业用丝、尼龙工程塑料、尼龙薄膜等行业的发展，推动我国尼龙 6 切片市场需求稳步增长，尤其是尼龙 6 切片高端产品需求增长迅速。2018 年我国尼龙 6 切片产量和表观消费量分别达到 321 万吨和 348.9 万吨，相比于 2010 年，复合增长率分别为 14.11%和 9.80%。

随着汽车工业、高速铁路的飞速发展及其零部件国产化进程加快及尼龙薄膜的进一步普及，尼龙 6 工程塑料和薄膜的消费量有望大幅增长，从而拉动尼龙需求快速增长。

## 3、出口市场前景较好

亚太地区在全球尼龙消费市场的份额最大，预计 2012-2018 年期间，亚太地区尼龙市场规模复合年增长率（CAGR）将达 6.9%，为我国尼龙产业外销提供了广阔的市场空间。与此同时，随着我国尼龙 6 切片行业的发展，新投产企业在产品质量、稳定性等方面具有较为明显的后发优势，我国国内部分高端企业产品与进口高端产品差距已显著缩小，部分产品已经实现了进口替代，受行业历史发展限制，我国尼龙 6 切片出口量绝对值较小，但增速明显：2015-2018 年，我国尼龙 6 切片出口从 5.70 万吨增长至 10.00 万吨，复合增长率达 22.59%。随着国内企业设备先进性优势增强、生产工艺的不断完善，预计未来尼龙 6 切片外销量将进一步增长。

## 4、上游原材料供应稳定

90 年代初中国石化在荷兰帝斯曼公司环己酮一磷酸羟胺法（HP0）生产工艺的基础上，开发出具有自主知识产权的以环己酮氨肟化为核心的己内酰胺成套生产技术，打破了己内酰胺生产技术长期被国外少数公司垄断的局面，己内酰胺生产能力、产量也得到了快速增长。近年来，随着己内酰胺技术的国产化，国内新增产能连续投产，国内己内酰胺产量大幅增长。我国己内酰胺的产量由 2012 年的 74.4 万吨，增长至 2017 年的 220 万吨，复合年均增长率为 24.21%，增速居国内化工产品前列。国内新建的己内酰胺装置陆续投产，自给率逐年上升，高端己内酰胺的紧俏得到了较大缓解，上游原材料的稳定供应对行业的发展产生了积极的影响。

## 5、低端落后高能耗的产能逐步被淘汰、产业集中度提升

我国尼龙产业生产工艺和生产技术在 21 世纪后尤其是近年来取得了快速发展，行业内新投入生产线设备和技术具有较高水准。相比之下，早期投产设备在产品质量、能耗、工艺控制等具有明显劣势，产品竞争力较低，市场空间逐渐被压缩，面临淘汰风险，这一趋势也引导行业向高端化、差别化方向发展。同时，行业规模经济日益凸显、产业集中度提升。随着尼龙 6 聚合技术进步明显，日产 100~200 吨的聚合装置纷纷出现，生产已开始向规模化、低消耗、高质量发展。目前行业内主要生产企业的产能都达到了 10 万吨/年以上，且国内尼龙 6 切片生产区域性分布明显，主要集中在江浙闽一带，产业集中度不断提高。

我国尼龙 66 的生产始于 60 年代中期。1964 年，上海辽原化工厂建设了我国第一个尼龙 66 盐生产厂，年产能力仅 600 吨。由于生产工艺不成熟和生产规模太小，没多久便停产。1973 年辽阳石油化纤公司引进法国罗纳·普朗克公司的尼龙 66 生产技术，建设了 1 套年产能力 4.6 万吨的生产装置。“八五”期间，我国尼龙 66 盐需求量已达 10 万吨，而生产尼龙 66 盐的企业只有辽阳一

---

家，无法满足市场需求。国家每年要花费大量外汇进口尼龙 66，仅神马集团一家生产锦纶帘子布用尼龙 66 盐每年就需外汇 5000 万美元。根据原化工部确定的发展规划，到 2000 年，我国的己内酰胺和尼龙 66 盐的需求量将达 37 万吨，其中尼龙 66 盐为 16 万吨。1994 年，国家批准中国神马集团尼龙 66 盐工程。该工程引进日本旭化成公司的半苯工艺技术，年产尼龙 66 盐 6.5 万吨（实际年产能力为 6 万吨）。该工程于 1998 年底建成投产，1999 年产量达 4.8775 万吨，2000 年计划生产 6 万吨。神马集团尼龙 66 盐工程的建成投产，使我国的尼龙 66 盐年产能力扩大到 10 万吨，但仍不能满足市场需求。

据调查，1999 年生产纤维用尼龙 66 盐 12.07 万吨，加上聚合物用尼龙 66 盐 3.12 万吨，合计市场需求 15.19 万吨。据海关不完全统计，1999 年 1 月-6 月我国进口尼龙 66 盐 9495.4 吨。尼龙 66 树脂主要用于纤维（工业丝、民用丝、BCF 地毯丝）生产、工程塑料和塑料合金的生产。根据中国工程塑料工业协会的市场调研报告，1999 年尼龙 66 树脂的生产能力 2.33 万吨，产量 1 万吨，市场需求 1.27 万吨。其中，纤维生产需要尼龙 66 树脂 0.7 万吨，工程塑料生产需要 0.565 万吨。

尼龙 66 盐生产工艺非常复杂，它以苯为主要原料，经过一系列的化学反应，最后生成尼龙 66 盐。所以，尼龙 66 的生产是一个技术密集、资金密集、人才密集的行业。神马集团尼龙 66 盐公司的生产装置由 8 套组成，通过 4 种原材料、2313 台机械设备、1965 台电气设备、8174 台仪表设备、368 公里工艺管道、28 项世界 90 年代的最新专利技术，最后生产出尼龙 66 盐和尼龙 66 树脂。项目总投资 268277 万元，吨产能投资达 41273 元。

目前，我国尚没有自主开发的尼龙 66 生产技术，国内仅有的两个生产企业的技术都是引进的。尼龙 66 生产技术、生产规模主要集中在美国、日本、德国几个经济大国手中。鉴于技术、资金因素，我国在“九五”至“十五”期间都没有新的尼龙 66 建设项目。尼龙 66 的生产在我国发展缓慢，在相当长的时间内会保持辽化和神马集团两个生产厂的局面，年产能力仍将维持在 10 万吨。在今后一段时期，尼龙 66 的市场需求则和其产能情况形成了鲜明的对比，呈现出快速发展的良好势头。1998 年，国家公布的产业政策已将尼龙 66 及其制品、工程塑料及塑料合金列入重点发展目录。2000 年 1 月，河南省也将尼龙 66 的生产列为第一批重点支持的工业结构调整成长性产品。随着我国化纤、机械、电子、仪器、仪表等领域的发展，尼龙 66 将被应用到更广阔的领域，尤其是我国工程塑料的迅猛发展，为尼龙 66 的发展提供了很好的空间。根据中国工程塑料工业协会的市场调研报告，我国的工程塑料正以年平均增长率为 25% 的速度迅速增长。其中，尼龙类工程塑料年增长率达 30.2%。另外，从海关统计的进口情况也可以证明尼龙树脂市场的强劲增长。1999 年上半年，塑料树脂进口量依然位居化工产品进口的前几位。其中，位居进口增幅首位的品种就是尼龙树脂，其进口增幅达 65%，进口量为 1.8 万吨。仅进口的尼龙 66 树脂就超过市场预测的 1.27 万吨需求量。这一喜人景象，预示着尼龙 66 树脂将会以较快速度迅猛增长。

## 尼龙-66 的发展史

---

尼龙-66，又称尼龙 66、锦纶 66 短纤维、尼龙 66 树脂、聚酰胺-66、聚己二酰己二胺、锦纶-66，工业简称 PA66，尼龙的的一个种类，具有阻燃性、高强度性、耐磨性、电绝缘性等特点，其塑胶原料为半透明、白色或黑色结晶形聚合物，具有可塑性。

#### 尼龙-66 在我国的发展史

国内尼龙 66 发展现状我国对 PA66 的研制开发始于 20 世纪 50 年代，当时有三四十个单位进行 PA66 的小型试验和中型试验研究，最后实现工业化的只有上海天原化工厂，建成了以苯酚为原料的千吨级 PA66 生产装置。1975 年辽阳石油化纤公司引进法国 Rhone-Poulenc（罗纳-普朗柯）公司技术和装置，其 4.5 万吨/年的 PA66 盐装置于 1982 年建成投产，以后又扩建了 5 万吨/年 PA66 盐，总产量达 10 万吨/年，成为国内最大的 PA66 盐生产厂。1997 年中国神马集团引进日本旭化成公司技术建成 6.5 万吨/年 PA66 盐生产装置，是目前世界流程最全的 PA66 盐生产厂。该项目主要原料为己二腈和苯，己二腈通过加氢催化、精制生成己二胺；苯部分加氢转为环己烯，再经水合催化转化成环己醇，环己醇经硝酸氧化为己二酸，己二胺与己二酸反应生成尼龙 66 盐。其中作为主要原料的己二腈目前只能从国外几家大公司采购，他们因而能通过调节己二腈的供应来控制全球尼龙 66 的生产。1998 年，国家公布的产业政策将尼龙 66 及其制品、工程塑料及塑料合金列入重点发展目录，尼龙 66 的市场呈现出快速发展的良好势头。随着我国化纤、机械、电子、仪器、仪表等领域的发展，尼龙 66 将被应用到更广阔的领域，尤其是我国工程塑料的迅猛发展，为尼龙 66 的发展提供了很好的空间。

## 脲醛树脂中国发展史

材料 2101 代昀昊 2110210302

脲醛树脂主要应用为胶水，在我国众多方面都需要使用无污染，且粘度好，耐水耐热的胶水，脲醛树脂有很多方面促进了中国在各个方面的发展，就比如为了提高人造板的物理性能，其重要的因素之一是发展新型胶粘剂和提高胶粘剂的质量，保证成品板材有良好的性能和低廉的价格。

从目前国内所用的胶粘剂情况来看，室内用胶粘剂主要为脲醛树脂胶。酚醛树脂胶粘剂主要作为室外用胶。

脲醛树脂胶粘剂是尿素与甲醛在酸、碱催化作用下缩聚而成的初期脲醛树脂，在固化剂作用下可形成不溶不熔的末期树脂，具有吸附力强，强度高、固化速度快、颜色浅、与水混溶性好、成本低等特点，因此得到了广泛使用。但缺点是胶层易老化、发脆、龟裂严重、耐水强度低等。因此，长期以来人们始终未中断对其改性的研究。但是，由于考查胶性能指标较多，影响胶性能因素更多，尤其交互影响大，故提高胶的性能是一项复杂的探索性工作。日本等发达国家在这方面的研究比较活跃且改性的工业化产品种类繁多、质量也较好，可用于制高档木器产品如 6 本永大产业公司以酚醛树脂改性的脲醛树脂可用于生产符合日本 I 型板贸求的配水胶合板。据报道价格也较便宜。

脲醛树脂于 1844 年合成成功。1931 年首次在市场销售。此后由于原料充足、价格低廉而被广泛应用于木材加工行业中。现在，脲醛树脂在木材加工、造纸油

---

漆等行业是用显最大的一种胶粘剂约占 70%多。2000 年全世界 U F 胶年用显超过 250 万 t ,国内用量为 40 8 万 t 左右。但是脲醛树脂耐水性差固化后胶层脆性大耐老化性能差、贮存期短、游离甲醛含量高因此限制了其使用范围。多年以来人们采用各种方法对其进行改性用三聚氢胺改性就是其中之一。目前世界发达国家已将三聚氰胺改性脲醛树脂厂泛用于名类人造板生产,并且根据生产板种的性能要求(主要是防水性)灵活地调整三聚氢胺的用显使产品形成系列。日本的各类胶合板、中密度纤维板生产用的都是三聚氰胺改性脲醛树脂胶既解决了防水与防潮要求,又实现了降低游离甲醛释放量的目的。另外法国、德国及北欧名国也已广泛使用这类胶粘剂。我国近年来人造板品种在不断增加如防潮型人造板和准耐水级人造板等,无论用普通脲醛胶,还是用酚醛胶都不能满足产品性能及环保要求,因此发展三聚氰胺改性脲醛胶是很有现实意义的。

国内从七十年代起也开始了对 UF 胶的改性研究,但我国的工业化产品,品种较单一,大部分品种只能满足 I 类板生产用胶要求。

20 世纪 50 年代以前,中国使用的大都是天然胶黏剂。20 世纪 20 年代,上海建立了上海明胶厂,但只生产皮胶;同时,济南、青岛建立了骨粉厂,以后又从骨粉中提取骨胶 1932 年,济南建立了第一个骨胶厂。到 50 年代初,全国共有 7 家工厂生产动物胶,合计生产能力 2500t/a。1948 年,上海扬子木材厂从美国进口脲醛树脂用于胶合板生产。1957 年,林业部森林工业科学研究所与化学工业部北京化工研究院、第一机械工业部庆阳化工厂、长春胶合板厂及哈尔滨香坊木材加工厂等单位协作,开始进行尿素-甲醛胶黏剂的研制,1958 年投入工业化生产,广泛用于木材加工。

以木材制备的人造板(如实木、胶合板、刨花板等)可用于各种形式的运输包装箱等方面,是包装材料的主要来源之,随着木材资源日益冠缺,为减轻我国人造板行业对木质资源的依赖,非木质生物质材料的资源化利用引起了人们的重视。脲醛树脂胶黏剂普遍用于人造板的制备,其具有低成本、固化快、合成工艺简单等优势。

## 水溶性酚醛树脂胶粘剂的诞生与发展

### 一、SF-7001, 7602 的研究及应用开发

一九七九年年末,在党的十一届三中全会精神指导下,随着全国科学大会的春潮涌动,地方院所如何为地方经济服务,提上议事日程,贵州省化工研究所派出了专业技术人员,深入到贵州各地州市和国防科工办企业,了解贵州的化工产品供需市场,进行立项的前期调研,在众多的企业中,尤其突出的是贵阳附近的原机械工业部第三砂轮厂,第六砂轮厂和第七砂轮厂,都提出共同的问题,即砂轮粘合剂的需求矛盾大,不管是固结磨具还是涂附磨具,结合剂都必须从省外购进。产品质量不稳定,供需不及时,而当时三砂、六砂和七砂是贵州省的出口大户,磨料是贵州的地方优势,而产品都难于参与市场竞争。其中除地方偏远,信息闭塞、市场薄弱外,影响产品主要性能的不是配方中主要原材料之一结合剂的选用,而当时我省粘合剂工业几乎是空白,无一例外地从上海,北京等地购入,而磨具用粘合剂本身贮存期短,有些在当时耕种运输条件下,还未到厂就已失效,所以厂家急切呼吁我们进行类似产品的开发,以满足地方和国防工业的需要。



---

1980年8月，当时刚毕业不久的我们几名学高分子化学的大学生（龚明礼、戚新生、刘春萍、忻中贺），根据自己所学专业特点，决定一起成立粘合剂课题组，从事粘合剂的开发研究。贵州地处三线，军工企业多，又是磨料的主要产地之一，首先选择了当时认为最易起步的砂布粘合剂入手，以满足三砂提出的树脂砂布和钢纸磨片的需要，我们当时的想法得到三砂厂领导的大力支持，由梁总多次召集技术科与我们共同协商项目实施，项目组由砂布车间的姚清华主任具体负责，组员有宋燕妮和李文忠，由化工所承担胶粘剂的研究，贵州机械研究所肖工、曾工负责试验及检测设备的设计加工，三砂平跑式砂布机的改造。并于1980年8月18日由三方共同签订了开发合成树脂砂布的技术协议，“关于涂附磨具用（砂布带、研磨盘）合成树脂粘合剂试制题案”正式立项，与三砂商定共同开发砂带、磨片的试制方案，经多次协商后达成一致意见，于12月30日由贵州省化工研究所、第三砂轮厂、贵州机械研究所共同签订了“树脂砂带、磨片技术开发合同”。

上世纪八十年代初期，我国改革开放不久，贵州地处偏僻，连一个试验用的玻璃四口瓶、冷凝管、以及一些专用试剂，都要亲自到成都、上海等地采购，更别说查阅大量的国内外资料，就只有亲自到北京、上海等地的情报研究机构索取。在短短的几个月时间，查阅、收集了美、英、日、德等国家50-70年代关于涂附磨具、固结磨具制造，生产的专利文献资料二百多份，查阅了那个期间我们所能收集到的涂附磨具制造的几乎所有文献资料，为项目的开始打下了坚实的基础。

## 二、SF-7001，SF7602 的开发历程

根据当时我们所查阅的大量资料获悉，我们首先选择用合成甲酚醛树脂作为砂带、磨片粘合剂的基本胶种，并开展实验室的合成工艺研究。

从1981年1月开始，由贵州机械所负责设计一台小型砂带试验机，化工所负责砂带和磨片用胶粘剂的工艺配方研究，三砂承担砂带及磨片的试制总协调。经过三个多月的不断试验，并反复进行了砂带配方的筛选，用化工所自制的聚醋酸乙烯乳液，配合水溶性酚醛树脂对布基进行处理，胶粘剂以新研制的水溶性酚醛树脂为主，加部分改性胶乳填料，终于在4月14日完成了第一批树脂砂带和磨片的样品。4月15日在当年的广交会展台上展出，受到外商好评，并要求意向订货。但由于三砂的设备远不具备大批量生产树脂砂带的能力，但却使工厂里看到了产品的更新方向，三砂领导决定改造原砂布机以适应树脂砂带的生产。

为更好地满足批量生产树脂砂带的胶粘剂用量，化工所于1982年6月建成设计能力为年产100吨的水溶性酚醛树脂的扩大试验装置。为了简单明瞭产品属性，根据其两种胶液化学物质成分和有效物含量70%和76%，取其汉语拼音的第一个字母，将01号和02号两种水溶性酚醛树脂，命名为SF-7001和SF-7602，从此两种试制的水溶性酚醛树脂就以成熟的产品应市了。

## 三、SF-7001，7602 树脂在钢纸磨片上的应用

钢纸磨片是涂附磨具中继砂带后的新秀之一，其使用方便，磨削效率高，在汽车、船舶等机械工业广泛应用，但当时高端磨片基本上靠进口。从1981年11月开始，贵州化工所分别与上海砂轮厂（孙厂长、盛主任和陈师傅），第二砂轮厂附属微粉厂（顾厂长等），天津砂布砂纸厂（技术科刘铨科长、工艺员任润生和磨片车间闫绍孟主任）、广州新塘砂纸厂（简厂长、工艺员吴荣江）协作，将水溶性酚醛树脂胶粘剂替代原有的环氧树脂，生产工艺大大简化，成本

---

降低，并大大降低了工人的劳动强度。在一年多的试制和使用过程中，SF-7001，SF-7602 两种树脂基本上满足了磨片的生产要求，并受到用户好评，产品迅速占领市场。较环氧树脂磨片产品有了质的飞跃，无可燃性溶剂、无毒，减少了生产环境有毒有害物质的排放，有利于维护工人的身心健康和文明生产，绿色环保，生产周期短，生产效率大幅提高，产品耐磨耐高温性远优于环氧和聚硫橡胶等胶粘剂产品。在 1984 年 3 月在贵阳召开的产品鉴定会上二砂、三砂、上砂、天砂和北京东升砂布厂等十七个主要砂布砂纸厂的代表一致认为，用 SF-7001，SF-7602 水溶性酚醛树脂粘结剂生产的钢纸磨片质量稳定，长期存放仍保持良好的磨削性能，防水、防潮、防霉性能良好，与环氧树脂生产的钢纸磨片比较，成本降低，质量显著提高，在相同条件下，磨削时间提高 1-3 倍，磨削比提高 10 倍以上。会议认为，SF-7001，SF-7602 树脂粘结剂作为钢衬磨片的粘结剂是比较理想的，可以推广使用，组织生产。

当然，钢纸磨片和其它涂附磨具一样，是多种有机和无机材料的结合体，磨片的基体是钢纸，钢纸质量的好坏，钢纸与胶和磨料的结合，其强度、收缩率、韧性、附着力等都与磨片的最终质量密不可分。国内钢纸的质量明显满足不了钢纸磨片的技术要求，所以尽管使用水溶性酚醛树脂作结合剂，磨片从总体质量上与国外（西德、美国诺登）的产品还有一定的差距。

树脂砂带的质量和品种，代表一个国家涂附磨具工业发展的水平，二十世纪八十年代初，仅上海砂轮厂生产部分环氧树脂的环形无头砂带，第二砂轮厂生产少量接头砂带。1981 年 11 月份开始，经与上海砂轮厂孙厂长和技术科钱志昆科长及砂带车间盛主任多次交流协商，双方同意协作开发使用 SF-7001，SF-7602 树脂作环形砂带的粘结剂替代环氧树脂。在砂布车间盛主任及技术人员的积极协调配合下，先由化工所提供树脂胶粘剂的配方，然后检测相关指标和实际磨削比较，再根据磨削情况进行分析，不断调试工艺配方，在上砂原环氧树脂砂带环形砂带生产设备上，利用 SF-7001，SF-7602 的生产配方处理布基、涂胶、复胶，直接按酚醛树脂工艺要求试制一批环形砂带，经用户试用，普遍反应较好，使用寿命大大延长，磨削效率也比环氧产品高 30-40%，工作效率大幅提高，深受好评。

1981 年 12 月 29 日，我们去第二砂轮厂向二砂总工（黄秉麟、王俊杰）和二砂七车间负责人（黄国栋、李砚咸）介绍了 SF-7001，SF-7602 在三砂，上砂的应用开发情况，二砂七车间技术组长黄国栋等表示了极大的兴趣，经过双方多次交流，并由我们提供 SF-7001，SF-7602 树脂在二砂七车间技术组进行砂带试制。在七车间技术组李砚咸工程师等技术人员及车间工人师傅的通力配合支持下，分别进行了页状砂布的水溶性树脂配方的复胶试验和接头高耐磨砂带的全树脂试验，1982 年 8 月，二砂七车间用 SF-7001，SF-7602 树脂的配方和工艺试制一批砂带，提供给洛阳单晶硅厂和徐州矿务局液压支架修配厂试用，效果明显提高，功效比原环氧和醇酸树脂的砂带提高 30-50%，洛阳单晶硅厂技术人员当即要求二砂供应此类产品，徐州液压支架修配厂的测试结果也表明该产品在同类产品比较中，处于较好水平。随着试制产品的批量应用结果，二砂决定投入水溶性酚醛树脂砂带的试制工作，并与贵州化工研究所签订了“水溶性酚醛树脂砂带的开发合同”，经过半年多的试用，取得了大量的试验和应用数据，为二砂引进全树脂砂带打下了良好的技术基础。

尽管二砂、上砂等企业后来都先后从国外引进了全套树脂砂布的生产线，但在水溶性酚醛树脂的开发和应用中，贵州化工所作了开拓性的基础工作。鉴

---

于当时的历史条件，基体处理材料单一、布基强度较低，再加上年度合作方式、项目资金引进项目的冲击等，影响了项目的推广使用，树脂在使用中表现出来的附着力、脆性、贮存稳定性、价格、运输距离等诸多因素，也相应制约了 SF-7001，SF-7602 的扩大应用范围。所以当时水溶性酚醛树脂胶粘剂在钢纸磨片上普及较快，而在其它涂附磨具上受到多种因素限制，未能全方位的实现水溶性树脂砂布的应用推广。

1983 年后，又与浙江椒江海门砂布厂（许斌厂长）深度合作，在厂里生产 SF-7601、SF7002 树脂然后试制环形砂带，取得大量的生产和试验数据。戚新生在贵阳办厂生产树脂砂带，后与贵广东顺德小太阳公司等部分厂合作，用 SF-7001，SF-7602 树脂也生产树脂砂带等涂敷磨具产品使 01、02 树脂逐步走向市场。

经过两年多的研制和在涂附磨具上应用开发，两种水溶性酚醛树脂胶粘剂从实验室逐渐进入市场，得到涂附磨具行业的认可。1984 年 3 月由贵州省科委委托化工厅进行了项目鉴定，第二砂轮厂、上海砂轮厂、天津砂布砂纸厂、北京东升砂布厂、杭州砂布厂、三磨所、济南砂布厂等单位的技术人员聚集贵阳，对项目进行了认真、客观科学的鉴定，一致认为“SF-7001，SF-7602 树脂粘结剂”具有粘结力强，耐热性好，用水作溶剂等优点，用于生产涂附磨具，对环境污染少，生产安全，操作工艺简单，填料易选择。会上由北京东升砂布厂杨炳玲厂长代表与会的十三个涂附磨具生产企业写了感谢信，强调了 SF-7001，SF-7602 水溶性树脂在涂附磨具上的开发应用对涂附磨具行业所作的贡献和努力，“树脂的研制为我国涂附磨具的发展，为产品质量的提高创造了一条新路，为我国涂附磨具行业逐步采用树脂粘结剂取代动物胶为主的落后生产工艺，寻求了一条新的途径”。

根据 SF-7001，SF-7602 的试制及在涂附磨具行业的应用推广及详实的试验结果，项目鉴定后，技术成果获 1983 年化工部科技进步三等奖和贵州省 1984 年科技成果三等奖（项目主要获奖成员：龚明礼、戚新生、刘春萍）。

鉴于 SF-7001，SF-7602 在涂附磨具行业的使用状况，1984 年 9 月，在化工部（84）化科技标字第 340 号文及国家标准局国标发[1984]387 号文均提到“一九八五年除少数重大项目外，一般不新增项目”的情况下，考虑到制订水溶性酚醛树脂涂附磨具胶粘剂专业标准，对提高木材加工、纺织、防腐、造纸等行业的产品质量具有重要意义。化工部胶粘剂标准化技术归口单位决定将制订水溶性酚醛树脂涂附磨具胶粘剂的专业标准制定工作，委托贵州省化工研究所承担。

根据化工部（84）化科学 1279 号文件，在由贵州省化工研究所负责起草的《水溶性酚醛树脂涂附磨具胶粘剂》标准的编制中，先后调查和采访国内酚醛树脂的生产、研究、使用单位 70 余个，查阅了国内外有关水溶性酚醛树脂的相关标准文献，通过征求行业的归口单位郑州三磨所及上砂、二砂、天津砂布厂等单位的意见，经多方协商，根据涂附磨具的用胶特点，结合国外相关标准，提出了专业标准讨论稿。于 1985 年下半年发给全国 30 多个水溶性酚醛树脂的生产、使用及研究院所征求修改意见，经多次反复修改，于 1986 年 9 月通过胶粘剂规口单位“上海橡胶制品研究所”组织的标准审订，并于 1987 年正式发行。中华人民共和国专业标准 IBG39004-87 标准名正式定为“涂附磨具用水溶性酚醛树脂胶粘剂”，由化工部 1987 年 12 月批准并实施，从此结束了我国涂附磨具行业

---

无水溶性酚醛树脂专业标准的历史。为涂附磨具行业使用水溶性酚醛树脂胶粘剂打下了良好的开端。

#### 四、SF-04、05 低温快固涂附磨具树脂粘结剂的开发和应用

在 SF-7001, SF-7602 的应用推广过程中, 国内绝大部分页状砂布均采用传统的动物胶作粘结剂, 采用平跑式干燥机, 时间短, 干燥速度快, SF-7001, SF-7602 水溶性酚醛树脂无法满足要求, 在页状砂布上无法实现树脂生产。根据国内涂附磨具行业用胶量大、品种单一、质量低、产品大、生产厂多、效益差的这些特点, 该项目经贵州省科委立项并获批准(贵州省科委黔科技字[1984]第 34 号), 开始了“低温快固化涂附磨具用胶粘剂”的项目开发研究。同 SF-7001, SF-7602 的研究不同, SF04、05 树脂项目小组(龚明礼、吴文英、黄涛、忻忠贺)在立项时就已确定下相应的技术指标, 这些指标主要是根据涂附磨具行业的用胶特点提出来的。指标中不仅包含产品的物理、化学性能, 还含了页状砂布的磨削指标(GZ60), 磨削量不低于 9g 以上, 而国标为 7.8g, 粘结强度(干强度)  $\geq 60\text{kg}/\text{cm}^2$ , 固体含量  $\geq 60\%$ , PH7-10, 水混合性  $\geq 1:3$ , 贮存期  $70^\circ\text{C} \geq 10\text{h}$  以上, (室温  $25^\circ\text{C}$  不低于 6 星期), 而且明确提出, 不超过动物胶砂布生产成本的 30%, 柔韧性优于动物胶产品。从上述指标不难看出, 项目的出发点完全是针对页状砂布的技术和质量, 要想在页状砂布上有所突破, 胶粘剂是关键的一环, 粘得牢, 干得快, 价格低, 也反应了涂附磨具行业普遍的意愿。

从大量的文献资料中我们了解到, 低温快固涂附磨具的开发技术难度比较大。传统的页状砂布生产已几十年了, 工艺简单, 技术成熟, 产量大, 而动物胶又是一种最廉价易取得的天然胶粘剂, 使用方便, 按配方比例加热水溶解配上淀粉就可以了; 而且动物胶的初粘力好、干燥快、生产成本低, 如果要换成树脂胶粘剂的话, 有很多初始性能树脂胶不如动物胶。动物胶的溶解、干燥过程, 是一种简单的物理过程, 而树脂胶粘剂则需要化学交联, 分子之间进行缩合才能实现粘接强度。

通过多种方案的选择, 我们认为要实现低温快固化的粘结过程, 纯粹的酚醛树脂很难实现, 而能快速固化的脲醛树脂固化后, 既脆、也不耐潮湿, 在生产过程中配料时需加入固化剂, 使用周期短、胶不稳定, 生产极为不便。

从多种水溶性树脂的特性分析比较, 我们选择了用酚醛改性氨基树脂的合成工艺路线, 经过 300 多次工艺合成试验, 筛选出比较理想的合成工艺配方及操作条件, 并选择能有效促使其在较低温度下(与酚醛树脂相比), 快速干燥固化的促进剂和增韧剂 8731 水溶性固化剂, 通过自制砂布配方试验, 完全达到半树脂和全树脂砂布的磨削要求。

该项目的技术要点是: 一方面利用苯酚和密胺改性脲醛树脂, 解决了产品的硬度和耐水性, 提高了磨料与基体的粘结强度, 而且产品颜色浅, 适用涂附磨具的产品多样化。

从 1984 年 7 月开始, 先后与第三砂轮厂、第二砂轮厂、武汉砂布厂、天津砂布砂纸厂、浙江海门砂布厂等进行技术合作, 开展低温快固化涂附磨具**胶黏剂**的应用扩大试验, 重点验证 SF04、05 胶液在平跑式砂布生产线上的涂胶工艺和干燥固化状况, 以便对胶的工艺配方进行改进, 通过工业装置验证胶的理化性能、砂布配方及生产工艺的技术参数, 使之尽早应用到实际生产中。在工厂领导和技术人员的大力支持配合下, SF-04、05 胶在页状砂布的扩大试验取得大量第一手可靠数据, 从布基处理到头胶、复胶的配制, 都尽量与动物胶砂

---

布的生产工艺相一致，目的就是不需要更多增加投入，利用现有涂附磨具设备生产树脂、半树脂砂布，满足涂附磨具产品的多元化发展。

1987 年通过与江苏省张家港市砂轮砂布厂（厂长黄永才、张爱清）进行深度合作，利用该厂砂布生产线技术改造，并在厂内建一套配套的水溶性酚醛树脂生产装置，从胶的合成到砂布生产，都在厂里完成，由于项目一开始就到张家港市（江苏省计划单列市）科委资金和政策上的大力扶持，经过近两年时间的共同努力，在原砂布生产线基础上，经过技术改造的水溶性树脂砂布生产线终于建成投产，产品经郑州磨料磨具磨削研究所检验，磨削性能远高于行业标准，1989 年 1 月 15 日通过市科委组织的技术鉴定，由三磨所、二砂、郑州机专等单位组成的专家委员会一致认为：低温快固化水溶性酚醛树脂在页状树脂砂布上的成功应用，为国内同行业首创，技术先进，工艺较为新颖，产品主要技术经济指标达到或超过项目计划指标，产品磨削使用效果高于动物胶产品，提高了劳动生产力，降低了生产成本，产品具有较好的耐热性、耐候性、抗水性和防潮防霉性能，有很大的开发价值和较好的社会效益。

与会的专家和代表还指出，树脂砂布是国内同行业产品发展的方向，该项目的完成具有普遍的推广意义，为产品出口打下良好的基础，希望尽快完善技术及设备配套，建立健全科学的质量管理手段，进一步提高产品质量，开发系列产品，尽早组织大批量生产，满足市场需要争取出口创汇。

## 碳纤维

### 2101 金轶炜

碳纤维(carbon fiber, 简称 CF)，是一种含碳量在 95%以上的高强度、高模量的新型纤维材料。它是由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成，经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料。它既有碳纤维的固有特性，又兼具纺织纤维的柔软可加工性，广泛应用于各个领域。

国内碳纤维产业发展历史大概可以分为三个阶段：

1.我国碳纤维材料研究始于 20 世纪 60 年代中期，与日美等国相差无几。在 20 世纪 70 年代初期，在相关研究实验室已突破连续化工艺——连续预氧化和碳化。1974 年 7 月，中国科学院山西煤炭化学研究所开始设计我国第一条碳纤维生产线，并于 1976 年建成。生产出碳纤维的拉伸强度为 2.8GPa，拉伸模量为 250GPa，断裂伸长率 1.5%。该中试生产线通过国家鉴定和验收后，荣获 1978 年全国科技大会奖。

2.20 世纪 70 年代，日本、美国等国家对碳纤维核心技术形成垄断，我国碳纤维生产技术和装备水平整体落后于国外，在较长的一段时间内发展止步不前，无法满足国家重大装备等高端领域的需求，国产碳纤维质量比国外差。原国防科委主任开始主持碳纤维研发工作，先后组织了二十多名科研和企事业单位，组成原丝、碳化等五个专业组进行相关研究，但是进展速度缓慢。在此之后的 80 年代中期，我国也陆续尝试走引进开发之路，但均以失败告终，差距愈来愈大，而同期国外碳纤维质量得到大幅度提高，并进入大批量生产阶段，而国内在 80 年代、90 年代和 21 世纪初，仍一直在攻坚原丝质量和批量生产技术。

3.进入 2000 年，两院院士师昌绪提出要大力发展碳纤维产业，这引起了政府的重视，至此我国开始采取措施大力支持碳纤维领域的自主创新，在 863、973

---

计划中也将碳纤维作为重点研发项目。2005 年，当时国内的碳纤维行业企业仅有 10 家，合计产能仅占全球产能的 1%;2008 年，以国有企业为代表的企业开始进入碳纤维行业，但大部分企业在核心关键技术上还无任何突破，无论是生产线的运行还是产品质量，都极不稳定;进入 2010 年，国内碳纤维生产能力占世界高性能碳纤维总产量的 0.5%;2010 至 2014 年期间，我国碳纤维产能从 6445 吨增至 15000 吨，产量从 1500 吨增至 3700 吨，发展取得了相当的成绩。

2014 年以来，随着国内碳纤维企业的茁壮成长，我国碳纤维理论产能总体呈现增长的态势。到 2017 年，中国大陆的碳纤维产能为 2.60 万吨，仅次于美国和日本，比重为 18%，成功实现后来居上。但是目前我国从事碳纤维复合材料研制及生产的单位近百家，产能千吨以上的公司仅有 7 家，分别是中复神鹰、江苏恒神、精工集团、光威复材、中安信、兰州蓝星、太钢钢科。但国内碳纤维大部分是小丝束，单条线产能仅有百吨级，规模效应无法发挥，导致国产碳纤维成本甚至高于国外的市场售价，行业普遍处于亏损状态。而且我国碳纤维产能释放明显不足，2017 年我国国内企业碳纤维销量大约是 7400 万吨，销量/产能比为 28.46。另外，碳纤维行业总体技术尚不成熟稳定，产品质量及性价比相对较低。随着我国高端碳纤维技术的不断突破以及生产向规模化和稳定化发展，企业布局逐渐向高附加值的下游应用领域延伸，我国碳纤维行业将逐步实现进口替代，企业盈利能力有望逐步恢复，市场走向良性健康的发展道路。例如，我国已经攻克了国产 T300 级碳纤维、国产 T700 级碳纤维和国产 M40 石墨纤维的工程化和应用问题，解决了以上这三种材料的有无问题;突破了国产 T800 级碳纤维和国产 M40J 石墨纤维的关键制备技术，实现了工程化生产，主体力学性能达到东丽 T800 碳纤维和 M40J 石墨纤维水平;突破了国产 T1000 碳纤维和 M50J、M55J、M60J 石墨纤维实验室制备技术，具备开展下一代纤维研发的基础。

碳纤维复合材料的设计水平不足，配套的材料缺乏，相关的应用标准体系不健全，导致应用领域窄。由于国内大部分碳纤维复合材料企业技术尚不成熟，缺乏相应的研发及工艺支持，目前尚未能形成体系化、系列化的碳纤维产业链发展模式。近年来，国家持续发布相关政策推动碳纤维健康有序发展。从国家的政策可以看出，国家把碳纤维作为新材料进行推广和应用，持续引导国内碳纤维发展。

## 维尼纶在我国的发展史

### 1901 曾塘楠

维纶是聚乙烯醇缩醛纤维的商品名称，也叫维尼纶。其性能接近棉花，有“合成棉花”之称，是现有合成纤维中吸湿性最大的品种。维纶在 30 年代由德国制成，但不耐热水，主要用于外科手术缝线。1939 年研究成功热处理和缩醛化方法，才使其成为耐热水性良好的纤维。生产维纶的原料易得，制造成本低廉，纤维强度良好，除用于衣料外，还有多种工业用途。但因其生产工业流程较长，纤维综合性能不如涤纶、锦纶和腈纶，年产量较小，居合成纤维品种的第 5 位。

维尼纶引进中国要从 1963 年开始说起，在与日本没有官方关系的情况下，在党和国家领导人的亲切关怀下，中国技术进口公司（中国技术进出口集团有限公司前身，简称通用技术中技公司）通过艰辛努力，最终成功从日本进口全套维尼纶生产设备。

1962 年 11 月 9 日，日本产业通商大臣高碓达之助率领由日本政治家、大企业组成的访华团，与中日友协会长廖承志签署了关于发展中日两国民间贸易的

---

《中日长期综合贸易备忘录》。这份民间贸易协定，为从日本进口全套维尼纶生产设备奠定了基础，也开辟了中日贸易新局面。

1965 年 5 月 2 日，周恩来总理接见为通用技术中技公司引进的北京维尼纶项目提供现场服务的日本专家。周总理亲自审定的成套技术引进合同范本。第二年，日本池田内阁批准向中国出口第一套设备——30 万吨的维尼纶生产设备。

1963 年，北京开始筹建维尼纶厂。

1963 年 6 月 29 日，通用技术中技公司会同国家工业部门与日方在北京签订了引进日本维尼纶成套设备的合同，总金额为 73.58 亿日元。设备引进后，安装在北京维尼纶厂，主要用于生产长丝和短丝两种产品，其中长丝主要用来制作鱼网、降落伞，短丝主要为民用，相当于二十万亩棉田的产量。

北京维尼纶厂是中国维尼纶工业的摇篮，曾经为解决人民群众的穿衣问题作出重要贡献，为北京市贡献了几十亿的利税，接待了来自上海、重庆、江西等地一批又一批新建维尼纶厂的参观实习人员。这一切都始于 1963 年由通用技术中技公司从日本引进的新中国第一套维尼纶成套设备。我国从西方发达国家引进先进技术的先河也从此开启。之后的 4 年多时间里，我国与英国、法国、意大利等国签订了约 3 亿美元的技术设备引进合同，极大地提高了我国的工业生产能力。

## 乙丙橡胶

2102 符笑严

我国乙丙橡胶的研究开发始于 20 世纪 60 年代。1997 年吉林石油化工引进日本三井化学溶液聚合法技术，建成 1 套 2.0 万 t/a 的乙丙橡胶生产装置。该装置是目前我国唯一的一套乙丙橡胶生产装置。随着技术的不断进步和生产装置的稳定生产，我国乙丙橡胶的产量稳步增加。2001 年产量为 1.50 万 t,2007 年达到 2.01 万 t。2008 年由于受到世界经济危机的影响，产量下降到 1.85 万 t,同比下降 7.96%。2009 年产量为 1.80 万吨，同比下降 2.70%。

由于国内乙丙橡胶来源不足，进口价格昂贵，严重制约了我国乙丙橡胶的应用与开发。九十年代中期，吉化公司有机合成厂建设了为吉化 300kt/a 乙烯配套项目 20kt/a 的乙丙橡胶生产装置。该装置系统引进日本三井石油化学公司的溶液聚合法生产技术于 1997 年 7 月正式投产。可生产 4 个牌号的二元乙丙橡胶、4 个牌号的充油三元乙丙橡胶和 15 个牌号的非充油三元乙丙橡胶。该装置建成投产，在一定程度上缓解了国内乙丙橡胶供应紧张的局面，满足了国内下游产品的需求，部分替代了国外一些牌号的产品。

乙丙橡胶（EPR）是继 Ziegler—Natta 催化剂的发明、聚乙烯和聚丙烯的出现后问世的一种以乙烯、丙烯为基本单体的共聚橡胶，分为二元乙丙橡胶（EPM）和三元乙丙橡胶（EPDM）两大类。前者是乙烯和丙烯的共聚物；后者是乙烯、丙烯和少量非共轭二烯烃的共聚物。EPR 具有许多其它通用合成橡胶所不具备的优异性能，加之单体价廉易得，用途广泛，是 80 年代以来国外七大合成橡胶品种中发展最快的一种，其产量、生产能力和消费量在发达国家中均居第三位，仅次于丁苯橡胶、顺丁橡胶。

19 世纪 50 年代纳塔与意大利的 Montecatini 公司以乙烯、丙烯为原料，采用齐格勒—纳塔型催化体系（即有机金属化合物和过渡金属卤化物）进行配位共聚合，首先成功地合成了具有优良抗臭氧和耐热等特性的一种完全饱和的二元乙



---

丙橡胶。1961 年美国 Exxon 公司建成世界第一座乙丙橡胶溶液聚合工业生产装置。1968 年 ENB 开始作为第三单体用于工业生产，1971 年美国 and 意大利共同开发了悬浮法乙丙橡胶合成技术并实现工业化。1996 年底，美国 UCC(联合碳化物)公司在美国得克萨斯州的 Seadrift 兴建一套 91 kt/a 的气相法乙丙橡胶大型工业装置，并于 1998 年 11 月建成投产，标志着乙丙橡胶生产技术取得了突破性进展。另外，美国 DuPont 公司于 1997 年建成 91kt/a 溶液聚合茂金属乙丙橡胶装置；同年日本 Mitsui 公司建成 30kt/a 溶液聚合茂金属乙丙橡胶装置，茂金属催化剂成功合成乙丙橡胶，标志着乙丙橡胶进入一个崭新的发展阶段。除上述国家外，目前还有德国、加拿大、法国、俄罗斯、韩国和中国等国家可生产乙丙橡胶。

中国乙丙橡胶产业保持平稳发展，乙丙橡胶产能及产量均有提升。2019 年中国乙丙橡胶产能同比增长 6.8%，产量同比增长 5.9%，近两年，中国乙丙橡胶没有新增产能，装置开工率大幅回升，2021 年，中国乙丙橡胶产业全年开工率为 68.5%，同比增长 17 个百分点。2021 年中国乙丙橡胶生产企业共有 5 家，与 2020 年一致。主要生产企业包括中国石油吉林石化分公司、上海中石化三井弹性体有限公司、阿朗新科高性能弹性体（常州）有限公司、宁波爱思开合成橡胶有限公司、陕西延长石油延安能源化工有限责任公司。

中国是世界乙丙橡胶的消费大国，也是乙丙橡胶的净进口国。2021 年中国乙丙橡胶（39019010、39023010）进口数量 313.38 万吨，较 2020 年减少 33.08 万吨；出口数量 16.08 万吨，较 2020 年增加 7.22 万吨。

## 聚砜发展史

材料 2101 徐梓傲

聚砜材料介绍：聚砜主要由 4,4'-二氯二苯酚、联苯二酚、双酚 S 聚合而出，按照合成单体的不同有普通双酚 A 型聚砜（PSU）、聚芳砜（PASF）以及聚醚砜（PES）三种，另有聚亚苯基砜树脂（PPSU）等其他分支，目前已商品化且较为成熟的聚砜树脂有三类：双酚 A 型聚砜、聚亚苯基砜和聚醚砜。聚砜其主链中含有苯环，且—SO<sub>2</sub>—基团的硫原子处于最高的氧化状态，因而抗氧化性能、机械性能和热稳定性较好，醚键的存在又提供了一定韧性。此外，聚砜还具有无毒、可自熄、耐腐蚀等优点，在航天航空、汽车、餐具、医疗设备等多领域均有所应用。

聚砜最早于 1965 年由美国的 Union Carbide 公司研制成功，同年建成年产 4500t 规模的生产装置，商品名称 Udel。1986 年，美国 Union Carbide 公司把生产和销售聚砜的所有权卖给了美国的 Amoco 公司。Amoco 公司现已成为生产聚砜树脂的最大厂家。1995 年世界聚砜的消费量为 14kt，2000 年可达 30kt。



**物理机械性能：**聚砒树脂透明而微带琥珀色。聚砒在高温下仍能在很大程度上保持其在室温下所具有的机械性能和硬度，这是一般工程塑料所不及的。如聚砒的拉伸弹性模量在  $100^{\circ}\text{C}$  时为  $2.46\text{GPa}$ ，而在  $190^{\circ}\text{C}$  时仍能保持  $1.4\text{GPa}$  这样高的数值。它的拉伸强度在  $150^{\circ}\text{C}$  下也能保持很高的数值，而聚甲醛、尼龙 66 等在相同温度下已失去使用价值。

**热性能：**聚砒能在  $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$  内长期使用，它的玻璃化温度为  $190^{\circ}\text{C}$ ，在  $1.82\text{MPa}$  负荷下的热变形温度为  $175^{\circ}\text{C}$ ，是耐热性优良的非结晶性工程塑料。聚砒的低温性能优异，在  $-100^{\circ}\text{C}$  仍能保持韧性。这是许多其它工程塑料无法比拟的。聚砒在高温下的耐热老化性极好，聚砒树脂具有优良的热稳定性和耐氧化性。

**电性能：**聚砒在宽广的温度和频率范围内具有优良的电性能，即使在水中或  $190^{\circ}\text{C}$  高温下，仍能保持良好的介电性能，这一点与其它工程塑料相比，显示了较大的优越性，如聚碳酸酯的介电性能只能保持到  $135\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，聚苯醚也仅保持到  $182^{\circ}\text{C}$ 。

**耐化学药品性：**聚砒化学稳定性较好，除氧化性酸如浓硫酸、浓硝酸等)和某些极性有机溶剂如卤代烃、酮类、芳香烃等)外，对其它试剂都表现出较高的稳定性。聚砒不发生水解，但在高温及载荷作用下，水能促进其应力开裂。

聚砒的分子结构可看成是三种不同基团连接着亚苯基撑)的线型聚合物。其中，醚基和亚异丙基使聚合物具有一定的柔韧性 and 熔融加工性，二苯撑砒基使聚合物具有优良的耐热性和耐氧化性，而难以活动的苯基和砒基使聚合物主链有一定的刚性，所以聚砒材料有较高的强度和刚性。



国内外的聚砒材料发展概况：上世纪 60 年代，联合碳化物公司完成了聚砒的开发并实现了工业化生产，1965 年产能达 4500 吨/年。从全球市场来看，目前聚砒树脂的主要产能集中在德国巴斯夫、比利时苏威、日本住友、印度加尔迈化学、俄罗斯谢符钦克工厂等。其中苏威和巴斯夫的产能最高，分别达到了 3.3 万吨和 2.5 万吨，占据了国内聚砒市场八成以上的市场份额。2019 年全球产量达到 6.2 万吨，主要集中在北美。2019 年国内聚砒市场需求量达到 6473 吨，增速在 7% 左右，预计 2022 年将超过 8000 吨，产量仅为 1600 吨，严重依赖进口，特别是中高端产品国产化需求旺盛。相关数据统计，聚砒材料在电子电气、汽车及航空领域、食品以及医药领域的份额总计超过 70%。汽车航空、食品用具行业稳定需求，因聚砒良好的生物相容性在医疗器械应用方面备受欢迎，医疗器械的应用份额在未来有上涨趋势。

国内发展：国内上海市合成树脂研究所、天津合成材料研究所自 1967 年起分别进行了聚砒的研制工作，获得成功。上海曙光化工厂、上海天山塑料厂、天津合成材料厂、大连第一塑料厂、广州东风化工厂等单位进行了生产。但规模较小，均为百吨级。

国内聚砒技术领域正在突破，高端产品有望加速进口替代。长久以来，聚砒材料由于较高的技术壁垒，一直被国外企业所垄断。国内聚砒技术领域正在突破，高端产品有望加速进口替代。国内以优巨新材为代表的部分企业经过持续的研究逐步实现聚砒材料的量产，打破国外垄断。长春吉大特塑工程研究有限公司，拥有 500 吨聚醚砒和 500 吨聚亚苯基砒树脂生产及改性料的生产能力，还有山东津兰特种聚合物有限公司、天津砒津科技有限公司。此外，国内上市公司纷纷宣布布局聚砒材料，金发科技千吨级 PPSU/PES 中试产业化装置已完成设备安装；沃特股份已掌握了血液膜用的聚砒树脂材料合成技术，在重庆计划新建 10,000 吨聚砒类特种塑料产能，沃特股份近期表示聚砒项目设备已完成调试。

## 产品展示

”

PRODUCT DISPLAY



国内聚砒发展历程：1966 年，国内天津材料研究所率先开始对聚砒的开发工作，紧接着上海市合成树脂研究所和天山塑料厂共同合作，研究砒类树脂的应用，在 1969 年建成了 100 吨/年的生产装置，并成功运转投入生产。1973 年，大连聚砒塑料有限公司利用上海市合成树脂研究所的技术经验，建成了可以工业化规模生产的装置，以“舵牌”作为商品名。目前舵牌聚砒年生产能力为 200 吨。1980 年，上海曙光化工厂接替了天山塑料厂的生产 and 销售聚砒，生产能力达到 200 吨，1982 年可达到 220 吨。2004 年由于政策原因、专业人员退休以及化工厂搬迁等不利因素，该厂停止生产聚砒。2002 年，上海曙鹏特种工程塑料有限公司建成聚砒生产线，生产能力可达到 200 吨，该厂运转至 2007 年。2014 年，优巨新材一期建成年产 1000 吨的聚砒系列产品生产线。2016 年 10 月份二期建成年产 5000 吨的聚砒系列产品生产线。2015 年，威海帕斯砒新材料有限公司组装完成一条年产量 300 吨聚砒的生产线，该年年底共生产 30 吨聚砒并全部售完。2017 年，威高血液净化制品有限公司与德国 FilaTech 等公司正式签约并启动了以聚砒膜纳米膜孔纺丝技术与聚砒膜血液透析器自动化组装技术为支撑的聚砒膜透析器三期生产线项目。2017 年山东浩然特塑开始生产可用于食品级奶瓶领域的 PPSU。2019 年 7 月，重庆沃特智成新材料科技有限公司准备筹备特种工程塑料聚酰胺 10000 吨/年、特种工程塑料聚砒 10000 吨/年项目。2020 年 5 月，山东浩然特塑股份有限公司年产 3000 吨聚砒系列树脂研发及产业化项目正式开工建设。2016 年 10 月份二期建成年产 5000 吨的聚砒系列产品生产线。

聚砒膜高端应用领域，生物医药和燃料电池需求旺盛。聚砒类分离膜由于毒性低、化学稳定性好、与血液相容性好等性能，被应用于血浆分离、血液透析、

---

蛋白质吸收等。截至 2020 年 6 月 30 日，全国血液净化领域有效注册产品共计 384 件，其中国产产品 274 项，进口产品 110 项。作为下游领域，血液净化发展非常良好，创新后备力量充足，可以充分拉动聚砜膜的应用。

聚砜类膜的机械性能、溶胀度、吸水率以及离子交换量可以满足燃料电池的要求。季铵盐的碱性膜（亚芳基醚砜，QPAES），对燃料电池内甲醇交换与利用有正面的积极作用，用 QPAES 膜可以提高甲醇渗透量，对甲醇选择性高于商业膜 Nafion117。该膜进行改性后，可用作燃料电池的离子交换膜。此外还有污水处理，聚砜纳滤膜对染料废水的处理性能表现优异，可以通过改变蒸发温度与蒸发时间进一步调节膜的孔径与孔隙率。

#### 聚砜的主要应用

机械工业：用于制造钟表壳体及零件、复印机及照相机等零件，用作食品机械的热水阀、冷冻系统器具、传动零部件等。聚砜塑料加入聚乙烯或石墨等耐磨填料后可用来作高温负荷的轴承，以及活塞环、轴承保持架、热水测量仪表、温水泵泵体、叶轮等。

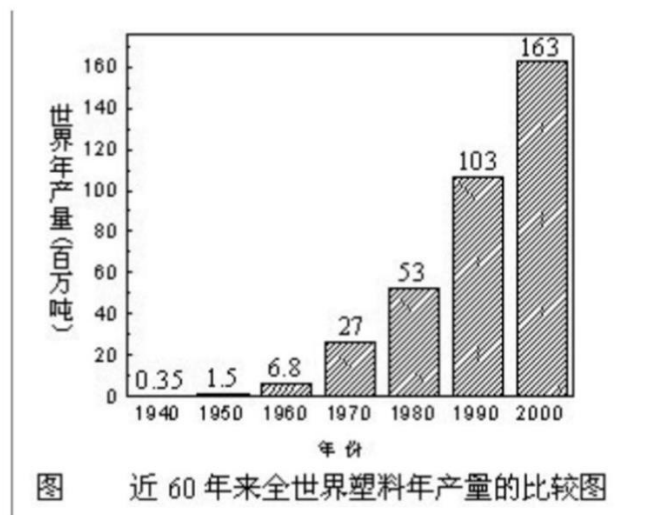
电子电器：可用于制造电视机、音响及计算机的积分线路板，还可制作电子电器设备的外壳、电镀槽、示波器的套管及线圈架、电容器薄膜和电线、电缆的包覆层、各种小型精密电子元件。聚芳砜可做 C 级绝缘材料使用，作成各种耐高温的线圈架、开关、连接器等。聚醚砜也可作线圈线管、线圈框架、微型电容器等。玻纤增强的聚醚砜可作可控硅绝缘体、微型电位差计外壳和集成电路插座等。

交通运输：用于制造汽车上的仪表盘、分速器盖、护板、滚珠轴承保持架、发动机齿轮、止推环等；飞机上的热空气导管和框窗等。

医疗器械：因为其透明性和耐热水、蒸汽、乙醇性及卫生性特点，可用于制作防毒面具、接触眼睛片的消毒器、内视镜零件、人工心脏瓣膜、人工假牙等；聚醚砜可制成人工呼吸器、血压检查管、牙科用反射镜支架、注射器等。聚砜和聚醚砜还可制成超过滤膜和反渗透膜等。

近年来合成材料的发展：2000 年世界上合成材料的年总产量已达到 2 亿吨（其中塑料 1.63 亿吨、合成橡胶 0.11 亿吨、合成纤维 0.28 亿吨）。塑料的增长速度最快如图。因为塑料有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度大、性能好等特点，可以代替部分金属、木材、皮革等传统材料，塑料现在的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量。合成橡胶的产量也已超过了天然橡胶。而合成纤维的年产量在上世纪 80 年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维的 2 倍。





近年来的发展与展望：我国高分子工业的发展也极为迅猛，目前，我国三大合成材料年产量在世界上的排名为：合成纤维第一位，塑料第二位，合成橡胶第四位。纵横观览了高分子科学发展历程。特种工程塑料的生产使用量虽不及通用塑料，但其很多性能远胜于通用塑料，有着不可替代性。未来，随着人类在尖端领域的不断探索和发展，特种工程塑料的重要性将日趋增加。作为特种塑料的重要品种之一，聚砜树脂制成的薄膜、纤维、复合材料等，已在众多高端领域得到广泛应用，国产化需求加速。21 世纪子工业是材料科在必行。新材料的菜角将提高人类的生活质量，满足各项工业和新技术需求。高分子化学工业在新世纪室将致力于创新嵩分子聚合反应和方法，并发出多种的功能材料和智能材料。我们相信：高分子科学有一个壮丽辉煌过去，更会有一个多彩繁荣的未来。

## 粘胶纤维发展史

2101 董泽宇

粘胶纤维(Viscose fibre)，简称粘纤，又名黏胶丝，是人造纤维的主要品种，同时也是中国产量第二大的化纤品种。其主要原料是化学浆粕，包括棉浆粕和木浆粕两种，通过化学反应将天然纤维素分离出来再生而成，国内所用原料主要是棉浆粕。粘胶纤维吸湿性好，易于染色，不易起静电，有较好的可纺性能，被广泛应用于各类纺织、服装等领域。

### 一、粘胶纤维分类及发展历程

粘胶纤维分为粘胶长丝和粘胶短纤，是以天然高分子纤维素为原料，经过一系列物理化学反应过程形成的一种再生纤维素纤维，根据其结构以及性能的不同，可以分为普通粘胶纤维、高湿模量粘胶纤维、强力粘胶纤维和改性粘胶纤维等。

我国粘胶纤维历经多年的发展，实现了从无到有、从粘胶纤维大国到强国的变迁与发展，经历了从起源、发展到衰退然后再发展的阶段，实现了从跟跑、并跑到领跑，中国化纤工业的建立始于粘胶纤维，标志事件为丹东化学纤维厂修复开工。

### 二、粘胶纤维产量现状

粘胶纤维自 1905 年实现工业化生产至今已有 116 年的历史，目前，我国粘胶纤维产业正处于结构调整和转型升级阶段，产业结构逐步趋向于规模化、集团化,2019 年我国粘胶纤维产量突破 400 万吨达到 412.4 万吨,2020 年为 395.47 万吨。

三、粘胶纤维主要企业

目前我国粘胶行业生产较为集中，比如新乡化纤、吉林化纤等都已经接近国际水平，这为粘胶行业发展提供了强有力的基础条件，同时，在原料上也突显出了一定优势，主要是棉浆粕、木浆粕等天然物质，而我国本身棉短绒资源就较为富足，这可以在很大程度上降低企业生产成本，而其它化纤品种原料来自石化下游产品。目前，我国含有粘胶纤维业务的上市公司大多是国有企业。

2020 年粘胶纤维收入领先的分别是三友化工 68.44 亿元和吉林化纤 23.94 亿元，南京化纤 2020 年粘胶纤维收入在 6 家上市公司中最低为 2.73 亿元，主要由于受疫情影响，2020 年江苏金羚粘胶短纤产品毛利已为负数，为减少亏损，从 2 月份开始仅维持单线运行。

标志事件

