五、塑料工业发展的历史

从第一个塑料产品赛璐珞诞生算起,塑料工业迄今已有 130 年的历史。 其发展历史可分为三个阶段。

(一)天然高分子加工阶段

这个时期以天然高分子,主要是纤维素的改性和加工为特征。1869年美国人J·W·海厄特发现在硝酸纤维素中加入樟脑和少量酒精可制成一种可塑性物质,热压下可成型为塑料制品,命名为赛璐珞。1872年在美国纽瓦克建厂生产。当时除用作象牙代用品外,还加工成马车和汽车的风挡和电影胶片等,从此开创了塑料工业,相应地也发展了模压成型技术。

1903 年德国人 A·艾兴格林发明了不易燃烧的醋酸纤维素和注射成型方法。1905 年德国拜耳股份公司进行工业生产。在此期间,一些化学家在实验室里合成了多种聚合物,如线型酚醛树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯等,为后来塑料工业的发展奠定了基础。1904 年世界塑料产量仅有 10kt,还没有形成独立的工业部门。

(二)合成树脂阶段

这个时期是以合成树脂为基础原料生产塑料为特征。1909 年美国人L·H·贝克兰在用苯酚和甲醛来合成树脂方面,做出了突破性的进展,取得第一个热固性树脂——酚醛树脂的专利权。在酚醛树脂中,加入填料后,热压制成模压制品、层压板、涂料和胶粘剂等。这是第一个完全合成的塑料。1910 年在柏林吕格斯工厂建立通用酚醛树脂公司进行生产。在 40 年代以前,酚醛塑料是最主要的塑料品种,约占塑料产量的 2/3。主要用于电器、仪表、机械和汽车工业。

1920 年以后塑料工业获得了迅速发展。其主要原因首先是德国化学家 H 施陶丁格提出高分子链是由结构相同的重复单元以共价键连接而成的理论 和不熔不溶性热固性树脂的交联网状结构理论,1929 年美国化学家 W·H·卡罗泽斯提出了缩聚理论,均为高分子化学和塑料工业的发展奠定了基础。同时,由于当时化学工业总的发展十分迅速,为塑料工业提供了多种聚合单体和其他原料。当时化学工业最发达的德国迫切希望摆脱大量依赖天然产品的局面,以满足多方面的需求。这些因素有力地推动了合成树脂制备技术和加工工业的发展。

第一个无色的树脂是脲醛树脂。1928 年,由英国氰氨公司投入工业生产。1911 年,英国 F·E·马修斯制成了聚苯乙烯,但存在工艺复杂、树脂老化等问题。1930 年,德国法本公司解决了上述问题,在路德维希港用本体聚合法进行工业生产。在对聚苯乙烯改性的研究和生产过程中,已逐渐形成以苯乙烯为基础,与其他单体共聚的苯乙烯系树脂,扩展了它的应用范围。

1931 年,美国罗姆-哈斯公司以本体法生产聚甲基丙烯酸甲酯,制造出有机玻璃。

1926 年,美国 W·L·西蒙把尚未找到用途的聚氯乙烯粉料在加热下溶于高沸点溶剂中,在冷却后,意外地得到柔软、易于加工、且富于弹性的增塑

聚氯乙烯。这一偶然发现打开了聚氯乙烯得以工业生产的大门。1931 年德国 法本公司在比特费尔德用乳液法生产聚氯乙烯。1941 年,美国又开发了悬浮 法生产聚氯乙烯的技术。从此,聚氯乙烯一直是重要的塑料品种,它又是主 要的耗氯产品之一,在一定程度上影响着氯碱工业的生产。

1939 年,美国氰氨公司开始生产三聚氰胺-甲醛树脂的模塑粉、层压制品和涂料。

1933 年英国卜内门化学工业公司在进行乙烯与苯甲醛高压下反应的试验时,发现聚合釜壁上有蜡质固体存在,从而发明了聚乙烯。1939 年该公司用高压气相本体法生产低密度聚乙烯。1953 年联邦德国 K·齐格勒用烷基铝和四氯化钛作催化剂,使乙烯在低压下制成为高密度聚乙烯,1955 年联邦德国赫司特公司首先工业化。不久,意大利人 G·纳塔发明了聚丙烯,1957 年意大利蒙特卡蒂尼公司首先工业生产。从 40 年代中期以来,还有聚酯、有机硅树脂、氟树脂、环氧树脂、聚氨酯等陆续投入了工业生产。

塑料的世界总产量从 1904 年的 10kt, 猛增至 1944 年的 600kt, 1956 年达到 3.4Mt。随着聚乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等通用塑料的发展,原料也从煤转向了以石油为主,这不仅保证了高分子化工原料的充分供应,也促进了石油化工的发展,使原料得以多层次利用,创造了更高的经济价值。

(三)大发展阶段

在这一时期通用塑料的产量迅速增大,聚烯烃塑料在 70 年代又有聚 1-丁烯和聚 4-甲基-1-戊烯投入生产。形成了世界上产量最大的聚烯烃塑料系列。同时出现了多品种高性能的工程塑料。1958—1973 年的 16 年中,塑料工业处于飞速发展时期,1970 年产量为 30Mt。除产量迅速猛增外,其特点是:由单一的大品种通过共聚或共混改性,发展成系列品种。如聚氯乙烯除生产多种牌号外,还发展了氯化聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、共混或接枝共聚改性的抗冲击聚氯乙烯等。 开发了一系列高性能的工程塑料新品种。如聚甲醛、聚碳酸酯、ABS 树脂、聚苯醚、聚酰亚胺等。 广泛采用增强、复合与共混等新技术,赋予塑料以更优异的综合性能,扩大了应用范围。

1973年后的 10年间,能源危机影响了塑料工业的发展速度。70年代末,各主要塑料品种的世界年总产量分别为:聚烯烃 19Mt,聚氯乙烯超过 100kt,聚苯乙烯接近 80kt,塑料总产量为 63.6Mt。1982年开始复苏。1983年起塑料工业超过历史最高水平,产量达 72Mt。目前,以塑料为主体的合成材料的世界体积产量早已超过全部金属的产量。如今塑料已广泛用于农业生产和人民生活之中。世界塑料的人均年消费量 1970年为 8kg,1980年 13.4kg,1995年达到 22.5kg,工业发达国家多超过 50kg。

(四)中国塑料工业的发展

1921 年上海胜德赛珍厂(现胜德塑料厂)开始生产赛璐珞制品,以后又陆续建立了健华、永和、国光和中兴等厂,1926 年上海胜德赛珍厂开始生产酚醛树脂及模塑粉(电木粉)。1949 年中国塑料产量约 400t 左右。中华人民共和国成立后,酚醛塑料等热固性塑料有所发展,1958 年自行研究设计的

第一套聚氯乙烯年产 3kt 的生产装置在锦西化工厂建成投产,这是中国塑料工业进入一个新时期的标志。1960 年,上海建成年产 500t 聚苯乙烯的生产装置;1965 年,上海高桥化工厂以千吨级规模生产高密度聚乙烯; 1970 年,年产 3.5kt 高压法聚乙烯装置和年产 5kt 聚丙烯装置开始在兰州化学工业公司投入生产。1965 年塑料总产量为 97kt。1970 年增至 176kt。70 年代以后,北京燕山石油化工公司、辽阳石油化纤公司和上海石油化工总厂等几个大型石油化工企业的合成树脂生产装置相继投产。1982 年合成树脂的年产量突破百万吨。