

工业评述

2012 ~ 2013 年世界塑料工业进展

中蓝晨光化工研究设计院有限公司 《塑料工业》编辑部

摘要: 收集了 2012 年 7 月~2013 年 6 月世界塑料工业的相关资料,介绍了 2012~2013 年世界塑料工业的发展情况,提供了世界塑料产量、消费量及全球各类树脂的需求量及产能情况。按通用热塑性树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂),工程塑料(尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚酯、聚苯醚),特种工程塑料(液晶聚合物、聚醚醚酮),通用热固性树脂(酚醛、聚氨酯、不饱和聚酯树脂、环氧树脂)不同品种的顺序,对树脂的产量、消费量、供需状况及合成工艺、产品应用开发、树脂品种的延伸及应用的进一步扩展等技术作了详细介绍。

关键词: HDPE; LDPE; LLDPE; PP; PVC; PS; ABS; PA; PC; POM; PET; PBT; PPO; LCP; 聚醚醚酮; 酚醛树脂; PU; 不饱和聚酯; 环氧树脂

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2014.03.001

中图分类号: TQ32

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2014)03-0001-41

The Progress of the World's Plastics Industry in 2012-2013

The China Plastics Industry Editorial Office, Chengrand Reaserch Institute of Chemical Industry Co., Ltd

Abstract: Based on the collection of the information of the world's plastics industry in July 2012 to June 2012, introduced the development of the 2012 to 2013 World Plastics Industry and provided plastic production output of the world, as well as the consumption and global demand for various types of resin and capacity situation. In the order of thermoplastic resin (polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, ABS resin), engineering plastics (nylon, polycarbonate, polyoxymethylene, thermoplastic polyester, polyphenylene ether), special engineering plastics (polyphenylene sulfide, liquid crystal polymer, polyether ether ketone), general thermoset resins (phenolic, polyurethane, unsaturated polyester resin, epoxy resin), the description of the output, sale volume, supply and demand of the resin, the synthetic technology, the development of product, and the extension and application of the variety of resin is made in detail.

Keywords: HDPE; LDPE; LLDPE; PP; PVC; PS; ABS; PA; PC; POM; PET; PBT; PPO; LCP; PEEK; Phenolic Resin; PU; Unsaturated Polyester; Epoxy Resin

1 概述

2011 年全球塑料产量为 2.8 亿 t, 增长率为 6%, 超过 2007 年的最大生产量 2.6 亿 t。2009~2011 年世界各地的塑料生产及构成比见表 1。亚洲地区塑料产量仍是第一, 其中中国的塑料产量为 0.64 亿 t, 较 2010 年增长了 3%。欧洲、北美自由贸易区分居第二、第三, 分别占 24% 和 20%。

中国、韩国和中国台湾 2012 年主要树脂的生产和进出口情况见表 2。中国 2012 年树脂生产量 5 213 万 t, 增长 8.7%。总进口量 2 370 万 t, 增长 2.9%, PE、PP 进口量增加。总出

口量 535 万 t, 除 PE、PP 出口量较 2011 年有所减少外, 其他树脂的增长还是较多, 总的增长 10.0%。从消费情况来看, 2012 年全年消费量 7 048 万 t, 增长 6.5%。

韩国 2012 年上半年原材料生产量 652 万 t, 增长 1.3%、出口 342 万 t, 减少 1.8%、进口 19 万 t (减少 21.1%)、国内消费量 329 万 t, 增长 3%。出口依赖度 52%。中国台湾 1~4 月原材料生产量 206 万 t, 较 2011 年减少 7.2%, 出口 129 万 t, 减少 9.3%, 进口 19 万 t, 增长 10.1%, 国内消费量 96 万 t, 减少 1.2%, 出口依赖度 63%。

中国 2012 年制品产量及构成比见表 3。从表 3 可以看出,

本文概述、通用热塑性树脂由《塑料工业》编辑部刘朝艳撰写; 工程塑料、特种工程塑料由《塑料工业》编辑部宁军撰写; 酚醛树脂由全国酚醛树脂信息分站朱永茂、殷荣忠、杨小云、潘晓天、刘勇撰写; 不饱和聚酯由天津市合成材料工业研究所邹林、刘小峯、陈红撰写; 环氧树脂部分由天津市合成材料工业研究所董金伟、李丽娟撰写; 聚氨酯由江苏省化工研究所有限公司《聚氨酯工业》编辑部李颖华、张骥红撰写。

作者简介: 刘朝艳, 女, 1975 年出生, 责任编辑, 高级工程师, 主要从事《塑料工业》编辑工作。李颖华, 女, 1969 年生, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事聚氨酯的研究及其信息编辑整理工作。

制品总产量 5 782 万 t, 增长 5.6%^[1]。

表 1 2009~2011 年世界及各国塑料产量 (数量单位: 亿 t; 构成比和增长率单位: %)

Tab 1 World production quantity of plastic materials from 2009 to 2011

	2009 年		2010 年		2011 年		增长率
	数量	构成比	数量	构成比	数量	构成比	
世界总产量	2.30	100	2.65	100	2.80	100	6
亚洲 (含日本)	0.85	37	1.15	44	1.23	44	7
日本	0.11	5	0.12	5	0.11	4	-8
中国	0.36	15	0.62	24	0.64	23	3
其他亚洲国家	0.38	17	0.41	15	0.48	17	17
欧洲	0.62	27	0.65	25	0.67	24	4
EU25 国+挪威+瑞士	0.55	24	0.57	22	0.59	21	3
其中德国	0.17	8	0.19	7	0.20	7	6
其他欧洲国家	0.07	3	0.08	3	0.08	3	6
北美自由贸易区 (NAFTA)	0.53	23	0.54	21	0.56	20	3
拉丁美洲	0.09	4	0.13	5	0.14	5	6
非洲·中东	0.18	8	0.17	7	0.20	7	14

表 2 2012 年中国、韩国和中国台湾主要树脂的生产和进出口情况

Tab 2 The production, import and export of mail resin materials in 2012 in China, South Korea and China Taiwan

国名 (地区)	树脂	生产		进口量		出口量		消费量	
		数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率
		/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%
中国 (1~12 月)	PE	-	-	8 781	7.2	546	-4.4	-	-
	PP	-	-	5 267	6.7	199	-13.1	-	-
	PVC	13 178	1.7	1 274	-8.3	495	2.5	13 957	0.7
	其他	38 955	-	8 378	-1.7	4 111	14.8	43 222	-
	合计	52 133	8.7	23 700	2.9	5 351	10.0	70 482	6.5
韩国 (1~6 月)	PE	2 051	4.3	39	-41.7	910	-4.9	1 180	9.7
	PP	1 870	1.4	12	-11.4	1 092	4.4	789	-2.6
	PVC	696	-4.4	51	2.1	359	17.7	388	-17.9
	PS	530	-3.6	10	-6.3	313	-7.3	227	1.8
	ABS	730	-1.9	3	31.0	557	-12.1	176	55.8
	其他	641	6.4	73	-23.3	188	-7.3	526	6.3
	合计	6 517	1.3	189	-21.1	3 419	-1.8	3 286	3.0
中国 台湾 (1~4 月)	PE	162	-15.7	115	7.8	100	-18.0	177	0.1
	PP	361	-9.3	43	41.8	110	-28.2	294	6.9
	PVC	502	-2.5	4	0.8	263	-0.8	244	-4.2
	PS	277	-10.6	3	-31.6	235	-11.7	45	-6.6
	ABS	396	-12.0	4	-25.3	356	-12.7	44	-7.2
	其他	364	1.6	16	-6.5	226	8.6	154	-8.0
	合计	2 061	-7.2	185	10.1	1 289	-9.3	957	-1.2

表 3 2012 年中国塑料制品产量

Tab 3 The yield of plastic products in China in 2012

制品名	产量 /kt	增长率 /%	构成比 /%
薄膜	9 703	15.0	16.8
(其中农用薄膜)	1 627	10.8	-
发泡制品	1 721	21.9	3.0
人造革/合成革	3 143	30.8	5.4
日用品	4 618	0.7	8.0
其他	38 634	11.2	66.8
合计	57 819	5.6	100.0

表 4 2009~2012 年日本塑料生产、消费及进出口情况

Tab 4 The production, consumption, import and export of plastics of Japan in 2009~2012

年限	生产		进口量		出口量		消费	
	数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率
	/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%
2009	10 915	-16.3	1 591	-17.9	4 222	6.4	8 283	-24.8
2010	12 242	12.9	1 997	25.5	4 444	5.3	9 795	19.2
2011	11 212	-8.1	2 272	13.7	3 906	-12.1	9 578	-2.2
2012	10 540	-6.0	2 474	8.9	3 422	-12.4	9 591	-0.0

表 5 2009~2012 年日本塑料制品生产、消费及进出口情况

Tab 5 The production, consumption, import and export of plastic products of Japan in 2009~2012

年限	生产		进口量		出口量		消费	
	数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率	数量	增长率
	/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%	/kt	/%
2009	9 956	-12.2	1 531	-4.3	722	-13.5	10 765	-11.0
2010	10 918	8.7	1 703	11.2	937	29.8	11 683	7.6
2011	10 839	-0.7	1 853	8.9	869	-7.3	11 824	1.2
2012	11 166	-1.2	1 882	1.5	801	-7.8	12 247	3.6

2009~2012 年日本塑料原材料及制品产量、进出口、消费量见表 4 和表 5。原材料总产量 10 540 kt, 较 2011 年减少 6.0%, 制品生产小幅减少 1.2%。2012 年原材料出口 342 万 t, 较 2011 年减少 12.4%; 进口 247 万 t, 增长率 8.9%; 制品出口 80 万 t, 减少 7.8%; 进口 188 万 t, 增长率 1.5%。总的统计下来, 原材料消费量与 2011 年基本相同, 制品消费量 1 225 万 t, 增长率 3.6%^[2]。

表 6 列出了 2012 年日本塑料进出口前 25 名国家(地区)的情况^[3]。

表 6 2012 年日本塑料的进出口情况

Tab 6 The import and export of plastic materials of Japan in 2012

国别(地区)	出口		国别(地区)	进口	
	数量 /t	增长率 /%		数量 /t	增长率 /%
中国	1 367 416	-13.6	泰国	510 729	21.5
中国香港	284 651	-12.7	中国台湾	445 256	19.0
中国台湾	222 848	-9.4	韩国	436 586	7.2
泰国	209 437	-6.5	中国	322 359	19.8

续表

国别(地区)	出口		国别(地区)	进口	
	数量 /t	增长率 /%		数量 /t	增长率 /%
美国	185 579	-1.7	美国	241 653	-8.1
韩国	171 590	-6.6	沙特	101 909	2.2
印度尼西亚	133 739	-5.1	新加坡	89 311	-4.2
印度	90 034	22.5	马来西亚	62 144	2.9
越南	89 461	-24.6	印度尼西亚	60 213	-13.4
马来西亚	72 837	-11.1	德国	55 341	0.4
新加坡	52 064	-12.1	法国	19 434	-9.6
比利时	51 826	-16.5	西班牙	14 341	-8.7
菲律宾	49 102	-4.1	英国	13 809	-10.6
沙特	44 247	-14.9	荷兰	13 648	-1.8
荷兰	38 174	-18.2	比利时	12 899	-29.1
德国	33 263	-16.4	墨西哥	11 031	2.8
土耳其	30 309	-20.5	巴西	10 693	185.4
巴西	28 897	-22.8	加拿大	8 228	-59.4
波兰	27 060	168.4	阿根廷	7 948	28.7
阿联酋	22 919	-22.6	越南	6 668	9.0
澳大利亚	22 101	-10.6	意大利	5 484	1.1
意大利	21 137	-36.1	卡塔尔	5 482	87.5
墨西哥	14 991	-7.5	瑞士	3 571	-2.2
以色列	14 490	-21.6	印度	2 668	52.0
西班牙	14 388	-38.3	澳大利亚	2 262	413.7
其他	129 411	-34.5	其他	10 239	-28.0
合计	3 421 969	-12.4	合计	2 473 904	8.9

表 7 1990~2016 年期间全球塑料需求

Tab 7 Worldwide demands for plastics in the period 1990 to 2016

塑料类型	1990 年	2010 年	2016 年 ¹⁾	2010~2016 年	
	/万 t	/万 t	/万 t	增长率 ¹⁾	/%
LDPE、LLDPE	1 880	3 920	4 920	3.9	
HDPE	1 190	3 490	4 540	4.5	
PP	1 290	5 090	6 830	5.0	
PVC	1 770	3 510	4 420	3.9	
PS	720	1 080	1 370	4.0	
EPS	170	520	700	5.1	
ABS、ASA、SAN	280	730	910	3.7	
PA	100	260	350	5.1	
PC	50	340	460	5.2	
PET	170	1 550	2 080	5.0	
PU	460	1 190	1 510	4.0	
其他热塑性塑料	280	830	1 090	4.6	
合计	8 360	~ 22 500	~ 29 200	4.4	

注: 1) 估计值。

建筑、电气与电子工程或运输系统用塑料制品必须满足工业上各领域的消防要求。我们看到, 市场对塑料和阻燃的需求将继续增长, 依据 2012 年 3 月 28 日发表在行业刊物欧洲塑料上的“Plastics-Facts and Figures”, 全球塑料的需求由 1990 年的 8 360 万 t 上升至 2010 年的 2.25 亿 t, 预计 2016 年估计值将达到 2.92 亿 t, 相当于年增长 4.4%^[4]。

2 通用热塑性树脂

2.1 聚乙烯 (PE)

据 Ceresana Research 公司最新发布的报告称, 高密度聚

乙烯 (HDPE) 的多用途性将推动全球市场销售额到 2019 年达到将近 700 亿美元。亚太地区的需求尤为强劲, 年均增速将达到 4.4%。东欧、中东和南美也将呈现双位数的增长, 但北美和西欧的增速将较为缓慢。Ceresana 公司说, 地区需求的变化还将对全球市场格局产生影响。在未来八年里, 亚太地区将新增超过 800 万 t 的新产能, 而中东将新增 700 万 t 新产能。在 2011 年, HDPE 最主要的应用是吹塑瓶和其他中空件, 占全球市场销量的 28%。位居第二的应用是薄膜和注塑产品。薄膜生产在亚太占据主导, 而注塑和吹塑在北美和西欧更常见。但今后, 受到中国和其他新兴市场的建筑领域需求的推动, HDPE 管道领域将显现出最强劲的增长^[5]。

Sabir HDPE 旨在缩减客户的能源成本 沙特基础工业公司推出了一系列用于压力管道的 Vestolen A Rely HDPE 品级, 该系列品级可帮助加工商实现可观的能耗节约和环保的管道铺设。目前两品级都可用, 且都适于生产符合 PE 100 工业标准要求压力管。Vestolen A Rely 5924R 表现出优异的低熔垂性能, 适于生产大口径、低标准尺寸比率 (SDR) 的压力管道。Vestolen A Rely 5922R 在应用于压力管道时表现出优异的耐慢速裂纹增长的性能, 因此可用于先进的非开挖管道施工技术包括导向孔和水平导向钻进施工。这两个牌号只限于黑色, 公司正着手开发两种着色品级^[6]。

北欧化工推出灌溉用新型定制 PE 北欧化工和奥地利公司与 Abu Dhabi 国家石油共同组建的合资公司博禄都推出了 PE 制品滴灌技术应用家族的新成员 Borstar Aquility。Borstar Aquility 新品包含了一单组分着色品 HE3408 和一未着色的单一聚合物 ME3407, 它可与色母混合, 旨在消除对多种牌号融合的需求。去掉混合步骤的好处是: 使得质量变化最小化, 降低对原材料的处理, 简化了库存管理。高熔体强度允许加工者实现高线速和薄壁的加工, 并且它易于焊接, 使其适合在嵌入式滴头插入技术中使用。北欧化工应用市场经理 Hugo Hammar 说 “管道生产商得益于生产的易加工和效率, 以及所提供的灌溉解决方案, 最终从根本上对全球粮食和水资源危机做出积极的贡献”^[6]。

使用“绿色”HDPE 开发出生物复合材料 RheTech 公司采用由巴西 Braskem 公司 (美国办事处在宾夕法尼亚州费城) 提供的甘蔗基 HDPE, 已开发出一 RheVision 生物复合材料新品级, 这是 RheTech 公司的第一个绿色生物复合材料, 它采用了生物基纤维和生物基聚合物相结合。第一款产品采用的是木质纤维, 但 RheTech 计划继续采用其他天然纤维开发新产品, 其他纤维包括稻壳、龙舌兰、亚麻和椰子壳^[7]。

高产量吹膜级 HDPE 树脂 比利时 Total Refining&Chemicals 公司推一种新型 HDPE, 牌号为 HD 6221, 主要应用于奶液包装瓶领域。新品级密度为 0.962 g/cm³, 与作为长期保存新鲜牛奶瓶用的标准 HDPE 相比, 其黏度较低, 熔体质量流动速率为 2.1 g/10min。据说新品 HD 6221 在中空成型机上展现出优异的加工性能。该材料具有高硬度和极佳的冲击性能, 适用于制备壁非常薄的瓶子, 该新品材料还具有优良的感官特性、热稳定性、外观质量以及各制品产品质

量一致性^[8]。

滚塑级生物聚合物 总部位于英国的材料商 Matrix 聚合物公司推出可再生资源制造的可滚塑通用新品级。Renew XBK25 是一种生物基聚乙烯 (PE)，可应用于废物箱、工业容器和汽车。公司表示，滚塑操作者对该材料作出肯定，发现它易于加工，且具有良好的流动特性^[9]。

沙特基础工业公司 (Sabic) 计划生产集装箱市场吹塑成型用双峰 HDPE 的生产，公司将在其德国的 Gelsenkirchen 工厂生产最大 5 L 的容器。同样的像用于杰里罐、桶和大型容器的品级也将在公司的工厂之一的 Saudi Arabia 工厂生产，产品计划于 2013 年的第 3 季度上市。

Sabic 双峰 HDPE 品级业务经理 Mario Scholle 说 “有些加工商关注未来供应的来自欧洲的双峰 HDPE 牌号，所以对我们来讲，我们认为这是向市场提供 Sabic 的产品组合包括双峰 HDPE 吹塑品级合适的时机。我们已经有一系列单峰 HDPE 品级，现在决定利用推出我们的工艺技术和催化剂所生产的双峰 HDPE 品级，期望其能在市场中脱颖而出”。

最初，Gelsenkirchen 工厂提供两个品级，密度 0.958 g/cm³，熔体质量流动速率 (MFR) 分别为 22 和 28 g/10min (21.6 kg)。双峰 HDPE (在其摩尔质量分布中显示出两个峰) 具有优异的环境应力开裂性和离模膨胀低。在某些情况下，新的品级也可以为客户提供生产上的优势，如时间周期更短或减重^[10]。

Total 公司推出新型高强度极薄膜创新技术 Total 公司推出了新型茂金属聚乙烯 (mPE) 薄膜材料 Lumicene Supertough 32ST05，与市场上的现有薄膜相比，加工厂家利用该材料加工的薄膜厚度减小 25%，而强度提高 25%。新型 Lumicene Super tough 32ST05 在减小多层结构薄膜厚度方面取得的技术突破，为工业包装、个人护理/卫生和食品行业提供了易加工、高性能和轻量的解决方案。

新型 Lumicene Supertough 32ST05 在减小多层结构薄膜厚度方面取得了技术突破，取得巨大技术突破的 mPE 具有独特的高强度和高韧性综合性能，即使在低温下也不例外。这些技术特征突破了低厚度薄膜的传统限制和缺点，加工厂家可以使用更少的材料制造高强度的薄膜，同时还能受益于 LDPE 的易加工性能。因而可以生产超薄、高耐久性的轻量多层薄膜，而且在挤出和加工生产线上具有优异的加工性能。几种多层薄膜产品已证明了该牌号的巨大潜力，包括压缩包装，低温冷藏和复合薄膜，以及高要求的收缩膜^[11]。

2.2 聚丙烯 (PP)

全球 PP 市场 2019 年将达到 1 550 亿美元据 Ceresana Research 公司说，受到强劲增长的新兴市场的推动，到 2019 年全球市场的聚丙烯 (PP) 将达到 1 550 亿美元 (1 270 亿欧元)。亚太地区国家的聚丙烯消费量已经占世界聚丙烯总需求量的一半多，其次是西欧和北美市场。Ceresana 公司的分析预测，亚太国家将增加他们在全球聚丙烯市场上的份额，主要是由于工业化国家的需求已经饱和。全球聚丙烯产能到 2019 年将增长超过 2 350 万 t，这些新增产能中的 57% 将建在

亚太地区。目前，弹性和硬包装生产商仍将是聚丙烯的主要消费者，总需求超过 50%。利用聚丙烯制造的纤维以及消费商品各自占有约 12% 的份额，电气和电子产品以及建设和运输部门占 6%。在未来的八年最大需求的增加为运输行业——5.8%^[12]。

更快速成型 PP 沙特基础工业公司已开发了两新型高透明 Qrystal PP 无规共聚物，其流动性适用于快速注塑成型。SABIC PP QR674K 的熔体质量流动速率 (MFR) 40 g/10min，由于其改进的感官性能被开发用于更敏感食品接触应用，典型的应用目标是瓶盖、家居用品、厨具和食品/非食品的容器中。SABIC PP QR678K，其高 MFR 为 80 g/10min，更适用于生产形状复杂的零部件和/或狭长的流动路径。公司表示，客户的试验显示，MFR 较高流量超过标准无规 PP 标准水平 15% 左右，在较低的加工温度下运行，时间周期缩短 15%，有降低生产成本的可能性^[13]。

聚丙烯 (PP) 比 PET 和 PS 更适合用于透明性热成型饮料杯，因为它的耐热性使其能承受热饮。但是，均聚 PP 的柔韧性差，这可能导致其生产过程中产生不理想的细节、成型不完整和开裂。均聚 PP 的低抗冲击性也会导致其在运输过程中破损及在低温下发脆。尽管价格更高的无规共聚 PP 的低温冲击性能也不是很好，但是它能提供良好的清晰度和柔性。

美孚化工 (ExxonMobil) 联合浙江宏华机械塑胶有限公司共同开发出 PP/丙烯-乙炔热塑性弹性体 (Vistamaxx) 共混物，该材料能很好地平衡冲击性能、清晰度和硬度，在干混物中加入 5% ~ 10% Vistamaxx 3020 就能减少产品在生产和运输过程中产生的破损。还可以在 PP 中加入少量 Vistamaxx 6102，这样也能获得优良的冲击性能，同时保持材料的清晰度和低成本。Vistamaxx 系列产品容易与均聚 PP 和无规共聚 PP 共混，这为追求柔性产品的用户提供了更多选择。

增强柔性的 PP/Vistamaxx 共混物能提供更高的拉伸比，同时流动痕迹更少、制品质量更好、废品率更低。另外，这种共混物的收缩率更低，使得模型更为精确。弹性体所具有的低熔融温度和高流动性允许降低加工温度，节约能耗和提高伸长率。ExxonMobil 公司还称 Vistamaxx 还能减少或消除应力发白，降低密封起始温度，以及显著提高 PP 的冲击强度——即使在低温条件下。更高的冲击强度也将提供减小产品厚度的可能性。对于那些要求加强防滑的用途，弹性体还能增加材料的摩擦因数。另外，Vistamaxx 满足美国和欧洲食品接触材料法规^[14]。

铃木汽车公司宣布已开发出一种比传统 PP 轻 10% 的聚丙烯材料，用来生产汽车保险杠组件，而且具有很好的上色性能。这款名为铃木 Super Polypropylene 的产品为硬质材料，具有高抗冲击性，而且由于不含滑石粉填料，适用于种类多样的着色剂。该产品具备苯乙烯类热塑性弹性体的性能特点，并添加到 PP 树脂中。

铃木将这种新型聚合物应用在日本发售的铃木 Escudo 越野车的保险杠中，Escudo 车型的亮银色金属漆面效果就利用了新 PP 材质制成的保险杠组件本身的明亮色彩。这种漆面

无需喷涂,即使有刮痕也不太明显。而且不必喷涂还减少了挥发性有机化合物的排放。铃木称,这种新型 PP 既满足了汽车减重的要求,还减少了使用涂料产生的有害排放^[15]。

ExxonMobil 公司在其标签用 Label-Lyte 薄膜系列基础上推出新品。Label-Lyte 40LL539 拉伸聚丙烯薄膜是一种透明、双侧涂层薄膜,可为具有光泽度的“无标签”外观效果的轻质标签提供轻量化的机会。公司表示,该薄膜设计用于需要非常出色的油墨粘着性和耐久性压敏标签(PSL)的应用。应用领域包括饮料、保健及美容产品、药品、一般消费品、家居用品及宠物食品。表面涂覆打印薄膜适用于紫外线柔印、凸印、丝印和胶印系统。该薄膜也适合溶剂、水基柔印和溶剂型凹印,以及冷热烫金印刷技术。

Label-Lyte 50ML580 是一种新型的表面可印刷的镀金属拉伸聚丙烯(OPP)膜,可提高金属黏结性并增强保护。ExxonMobil 公司说,其具有优异的印刷性,适合各种油墨系统:UV 柔印、凸印、丝印和胶印系统,以及水基柔印或溶剂型凹印系统。

Label-Lyte 65LT500 热转印(TTR)薄膜为亚光白膜,设计用于要求严格的压敏标签和 tags(PSL)的应用。这些包括耐用消费品、汽车、家用日化产品和清洁剂、药品、零售排架号(条形码)、水暖以及其它工业应用。

ExxonMobil 公司说,与广泛使用的 75 μm 以上材料相比,Label-Lyte 65LT500 薄膜可显著提高收量,改进质量并具有稳定的印刷表面外观^[16]。

Sunware 选择美利肯透明剂总部位于荷兰的食品储藏公司 Sunware 通过添加 Milliken 公司的 Millad NX8000 透明剂,实现更大的透明度增加其 PP 食品盒的应用范围。为了提供给消费者一系列不含双酚 A 的储物盒, Sunware 选择透明 PP 优先于其他高透明塑料。Sunware 技术总监 Jacobs 说“我们很高兴引进高透明度 PP,正好与我们自身的发展规划一致,因无其他无规 PP 是如此的透明。”^[17]

PP 共聚物首次在薄壁食品包装上使用 来自奥地利的北欧化工(Borealis)推出一种新型无规共聚聚丙烯(PP),该 PP 具有良好的流动性,可应用在高速、透明薄壁食品包装上。常规注塑级模塑料 Bra Plast AB 具有高流动性(熔体质量流动速率为 70 g/10min)。据称牌号为 BorPure RJ766MO 的新型无规共聚 PP 的特性是与 Bra Plast 性能相似,可应用在透明、薄壁包装方面,同时,这种材料也具有优异的感官性能。基于专有的北欧化工成核技术和 Borstar 聚合技术, BorPure RJ766MO 具有优异的力学性能平衡性,在不同温度条件下,具有良好的落锤冲击性能、顶部承载能力以及可叠起堆放^[18]。

Styron 公司参与了一项为期两年的开发项目,旨在推出一种热塑材质的掀背门,用在新款雷诺 Clio 车型中。这种舱门采用 Styron 公司开发的 3 种 PP 复合材料注塑而成。

掀背门的内皮采用一种滑石填充的 PP 复合材料注塑而成。与内皮相连的结构件是用 Styron 公司开发的一种长玻纤填充的 PP 树脂基料(LGF-PP)制成的。这种基料和一种 PP

共聚物树脂在成型机上进行混合。其外皮材质是一种 PP 抗冲共聚物混合材料,采用专门配方,含有 70% 的滑石母粒和颜料。Styron 公司称,这种名为 Inspire At-Press 的方法能够得到定制化的机械性能,满足特定应用的要求。

Styron 汽车公司的总经理 Marjolein Groeneweg 说“汽车业多年来一直在寻找可取代钢材用于提升门[掀背门]的新型材料。减重、造型随意和功能整合是主要的目标。”Styron 公司为雷诺在工程阶段提供支持,通过过程模拟来开发热塑性材质的掀背门,该公司希望能够把铰链和闭合装置都隐藏起来。这家公司还解决了与外部条件相关的问题,比如潮湿环境或极端温度导致车门变形。

Styron 公司称,LGF-PP 被用来帮助改善掀背门结构件的抗冲性、扩展性和耐受性。采用一种玻璃含量较高的材料将能提高结构件的刚度和韧性。该公司说,选择一种能够理想的玻纤长度分布的材料成分和生产工艺,是确保满足 Clio 掀背门特定性能要求的关键。此外,Styron 公司还帮助雷诺选择适合的塑化螺杆来保持所要求的纤维长度和优化注塑设计^[19]。

亚光 OPP 薄膜可实现减重并具有出色的外观 办公地在美国休斯顿的埃克森美孚化工推出一个可热封拉伸聚丙烯(OPP)膜,一面经过亚光处理、另一面经过电晕处理,可实现包装减重。Bicor 18 MAT-S 薄膜可用作复合膜的外膜,具有热封性,其亚光层可与多层共挤拉伸聚丙烯(OPP)热封膜搭接热封。与鳍式热封包装相比,可使成品包装减重达 5%。这种薄膜具有类似纸张的亚光表面,使设计者能够灵活地设计出具有传统柔软纸观感的包装,表面具有出色的加工性能,可进行多色印刷,呈现出精美的包装图案,从而提升货架吸引力和包装差异性。这种薄膜还具有出色的油墨附着性,优异的胶粘/挤出复合强度,是一种用于热封复合的极佳亚光表面薄膜^[20]。

PP 品级增加透明度和节省能耗 在德国 Friedrichshafen 的 Fakuma 2012 年展会上,中国海天集团德国总部的一个部门海天 Europe,展示了其食品包装容器的生产运行,采用了全新的 PP 树脂和 Tatren RM8582 透明剂。这种新材料是由 Slovian 的厂商 Slovnaft 石化与美利肯合作,针对食品包装和家庭存储用途设计开发的纯净、高透明度 PP。厂商声称由于加入美利肯的 Millad NX8000 透明剂,新品级有着“像玻璃一样”的透明度和优越的有机性能,因来自陶氏一新品不含邻苯二甲酸酯,确保该品级完全达到要求。美利肯声称透明创新可降低注塑成型过程中的熔融温度为 170 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$ ^[21]。

奥地利 Gabriel-Chemie 为特定应用领域已开发了新的无卤阻燃材料 Maxithen PP7A9850FR,其推出填补了 PP 市场这一空白。公司表示“平常只有无卤化合物才能满足厚壁 PP 应用上 UL94 V-0 的高阻燃需求。对许多领域使用这个火焰保护分类,因此,高阻燃性不是必需的。”新无卤品级添加量约 8% 可以满足欧洲重要的阻燃标准如 UL94 V-2 或 DIN 4102 B1 要求。典型的应用由 PP 制成管道或座位。该公司还开发 Maxithen HP7AA1460FR 无卤阻燃色母粒用于薄壁 PE 的应用。

根据壁厚和阻燃性的需求添加量在 6% ~ 12% 范围之间。这些新品在 Fakuma 2012 展会上展出, Gabriel-Chemie 还展示了其他新品, 包括木塑复合材料润滑剂色母粒 Maxithen PP791300/12GL。该产品可以实现更高的生产速度, 还可以降低加工压力^[22]。

包装、家庭用品和杯具用新型透明 PP Phillips 66 公司推出了注射成型、吹塑成型和热成型通用的 6 种新型透明聚丙烯 (PP)。新增的 Copylene 新品中添加了 Milliken 化学公司的 Millad NX 8000 透明剂或 Hyperform HPN-600ei 成核剂。这些添加剂为 PP 新品级提供改进的美观性、更低的加工温度 (意味着更低的能耗)、更短的成型周期, 也提高了成型件间的一致性。这些有助于 Phillips 66 公司开拓透明 PP 新的应用, 如医药瓶、薄壁制品、一次性饮料杯等^[23]。

旭化成推出新型长玻纤增强聚丙烯 (PP) 位于美国的旭化成塑料公司最近宣布推出一种新的长玻纤增强聚丙烯 (PP) 复合材料, 据称此材料与传统的长玻纤增强 PP 相比, 提高了冲击强度, 同时节省了成本 20%。公司宣称商品名为 Thermylene I (10% ~ 60% 玻纤) 的材料其主要的汽车用途包括前端组件、仪表盘支架、蓄电池底盘、行李架、制动器和离合器组件等, 流动性和熔接线强度也得到改良。这些优点均得益于长玻纤复合材料独特的专业制造方法^[24]。

大众汽车发动机采用 PP 进气歧管 玻纤增强聚丙烯 (PP) 特有的热稳定性的提高, 促其成为大众汽车发动机进气歧管用聚酰胺 (PA) 材料的替代品: 两款大众汽车发动机分别是巴西和欧洲的三缸汽油发动机以及在中国生产的 1.6 L 4 缸发动机。据大众报告, PP 进气歧管由德国 Röchling 汽车注射成型, 与 PA 材料相比, 具有质量减轻 15% 和成本降低的优势。同时, PP 的低密度也导致声发射较尼龙歧管低。据 Röchling 产品经理 Barbolini 讲, 与尼龙比较, 节约成本 15%, 从而实现较低的熔点和密度, 需要更少的加工步骤。由于 PP 不需要干燥, 模具和熔融温度较低, 生产的能源消耗低。尽管加工温度较低, Röchling 生产的 PP 歧管已达到与尼龙相同的连续操作温度 120 °C。然而, 为预防随着时间的推移 PP 的降解这需要特有的热稳定性。Röchling 目前在中国、欧洲和巴西生产 PP 进气歧管。在这些地区其中之一, 公司使用比利时北欧化工几年前开发的化学耦合 PP/玻纤复合材料, 专门用于生产进气歧管和其他暴露于高温及负荷部件。Xmod GB306SAF 满足所有大众汽车的条件, 如长期耐高温和耐化学性、耐振动、耐疲劳性, 以及循环温度 -40 ~ 120 °C 之间, 峰值温度为 140 °C, PP 歧管仅稍改变几何结构就可实现与尼龙相同的刚性。据 Barbolini 讲, 在其他地区 Röchling 已与一无名 PP 供应商合作共同开发新材料。他补充说, 耦合玻纤到 PP 基体有着重要的技术诀窍^[25]。

SABIC 推出新型无规聚丙烯 沙特基础工业公司 (SABIC) 近日宣布推出无规共聚聚丙烯产品 PP651H。据了解, 该聚丙烯新产品具有较高的摩尔质量, 可为有较高压力要求的管道提供良好的热稳定性和抗抽提性能, 尤其适用于运输高温热水的管道。在长期耐腐蚀方面, PP651H 也具有相

当的优势^[26]。

德国 Albis 塑料公司开发出一系列新的 PP 复合材料——Altech NXT PP, 据公司介绍其力学性能接近于聚酰胺 (PA) 和长玻纤 (LGF) 增强复合材料的性能。公司称该 PP 复合材料的主要优势是密度低、易于加工和成本效率高。Albis 高端产品业务经理 Müller 说 “与相似的塑料材料相比减重高达 20%, 为设计轻量级汽车工业开辟了极为有趣的选择”。公司表示, Altech NXT PP 的性能测试可达到与 PP-LGF 和 PA6-GF 产品几乎相同的结果, 与 PP-LGF 相比, 新复合材料具有优异的与温度有关的弹性模量。也有一个相对高的热变形温度值 154 °C。经过 1 000 h/150 °C 热老化测试后 PP 材料力学性能无显著变化。工艺测试显示, 在较短的周期内可达到 Altech NXT PP 性能^[27]。

2.3 聚氯乙烯 (PVC)

据美国市场研究机构 Freedonia 集团发布的最新报告, 2013 ~ 2017 年, 全球塑料管材需求将以 8.5% 的年均增长率稳步上升。2007 ~ 2012 年期间, 全球塑料管材需求仅增长 2.4%。美国建筑市场的复苏将促进其对塑料管材的需求, 未来 4 年内, 年均增长率有望达到 9.8%。2007 ~ 2012 年, 美国对塑料管材的需求下降了 7.1%。与此类似的是, 西欧在过去六年对塑料管材的需求也有所下降, 但至 2017 年, 其需求将增加 5%。亚洲需求将增加 9.7%, 相比 2007 ~ 2012 年期间的 11% 微幅下降。另一方面, 塑料管材在一定程度上代替了铜、混凝土、钢铁等在管材中的应用, 这也将进一步促进需求上涨。PVC 是制造管材最常用的树脂, 2012 年所占需求比例超过 55%。但是, 根据 Freedonia 集团发布的报告, 未来 HDPE 将占据 PVC 在诸多建筑应用中的部分市场份额。因价格高昂, 玻璃纤维以前在管材中的应用十分有限。但其性能优势明显, 未来在水力方面的应用会越来越广泛^[28]。

根据德国某调研公司的研究报告显示, 至 2019 年, 全球塑料管材市场价值将达 800 亿美元。在 2011 年, 以 PVC 为原料的塑料管道在总产量中所占比例超过 55%。其次是 PE, 尤其是 HDPE, 在剩余 45% 中占 28%。专家称, 尽管传统材料仍受大众欢迎, 但 ABS、PB、PA 等材料在未来管材生产中所占的比例将越来越大。亚太地区已赶超北美和西欧, 成为全球塑料管材需求量最大的地区 (超过全球需求的 50%)。据 Ceresana 预测, 2019 年, 亚太地区塑料管材需求量将进一步上涨, 有望超过全球需求量的 60%^[29]。

电线电缆用 Biovinyl 复合材料 Teknor Apex 公司开发近 50 种新型 PVC 复合材料, 这些新型复合材料中还有新型生物基、非邻苯二甲酸酯增塑剂及其他增强配方材料, 满足电线电缆用户对环保的要求。Teknor Apex 公司表示, 这些复合材料将首次于 2013 年第一季度上市, 商品名为 Biovinyl。在电源线、电器用线、电缆和数据线用的复合材料中添加了生物基增塑剂后, 与标准 PVC 相比, 具有更好的热稳定性和色彩保持性。Teknor Apex 公司首次生产的添加新型增塑剂的电线电缆复合材料, 达到新的 RoHS 指令和 REACH 法规的要求。其他的改进包括不含溴和锑, 同时具有标准 PVC 相同或更优

的阻燃或抑烟性能,以及挥发性有机化合物减少。这些新型复合材料由于采用了新配方,燃烧时酸气排放量减少约 50%^[30]。

用于电动车充电器电缆的 PVC 弹性体 Teknor Apex 公司推出的两个新的 Flexalloy PVC 弹性体,据称具有低成本,可以替代其他弹性体如 TPU 而应用于电动汽车充电电缆绝缘和护套。其中,flexalloy 89504-90 的邵氏 A 硬度为 90,主要用于绝缘电缆领域,而 Flexalloy 9610-78 为护套用 78A 品级。Flexalloy 系列新品具有好的韧性、耐磨性、低温性能,能满足 UL 类型 EVE 充电器电缆线的要求^[31]。

生物基 PHA 增强 PVC 加工和性能 Metabolix 公司开发了一系列生物基聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 共聚物,用作增塑剂、冲击改性剂、增韧剂、硬质和软质聚氯乙烯 (PVC) 的加工助剂。PHA 生物树脂是由植物淀粉经微生物发酵而成。在 2013 年 5 月底芝加哥的 Vinyltec SPE 会议上, Metabolix 公司高级聚合物科学家 Yelena Kann 博士提供了新 PHA 共聚物的有效数据。Yelena Kann 博士说,新的 PHA 共聚物易与 PVC 混合,可作为易于分散的高摩尔质量增塑剂,具有低迁移、低萃取物、挥发性损失小、可染色等特点。不同于标准的增塑剂,新的 PHA 共聚物不会降低 PVC 的韧性,相反,其最大的优点就是增韧改性,据报道 PHA/橡胶共聚物胜过已商业化的最好的 MBS 核/壳抗冲改性剂,而且不会降低 PVC 的透明性和抗紫外性。作为加工助剂,PHA 共聚物的金属粘接性能促进 PVC 的均相剪切熔融,且避免过热和降解。目前 Metabolix 公司通过与 PVC、TPO 和 TPE 的配混商 AlphaGary 公司紧密合作,来验证 PHA 新共聚物。Metabolix 公司计划在西班牙正在兴建的工厂中生产,产能 9 072 t/a,可提供样品。同时 Metabolix 公司将 PHA 作为改性剂用在 PLA 生物聚合物上^[32]。

普立万公司正在波兰和中国工厂扩大 PVC 粉的产能,用于汽车行业中的搪塑成型。扩能的工厂位于波兰 Kutno 和中国东莞。这种 PVC 粉帮助汽车原始设备制造商和一级供应商提高生产效率,降低废品率,并满足汽车内饰减重的需要^[33]。

比利时布鲁塞尔苏威集团的 SolVin 乙烯基生产部开发出首个长纤维或连续纤维 PVC 复合材料,作为该公司可持续发展努力的一部分,在今年 3 月的巴黎 JEC 欧洲复合材料展上展出。

公司除了 SolVin PVC 树脂,目前最新的环保型、即用型、含水、纳米 PVC 分散体 NanoVin 可以制成长纤维或连续纤维浸渍。SolVin 具备两种复合工艺专利技术: Autoflax,由 45%~55% 连续亚麻纤维填充 PVC 基体 (SolVin 或 NanoVin 品级),0.5~4 mm 厚硬质片材组成。片材可通过两种不同的工艺生产: 亚麻纤维与几层硬质 PVC 薄膜压延,然后 180 °C 热压挤入,或者亚麻纤维表面涂布 PVC 胶乳,然后热压缩。Autoflax 整体性能和优势包括质量轻、保温、隔音、热成型非常好。当涂布适当时可胶接或焊接、抗紫外线。

潜在应用包括汽车内饰和后货架、门板、天花板、隔墙、

家具、海洋应用如装饰板和隔墙。Autoflax 也可与应用在体育用品如球拍,以及家具和行李等的环氧树脂/亚麻复合物相竞争。

FibroVin 由 60% 硬质 SolVin PVC 浸渍 40% 长玻纤 (5~10 cm),0.6~1.4 mm 厚片材组成。生产工艺结合了两种技术,与法国里昂 Fibroline 共同开发: 首先,使用静电场分散 PVC 粉末在短玻纤中 (Fibroline),然后无剪切凝胶化 PVC 粉末 (SolVin)。

优点包括优良的耐火性、高刚性和高抗冲击性能、非常好的热成型、抗紫外线、可胶接或焊接。潜在的目标应用包括替代热固性聚酯/玻纤复合材料用于电箱,源于 PVC 材料更好的耐候性和耐久性。其他潜在的用途包括交通运输、轮船制造、建筑生产领域的饰面夹芯板,如隔墙型材、板材、管道的加固。

Solvin PVC 树脂牌号现正推向北美市场^[34]。

表 8 Autoflax 和 Fibrovin 复合材料片材

Tab 8 Autoflax and Fibrovin composite sheets

性能	Autoflax PVC/ 50% Flax	FibroVin PVC/ 40% 长玻纤
厚度/mm	1.0	0.7
质量/kg·m ⁻²	1.12	1.0
拉伸模量/GPa	5~11	3~11
拉伸强度/MPa	110~190	40~200
落镖示波冲击强度 (-20 °C) /J·mm ⁻¹	2~5	7~35
HDT (1.8 MPa) /°C	50~78	50~80
CLTE/10 ⁻⁶ K ⁻¹	5~30	20

2.4 聚苯乙烯 (PS) 及苯乙烯系共聚物

来自于 Ceresana 关于全球市场的一份新的报告显示, EPS 将通过较慢的速度得以恢复。虽然该行业不大可能达到过去 8 年来 4.8% 的年平均增长率,但 Ceresana 仍预测在接下来的 8 年的增长率为 3.8%。据市场研究组介绍 “关键的原因是经过 2008/09 年的经济危机后建筑业的复苏,国家资助项目提高能源效率,发展中国家增加的人口及财富的影响。” 该公司讲,到 2020 年,全球市值将超过 150 亿美元。亚洲市场是 EPS 的最大消费者,占全球需求的 54%,接下来分别是西欧和东欧。

Ceresana 预测亚太国家将继续占有市场份额,其主要在于工业化国家的饱和消费,因为发展中国家能够利用对包装材料增长的人均需求。国际化市场上最主要的“增长引擎”将会是中国。区域需求的改变将影响生产。全球市场到 2020 年将额外增加 100 万 t,亚洲地区产能将增加 43%。“然而,持续紧张的全球经济条件阻碍 EPS 产能更快速地增长。” 报告称。EPS 最普遍的应用是建筑,与其他应用的增长率 1.7% 相比较,市场年增长率为 4.1%。Ceresana 讲 “所有的 EPS 基产品应用在建筑领域新的住宅建筑物和旧建筑物的翻新。EPS 也普遍用于产品的包装,例如新鲜食物和电子产品的包装^[35]。

再生 PS 用于食品包装 道达尔石化与炼油 (美国) 公司

推出两个含再生聚苯乙烯 (PS) 的新品级, 以满足市场对可持续食品包装不断增长的需求。rePS-5 是含 25% 再生 PS 的高温结晶产物, 用于肉类的泡沫托盘、蛤壳式容器及成套餐具, 如刀、叉、匙等餐具和注塑成型杯具。rePS-8 是含 20% 再生 PS 的高抗冲 PS (HIPS), 用于杯具、容器和盖子。两个新产品均符合美国食品及药物管理局 (FDA) 对食物接触物质的要求, 而且其中的再生物也获得 UL 环境认证^[36]。

含回收物的保护包装用 EPS Nova 化工新推出的 EPS 树脂 R625B 是一种型材/包装品级, 包含有 25% 的回收物。该产品中使用的回收 PS 是来自 RAPAC 公司的 EcoSix 树脂。Nova 的 R625B EPS 的 VOC 含量低至 4% 左右, 最低泡沫密度为 19.2 kg/cm^3 , 成型周期快, 熔融性能和制件强度优异。可以用于纯 EPS 树脂相同的应用中, 据称其质量和一致性类似于纯树脂, 超过其他含回收物的 EPS 树脂。应用包括通用包装、冷却器、酒包装、医疗/制药容器和定制形状成型。RAPAC 公司收集和处理 EPS 和其他 PS 材料, 制成 PS 珠粒, 为 Nova 化工下一步戊烷浸渍做好准备。Nova 公司独特的树脂制造工艺使 RAPAC 回收树脂和 Nova 的纯 PS 树脂在加入戊烷前在反应器中进行均质化, 从而制造出高度一致的 R625B 树脂^[37]。

克莱伯格热塑性弹性体公司推出两个新系列苯乙烯类热塑性弹性体, 可二次注塑到刚性热塑性工程塑料上, 应用于消费电子产品。它们具有优良的触觉, 耐手汗、皮肤油脂、酒精清洁剂、洗涤剂、紫外线和臭氧。两者都基于氢化苯乙烯嵌段共聚物 (HSBCs), 以克服传统的 SBC 在机械性能方面的局限性, 与热塑性基材可黏合。低至 -40°C 仍能保持柔软性。

一个新系列是 COPEC, 具有丝质或天鹅绒般的手感。它的目标用途是电脑鼠标、游戏机和耳塞。其光洁度好, 防污染, 表面光滑, 无黏性的感觉。这些热塑性弹性体与 ABS、PC 和 PC/PBT 能很好地黏合。邵氏 A 硬度范围是 60 ~ 80。

另一新系列为 For-Tek E 系列, 邵氏 A 硬度为 60, 设计与尼龙 66 和半芳香族聚酰胺具有优异的黏合性。其目标用途是手机、MP3 播放器以及电动工具的密封或插件连接^[38]。

Teknor Apex 公司宣布其 Medalist MD-200 系列 TPE 品级。这些品级为热塑性硫化橡胶 (TPV) 系列, 在之前尚未公布, 值得推荐的是它的高纯度和高弹性, 可在医疗应用中代替橡胶, 并能提供优于其他热塑性弹性体 (TPE) 的性能和加工优势。Medalist MD-200 化合物的商业用途在于代替注射器栓塞中的热固性橡胶, 已被证实满足 ISO 7886 关于一次性皮下注射注射器胶塞的使用要求, 并且表现出低的摩擦因数, 在玻璃和 PP 筒中的注射力一致。

Medalist MD-200 系列弹性体的邵氏 A 硬度从 15 ~ 80, 无需预先干燥, 因为它们不易受潮, 其天然颜色允许色料的高效使用。所有等级已经通过 ISO 10993-5 认证, 并列入美国 FDA 的药物主文件, 这些化合物不含有固化热固性橡胶时常使用的可萃取重金属。由于氧气吸收能力比非硫化橡胶 TPE 低, 当用于药瓶的密封件或垫片时, 可为药品提供更大的

保护。

值得一提的是, MD-200 系列的 TPV 技术是 Teknor Apex 公司在开发该公司的 Medalist 医疗弹性体系列时采用的多种聚合物化学工艺之一, 据热塑性弹性体事业部高级市场经理 Keith Saunders 介绍说 “我们采用独特方法 “从零起步” 生产 TPV 化合物, 从生产聚合物和所有其他基础材料开始, 而不是直接使用中间母粒”。

据报道, MD-200 系列化合物与其他热塑性弹性体相比表现出更大的弹性, 在高温最终使用环境下性能优异, 且更耐化学腐蚀性。这些化合物能够经受蒸汽、高压灭菌或 γ 射线辐照灭菌消毒过程。这些化合物提供更大的设计自由度, 且可回收。此系列中的大多数品级在二次注塑中与 PP 充分贴合^[39]。

RTP 公司为特种热塑性弹性体 (TPE) 品种新增了适用于医疗器械、具备生物相容性的 6042 MD 和 6003 MD 系列 TPE 化合物, 它们设计用于与 ABS、PC、PC 合金、PBT、硬质 TPU 和使用多点注射或插入成型工艺的聚酯基材间的黏合。

这些材料通过 ISO 10993 测试, 已证明符合标准规定的生物相容性要求, 可用来提供给客户。据全球保健经理 Josh Blackmore 说, “为了满足医疗器械领域可黏合性 TPE 日益增长的需求, RTP 正通过帮助产品设计人员和 OEM 来精简已经经过测试的生物相容性产品材料的选择过程”。MD 系列 TPE 可经 γ 射线和环氧乙烷灭菌^[40]。

电线电缆用增强阻燃 TPE Teknor Apex 公司通过改善配方和复合技术, 开发出一系列新型电线电缆用热塑性弹性体 (TPE), 可满足 RoHS 和 REACH 指令。相比传统的电线电缆用 TPE, 该材料具有更高的阻燃性能, 能满足各种最终用途的需求, 包括: 在电动工具、家用电器、工业机器人、焊接设备、娱乐音频/照明系统中使用的软线、电线和电缆线圈所需的绝缘、护套和模压件。Elexar LE-1934 系列产品是苯乙烯嵌段共聚物, 具有 UL94 燃烧等级 (1.52 mm), 满足 UL 1581 WV-1 和 1061 燃烧试验, 无滴落, 极限氧指数 (LOI) 在 28% ~ 32% 范围内, 而电线电缆用传统阻燃 TPE 的 LOI 为 22% ~ 26%。所有的复合物都满足 UL 2556 要求的 105°C 长期老化和 UL 1581 要求的耐日光老化, 而且脆化温度在 -55°C 及以下, 邵氏 A 硬度范围在 58 ~ 82, 还具有好的耐油和抗紫外性能, 良好的老化后的伸长性能保留性及出色的电性能^[41]。

俄罗斯首屈一指的化工生产商 Nizhnekamskneftekhim (NKNH) 公司计划在 2012 年 11 月启动 ABS 聚合物的生产, 公司总干事 Vladimir Busygin 透露了这一消息。新厂年产能可为 60 kt, 在投产后, NKNH 将成为俄罗斯最大的 ABS 生产商, 到 2013 年将达到设计产能^[42]。

牙刷手柄用的低成本热塑性弹性体 一新型热塑性弹性体 (TPE) Maxelast P2844 被认为是一种较低成本 TPE 的替代品, 用于个人护理用品如牙刷手柄。该产品为基于 SEBS (氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物) 为基础料的 TPE, 来自于中国的 Polymax 弹性体技术有限公司, 专门供给美国密歇根州 Alliance Polymer and Services 公司。与聚丙烯 (PP) 成

型手柄相比, P2844 系列 TPE 具有更好的注射成型性, 和其他产品的可着色性和“软接触”一样, 提供柔软而舒适的人体工学把握。它们也可以独立应用。易于加工的 TPE 的邵氏 A 硬度在 25~30, 半透明的和本色粒料均没有最低量的限制^[43]。

新型透明的医疗热塑性弹性体 Elastocon TPE 技术公司推出了透明苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 热塑性弹性体医疗制品用料新品级。用于内科和牙科用具的把套、医疗设备的旋钮和按钮。这拓宽了 CLR 系列包括邵氏 A 硬度从 15 到 75 的宽范围。有低油配方和完全无油配方两种品级, 分别为 CLR65 和 CLR75, 其中邵氏 A 硬度为 62 和 75, 拉伸强度 8.646、9.997 MPa, 100% 模量为 2.227、4.185 MPa, 断裂伸长率 629%、499%。用 CLR65 和 CLR75 制备的产品据说无气味, 优异的抗撕裂性、高弹性、高强度, 且触摸时没有黏的感觉, 可挤出成型或注射成型, 易着色^[44]。

3 工程塑料

3.1 尼龙 (PA)

朗盛扩大尼龙生产和配混 朗盛公司计划在比利时安特卫普建立一个新的世界级的尼龙塑料工厂, 2014 年第一季度完工, 产能为 89.8 kt/a。虽然没有说明将在新厂生产什么尼龙, 公司称新厂位于公司的己内酰胺厂附近。己内酰胺是尼龙 6 的原料。朗盛也生产尼龙 66。汽车有望成为新厂产品的主要市场。此外, 朗盛正在扩大其配混厂的全球网。正在美国的加斯托尼亚和巴西的费利斯港建设新厂^[45]。

赢创将在新加坡建尼龙 12 工厂 德国埃森赢创工业集团决定在新加坡新建其尼龙 12 树脂生产厂。新厂预计在 2014 年投产, 年产能近 2 万 t。新厂将帮助赢创更靠近快速发展的亚洲市场的客户。该厂主要用来应对汽车、电气/电子、家用设备、运动装备和制造市场对尼龙 12 日益增长的需求。尼龙 12 瞄准太阳能和石油与天然气生产作为新的目标市场^[46]。

帝斯曼新开 Stanyl ForTii PA 生产装置 帝斯曼集团新开了生产 Stanyl ForTii 高性能聚酰胺材料的第三套装置。该装置位于帝斯曼现有的两个工厂, 荷兰的 Geleen。Stanyl ForTii 是一种低翘曲聚酰胺, 目标用途是电子用途, 如 PCB 连接器。材料的其他特性是耐高温性、机械性能和高刚度。所有的阻燃等级, 使用的是无卤非红磷阻燃剂。从其最初推向市场, 仅仅四年后, 现在公司已第二次扩大产能^[47]。

现代发动机的空气管道 高温高压以及化学物质的攻击, 推动现代发动机中使用的工程塑料达到极限。除开传统的载荷, 更高的温度以及潜在的酸的攻击, 来自排出气体的回流和涡轮增压。现代发动机的废气回流, 促进了空气管道材料耐化学和耐热性能的改进。

为了建立真实复杂的发动机环境以达到测试目的, 材料开发商和汽车制造商制定了不同的测试方法。在统计测试中, 材料置于一定 pH 值的酸 (通常是易于处理的醋酸) 中, 在指定的温度下经过指定的时间。机械性能如断裂应力按照 ISO 527-2: 1993 测试, 来自 BASF 的最耐热的 Ultramid Endure PA, 经过 pH 值为 3 的酸环境 500 h, 保持原来强度的 50%。

Ultramid Endure 是用于持续 220 °C 高温的发动机中最佳的耐热材料。但这些统计测试条件并不能完全代表实际的情况, 实际上塑料不是连续浸没在酸中, 酸的浓度不同, 温度经常降至室温下。与统计测试对比, 周期性测试试图建立更真实的载荷与非载荷转变。对于金属件有测试标准 VDA 230-214, 对 Ultramid Endure 进行类似该标准的测试, 机械性能没有变化。OEMs 和塑料生产商必须联合制订接近真实而足够安全的测试标准。

用于柴油发动机的高耐热 PA 德国 ElringKlinger 公司采用 BASF 的两种 PA66 配混料生产卡车的柴油发动机配件。DD13/DD15 卡车发动机的进气管是新品级 Ultramid A3W2G6 的最大用途之一, 与之前采用的铝材进气管相比, 采用该材料的进气管仅重 1.8 kg, 减轻了 50%。耐热老化的 A3W2G6 在制件 140 °C 脉动压力测试中得到确认, 进气管需要承受 40~350 kPa 的压力波动测试 3 000 h, 这是商务用车的特殊要求, 因为涡轮增压新鲜空气与热循环废气混合所要求。DD13 和 DD15 卡车发动机的进油管件由 Elring Klinger 用 Ultramid A3WG7 生产。该材料需要承受 120 °C 下 500~1 300 kPa 的脉动油压 1 000 万次。BASF 的计算机模拟系统 Ultrasim 用于制件的设计和开发。进油管件的一个目标是阻止因动态引擎操作引起的材料疲劳, 从而最大化制件的使用寿命。此外, 焊接是其潜在的弱点, 需要小心设计^[48]。

通用电动汽车电池系统用 PA 在通用汽车的欧宝 Ampera 和雪佛兰 Volt 电动汽车的电池中, 含有超过 40 kg 的聚合物。在每个电动汽车的充电能源储存系统 (RESS) 中, 有 27 kg 聚合物被使用, 其中包括边框和 135 中继器框 (巴斯夫的 Ultramid 1503-2F NAT, 33% 玻纤填充和水解稳定的聚酰胺 66), 互连板 (ICB) 和外壳。玻纤增强尼龙 66 在框架和 ICB 中的使用总量为 18 kg。Yazaki 北美公司提供 ICB, 制造涉及嵌入金属元件成型的连接器 (每个 RESS 用 1.4 kg 的 PA6)。公司使用杜邦公司的 ZYTEL 7335F 级 PA6 制造底板和连接器壳体, 用 ZYTEL 70G33 HS1L (35% 玻玻纤填充尼龙 66) 包覆成型 ICB^[49]。

2010 年塑料博览会推出的 Ultramid Endure D3G7, 在 2012 年发现一个很苛刻要求的用途, 用于戴姆勒奔驰 4 缸汽车柴油机废气再循环 (EGR) 系统高压废气管道中的热屏蔽。由于其耐 220 °C 持续高温和 240 °C 峰值温度, 该材料可用于涡轮增压器中的所有部件。BASF 正在开发特别适合吹塑管道的 Ultramid Endure 系列材料。Ultramid A3W2G6 连续工作温度为 190 °C, 也发现了其用途, 底特律柴油机公司采用该材料用于 DD12 和 DD15 发动机中的 HP EGR^[50]。

中空大制件用 PA 巴斯夫公司在德国工程师协会 (VDI) 主办的“汽车工程中的塑料”会议上展示了其扩大的 PA 产品线。该公司扩大了其 PA 产品的品种, 对水辅注塑成型技术 (WIT) 品级进行了优化。新的 WIT 品级有 Ultramid A3HG6 WIT Balance 和 Ultramid A3WG7 WIT。由于水辅注塑成型技术, 中空塑料零件可以通过注射成型加工, 比如需要一个很好的内表面的流体传输线。目前这两种材料都已商品化

生产。

由于其改善的耐水解性, Ultramid A3HG6 WIT Balance 适合于制造传输冷却剂或与水接触的制件。同时, 考虑到严格的耐盐要求, PA 610 成分也确保了材料对氯化钙具有较高的耐应力开裂性能。尤其在亚洲, 氯化钙常被用于道路融雪剂。

Ultramid A3WG7 WIT 是 35% 玻璃纤维增强的 PA 品级。其目标是承载油状物的管道(例如汽车发动机的油尺管)或其他组件, 以满足在耐油性、刚性和尺寸稳定性的高要求。这两个新材料均特别适合 WIT 加工。Ultramid A3HG6 WIT 特别适合 WIT 应用, 如冷却水管, 因为它耐水解^[51]。

Ultramid PA 材料的光伏性能 总部设在德国的 Aixtra Solar 公司, 将巴斯夫的 Ultramid A3WG10 级聚酰胺 66 用在其 AixtraLight 光伏(PV)安装系统上。材料用于 AixtraLight 支架架安装到屋顶, 连接到导轨上的 PV 模块可被快速和容易地插入支架。巴斯夫表示, 非常硬的 PA 材料属于工程类塑料, 按照 ISO 4892-2 Cycle 1, 已被证明其服务年限为 20 年。该集团表示, 这种材料在温度高达 80 °C 时具有最小蠕变倾向, 在低温下具有韧性和硬度。Ultramid 长期直接接触 PVC 屋顶膜, 符合耐火的 B2 级(DIN 4102)。通过运行特定数值模拟, 巴斯夫能够优化组件的设计, 并确认它能满足强度的要求。由于塑料易于加工, 是理想的注塑件材料。巴斯夫 9 月在德国法兰克福举行的欧洲光伏太阳能会议暨展览会上展示了该部件。

在展会上, 还展示了适合于光伏插头的 Ultramid A3X2G7 级别。材料的刚度允许用于生产非常薄的插头, 以满足太阳能应用的严格要求, UL 阻燃性等级为 V-0(开始的壁厚为 0.8 mm), 5VA 级(开始的壁厚 1.5 mm)。

巴斯夫的另一个 PA 级别 Ultramid A3XZG5, 设计用于太阳能阵列插座。即使只需要 1 000 h 的湿热试验, 该高耐冲击改性的 Ultramid 在经过 85 °C 和 85% 的湿度气候控制的环境中 4 000 h 后, 断裂伸长率仍是以前材料的两倍。用该材料生产的插座也通过了严格的 UL 1703 冷热冲击试验^[52]。

Grivory 系列高性能聚酰胺 高性能聚酰胺正越来越多地被用来代替传统的压铸金属, 以降低成本和减轻质量。这其中就包括瑞士 EMS 化学公司的 Grivory GV 和 Grivory HT 系列产品, 前者是具有部分芳香成分的部分结晶聚酰胺, 后者是基于 PPA 的耐高温聚酰胺。与普通聚酰胺(如 PA6、PA66)相比, Grivory 产品吸收更少的潮气, 因此其刚性和强度几乎保持不变。Grivory GV 很适合在 80 °C 下长期使用, Grivory HT PPA 则能在短期内承受 250 °C 的高温。Grivory HT3 是为了满足耐水解和耐化学品要求以及尺寸稳定性而开发的。与 Grivory HT1 和 Grivory HT2 相比, 未填充的 Grivory HT3 可以通过挤出成型。此外, 由于制备 HT3 的基础聚合物来源于可再生原料, 这有助于减少 CO₂ 的排放。关于 Grivory 的应用, 它不仅能提供与金属相当的强度, 还可以满足各种需求, 如低翘曲变形、高流动性及运动功能部件所要求的平滑性^[53]。

高性能 PA EMS-Grivory 公司庆祝公司供应 Grivory HT 高性能 PA 10 周年, 该材料可用于生产内燃机冷却水管理系统

中的组件。巴西泵制造商 Melling do Brasil 最初选择玻纤增强 PPS 制造水泵叶轮, 但很快就拒绝了这个材料, 因为其脆性以及形成毛刺的倾向, 也因为用该材料制造的叶轮不能自由落下, 这导致它们被破坏。因此, Melling 转向 EMS-Grivory 公司的耐水解 Grivory HT1V HY 级 PA, 该材料适合用作叶轮生产。高性能 PA 品级 Grivory HT1V-4 HY 和 HT1V5 HY 分别含有 40% 和 50% 的玻纤, 经改性后用于与热水或冷却剂接触的环境^[54]。

汽车照明用尼龙 EMS-Grivory 公司开发的 Grilamid TR 90 UV 尼龙, 适合用于户外和具有挑战性的汽车用途。目前用于梅赛德斯-奔驰 SLK 型跑车的环境照明系统。设计组件的照明功能通常使用光纤放在遮光罩的背后。常规的无定形聚合物的耐化学性差阻碍了直接的环境照明。由于 Grilamid TR 90 UV 特定的颜色设置, 照明装饰可见区域反射光为黑色, 但它提供了高且平稳的传输, 在透射光范围无颜色变化。照明装饰使用特殊的薄膜嵌入成型技术制造, 用途具有较高的光学要求。由于暴露于清洁剂和护理产品, 还需要耐应力开裂性能^[55]。

尼龙代替不锈钢用于手术器械 苏威特种聚合物美国公司新推出的 50% 玻纤填充的 IXEF 聚芳酰胺(PARA, 也被称为 MXD6 尼龙), 提供高强度、高刚度、高成型性以及超光滑的表面, 可替代不锈钢用于微创心脏手术一次性使用的手术设备, 由总部位于迈阿密的迈阿密仪器有限责任公司 Biorep 技术开发和制造。手术部件由 IXEF1022 制成, 该材料拥有类似不锈钢的强度和刚度。据报道, 成型的黑色部件能减少光的反射, 对外科医生有利。此外, 这种一次性部件可以用 γ 辐射一次灭菌, 没有任何显著的外观变化或机械性能损失, 可省去重复使用的工具反复蒸汽消毒的成本。模塑部件允许省去机械加工, 与不锈钢相比成本降低。Biorep 技术选择 IXEF PARA 替代 30% 玻纤填充的 LCP 和 30% 碳纤维填充 PEEK, 是由于其较高的刚性和低加工温度(260 °C)^[56]。

替代金属用于自动变速箱油底壳的尼龙 朗盛公司的 60% 玻纤增强尼龙 6 取代钢板用在新奥迪 R8 的非常平坦但非常硬的 Stronic 变速箱油底壳。Durethan DP BKV 60 H2 EF 具有非常高的刚度, 能够确保法兰紧密, 尽管油底壳的设计非常平坦。此外, 该材料非常适合与尼龙 66 的机油滤清器盖进行焊接。注塑的油底壳高度小于 20 mm, 允许整个发动机安装得更低。这降低了车辆的重心, 有助于奥迪 R8 出色的抓地力和道路通过能力。油底壳平面设计的结果是低的凸缘高度。如果油底壳采用的是标准的 30% 玻纤增强尼龙 6, 法兰盘会慢慢地移动, 受到密封力作用而变形, 从而泄漏。然而, 高填充尼龙根本难以移动, 即使在 150 °C, 其刚性也是标准尼龙的两倍, 还表现出几乎没有任何翘曲倾向, 对法兰密封性也产生积极的影响^[57]。

汽车发动机油底壳用聚酰胺 66 减重 50% 聚酰胺在制造汽车发动机油底壳方面有大的潜力, 与钢板和压铸铝相比能减重。例子是用在奥迪 A3、A4 和 A6 以及大众帕萨特的 1.8 L 和 2.0 L 涡轮增压汽油发动机中。由德国朗盛公司的

Durethan AKV 35 H2.0 PA66 生产的油底壳, 比用钢制件轻约 1 kg; 比铝制件减轻约 50%。节省的质量不仅大大降低了车辆的汽油消耗和二氧化碳排放, 还有利于二次加工, 因为它处于前轴区。油底壳由德国 Polytec 塑料公司制造。该材料包含 35% 的玻璃纤维, 尽管是增强级别, 仍能够制造低翘曲油底壳, 法兰提供良好的密封。聚合物的高韧性、刚度和强度为油底壳提供良好的回弹力, 应对路边石子冲击以及触地的冲击。聚酰胺的热稳定性可确保在典型的连续热负荷下组件高的尺寸稳定性。塑料油底壳在更紧凑的发动机的趋势中受益^[58]。

代替金属的 PA 与金属相比, 高性能 PA 在密度、设计、功能集成和更经济的加工技术方面具有优势。这些优点在汽车工业上是特别需要的。德国 Akro 塑料公司的 Akroloy PA GF 60 (具有部分芳香结构的 PA66 共混物) 和 Akromid T1 GF50 (PPA) 几乎可与所有压铸金属合金的强度相比。如果制件永久置于室温 23 °C /100 MPa 条件下, 传统的压铸锌合金 Zamak 5 在 100 h 后开始产生蠕变, 1 000 h 后完全失效; 而 Akroloy PA GF 50 在高达 80 °C 的工作温度下, 伸长率仅是原来数据的 50%, 且 Akromid T1 GF50 的伸长率更低。制件的防腐、着色、后加工、螺纹、表面纹理等功能都可以集成到注塑工艺中^[59]。

高温尼龙用于吹塑成型导管 帝斯曼推出据称是第一个用于挤出吹塑成型空气导管的高温尼龙。它的开发是由汽车生产商的需求所驱动的, 新的欧盟立法制订了到 2015 年的严格的减排目标。这导致了小排量发动机的小型汽车的发展趋势。无论是金属的还是注射成型的塑料的热载空气导管, 都不及吹塑成型的空气导管, 提供适应车罩下复杂的几何形状设计所需的灵活性。Stanyl Diablo OCD 2305 BM 是一种特殊的热稳定的吹塑级尼龙 46, 结果是热载空气导管比金属或 PPS 轻。此外, 它允许连续使用温度达 230 °C, 由于其质量较轻和废品率低, 与 PPS 相比提供了显著的成本效益。其较低的密度可减轻零件的质量 7%, 更好的壁厚分布还能将该值提高到 10% 以上。作为一种金属替代材料, 它减轻了质量, 降低了成本, 并提供更好的声学特性^[60]。

燃料管路组件用尼龙 612 配混料 Teknor Apex 公司提供一系列新的增强尼龙 612 配混料, 可以替代尼龙 12 用于注塑成型汽车的燃料管路组件。新材料可以提供所需的耐化学性以及比尼龙 12 较短的成型时间。Chemlon 813 CI 及 830 GHI 配混料已被证明只是具有比尼龙 12 略多的水分 (<0.2%)。现有的用于尼龙 12 的模具只需很少改动甚至不需改动就能使用。Chemlon 813 CI 填充了 13% 的碳纤维, 提供燃料管路组件所要求的抗静电性能; Chemlon 830 GHI 含 30% 玻璃纤维, 提供了增强的强度和刚性, 可用于连接器等用途^[61]。

高增强 PA 用于汽车前端支架 新款斯柯达明锐轿车的前端支架采用朗盛的 Durethan DP BKV 60H2.0EF 生产, 该材料是 60% 玻纤增强的 PA6。由于其壁厚减薄, 比普通的 30% 玻纤增强尼龙材料的支架减轻了 25%, 由于其高刚性和高强度, 制件不需要金属板增强^[62]。

PA46 用作点火连接器 一级供应商德尔福汽车系统使用帝斯曼的 Stanyl TW200F6 PA46, 为 OEM 客户制造点火连接器。德尔福使用该材料制作连接器, 然后将其焊接到 4 缸和 6 缸发动机的点火线圈。点火线圈提供电压和能量, 点燃在发动机的燃烧室中的空气燃料混合物。OEM 选择 Stanyl TW200F6, 因为其耐高温性, 优异的机械性能和波峰焊接能力, 该材料制成的组件还具有耐传动液和发动机油的性能^[63]。

汽车高压天然气罐连接管线 改性聚酰胺 6, 在极低的温度下超韧, 使天然气动力汽车的高压罐制造实现戏剧性的减重和可观的成本节约。增强复合材料罐的连接管线由这种材料制得, 已经成功地展示了它们的现场试验性能, 不久将会引进到汽车生产线上^[64]。

LED 专用耐高温 PA 帝斯曼工程塑料推出 LED 专用的 Stanyl ForTii 耐高温 PA, Stanyl ForTii LED LX 是无卤阻燃级。LED 封装的销售比上一年同期增长超过 50%, 因为液晶电视的背光换用 LED, 低能量灯泡也越来越多地使用 LED 技术。高流动性 Stanyl ForTii LED LX 是一种矿物填充级, 提高了抗紫外线性能。该品级随时间的性能可靠性好, 初始反射率高, 机械强度优异。其较高的流动性能, 使其适合使用多腔模具。材料提高的反射率对光输出有效, 能使 LED 供应商提高它们的关键指标。帝斯曼坚定地致力于照明行业。这表现在其材料照明解决方案的增长, 开发了范围广泛的高性能应用, 如用于 LED 封装的高反射率的牌号, 以及提高热管理的导热品级^[65]。

电子用途无卤 PA46 荷兰帝斯曼工程塑料又增加了两个新的无卤配混料耐高温 Stanyl 尼龙 46, 用于连接器、插座和其他电子元件。新牌号 SC50 阻燃性达 UL94 V-0 级, MC50 阻燃性达 UL94 V-2 级, 提供了 Stanyl 常见的优点, 如韧性和高流动性, 更可靠、无故障的加工性能。新一代材料结合技术来解决其他高温尼龙的相关问题, 目标市场是不断增加的小型化和集成化的电子产品。该新牌号比其他无卤高温尼龙提供更高的性能, 包括更高的流动性, 薄壁强度和良好的灼热丝引燃温度。已发现其他无卤阻燃剂会损失材料的性能。最大的挑战之一, 是注塑机的腐蚀问题。该系列产品基于新型阻燃技术, 据说可以消除这种腐蚀^[66]。

家庭医疗保健用透明尼龙 阿科玛公司推出的新的高性能、完全透明的尼龙 11, 设计用于呼吸面罩、管道以及其他连续磨损的医疗设备部件。对这类产品的需求不断增加, 以满足家庭医疗保健的上升趋势。Rilsan Clear G-470 MED 比玻璃更透明、更轻, 比聚碳酸酯更柔软, 应用中使患者感觉更舒适。这些设备中使用的组件的高清晰度可提高其功能性和美观性。这种材料耐杀菌; 透光率为 91%, 优于玻璃; 密度为 1.05 g/cm³, 比其他透明的医用塑料如 PC 轻 12%, 使设备易于携带或长时间佩戴。这种复杂的设备往往需要柔软性, 更容易组装, 提高患者的舒适度和可动性。Rilsan Clear 的弯曲模量为 2.02 GPa, 弯曲度比 PC 高 16%^[67]。

PA 复合材料获准用于饮用水应用 朗盛公司生产的 Lew-

abrane 膜材料用于反渗透装置的水处理,符合饮用水系统组件关于健康影响的 NSF/ANSI 61 标准。美国国家卫生基金会 (NSF 国际) 也证明目前由朗盛提供的所有膜材料对饮用水处理是安全的。有了这个饮用水处理质量认证,公司有机会获得额外的市场,该市场具有巨大的增长潜力。Lewabrane 产品采用螺旋缠绕的聚酰胺复合膜。他们被设计用于工业应用中的水处理。增加的环境污染,不断增长的人口和工业对水不断增长的需求,意味着对清洁水的需求会不断增长。这就是用于水净化的创新解决方案有需求的原因^[68]。

耐热耐水解和耐化学品的 PA66 基材料 德国 PTS 公司开发了一种更价廉的 PA66 基材料,经过辐射固化可赋予其非常好的耐热性能 (耐热达 220 °C),同时耐水解、耐化学品性能也符合要求。新的热空气稳定剂使 V-Creamid-A3H7.2G7 (PA 66GF35——热稳定,辐射固化) 和 V-Creamid-A3H7.3G7 (PA66GF35——热稳定-PTS 屏蔽技术,辐射固化) 得到开发,两种新的 PAGF 复合物加上辐射固化技术,使其分别在 200、220 °C 的高温下经过 3 000 h 仍能保持 70% 以上的拉伸强度。Creamid-A3H9.1G10 (PA66GF50——水解和化学稳定) 和 V-Creamid-A3H9.1G9 (PA66GF45——水解和化学稳定,辐射固化) 中先进的 H9.1 水解稳定剂,使之在 135 °C 温度、 2.5×10^5 Pa 压力下的水解稳定性有明显的改善^[69]。

碳纤维增强复合材料 塑料比金属更轻,更便宜,更容易加工。但它们仍然常常无法取代金属,因为它们不够强和挺。德国 Epic 高分子材料有限公司是长纤维增强塑料 (LFT) 的制造商,解决了这一挑战,开发了 Strator XC 系列复合材料。这些产品基于 PPA (对位或间位-苯二甲酸含量超过 55% 的半芳香族尼龙) 和 PA66,都采用了全新的碳纤维技术。其机械性能远远高于普通碳纤维增强的产品。例如,这些复合材料的弯曲模量为 45 GPa,拉伸强度为 350 MPa。比镁合金的密度低 30%,强度值比镁的屈服点高 40%。在高温下,它们表现出比镁低得多的蠕变,而且不会腐蚀^[70]。

PA 新用途 本年度的焦点是塑料在新领域的应用。工程塑料 (如 PA12 以及添加助剂和填料的 PA12) 的加工技术开发了新的应用。目标是找到更好的加工条件,达到更高的效率,优化产品性能,甚至替代金属铸件。其中 Evonik 公司展示的大直径 PA12 挤出管材,尽管 PA12 具有好的机械性能和耐化学性能,但直到现在仍限制在直径 6 ~ 12 mm 的燃料管线领域。由于弯曲设计的可能性和铺设过程的连接技术,塑料管应该在气体和油类管线中具有特别的吸引力。当用高摩尔质量材料生产更大直径的管材时,低熔体黏度和熔体刚度成为问题,难于达到产品直径和连续生产的条件。当 PA12 经改性这些关键的加工性能后,目前生产这类管材已经成为可能^[71]。

尼龙 6 首次用于 SLS 快速成型 Solvay 工程塑料业务部下属单位 Rhodia 工程塑料开发出一种尼龙 6 粉末 Sinterline,专门用于复杂部件的选择性激光烧结 (SLS) 快速成型。使用 Sinterline 制备的部件具有与注射成型尼龙 6 相近的耐热性和硬度。Solvay 称该尼龙 6 粉末扩展了快速成型的限制,能够经

济高效地实现功能原型和短期部件的生产。D/E2R 事业部专注于娱乐车和航空航天的应用工程和快速成型技术,在法国已经使用 Sinterline 来生产进气管和制动液罐等部件。还在开发的其他部件是太阳能动力舱的相关配套。由 Sinterline 所提供的出色的表面光洁度有望拓宽 SLS 部件的范围。它将成为众多汽车和电子应用的理想材料^[72]。

辐射交联能提高尼龙的性能 更强大的塑料的需求为辐射交联尼龙创造新的机会,包括尼龙 6 和尼龙 66,交联尼龙以其性价比的优势可替代成本较高的高耐热热塑性塑料。交联尼龙与普通 PA 相比,具有更高的耐热性以及较好的物理性能和耐磨损性。

已被证明,交联的尼龙 6 化合物可以取代尼龙 66,通过交联可以不需要采用更高性能的 PA66,同时尼龙 6 还提供更好的低温性能。德国 Techno Compound 公司为北美市场开发了一个新系列的可辐射交联的玻璃纤维增强尼龙 6 化合物。成功的关键在于交联步骤中与电子束加工商的合作技术开发支持。

辐射交联尼龙在欧洲和日本上市已有几年时间,用于如连接器,汽车零部件 (高热环境下减轻质量),军事衬套等用途。到目前为止,他们在北美地区已经有有限的商业应用,部分原因是由于缺乏本地的技术支持。

Techno Compound 公司提供的尼龙 6 化合物,可以用标准的电子束技术进行交联,包括输送带批量加工、在线电线/电缆加工、薄膜/片材加工。企业可以利用现有的电子束加工设备,用具有高性能、更经济的交联尼龙取代成本更高的热塑性工程塑料。TechnoCompound 的化合物已针对电子连接器,且强烈关注需要在更高温度下具有高性能的汽车用途^[73]。

提高 PA 韧性的新方法 聚酰胺广泛使用,但对于某些用途它们太脆。这里的解决方案是加入一种软相进入聚酰胺基体。开发了一种创新的聚酰胺 6 冲击改性剂,通过反应挤出生成的 PA6/聚醚嵌段共聚物。它与 PA6 相结合,能提高其冲击强度,同时保持较高的刚度^[74]。

首例尼龙 410 薄膜 DSM 的德国合作伙伴、尼龙薄膜生产商 MF folien 公司推出用 DSM 的尼龙 410 (EcoPaxx) 生产的首例尼龙 410 薄膜。目前可提供厚度为 30、40、50 μm 的 EcoPaxx 410 薄膜,其潜在应用领域包括软质食品包装、建筑、医疗、航空和航海。尼龙 410 薄膜具有比尼龙 6 薄膜更高的阻湿性及与之相当的隔氧性。湿透的尼龙 410 的隔氧性会更高。尼龙 410 是部分基于蓖麻油的聚合物。有 3 个品级的 EcoPaxx 最近通过了美国农业部 (USDA) 审定,因为它们含有大约 70% 的生物基材料^[75]。

超韧性长玻纤尼龙配混料 Plast Comp 公司新推出的填充量高达 60% 的长玻纤增强尼龙 6 和尼龙 66 配混料“超级耐用”,与标准材料相比具有高达两倍的冲击强度。Compleat MT 粒料 (最大的韧性) 具有优异的注塑性,适用于复杂形状和薄壁注塑。这些材料着色后还可用于体育用品、耐用消费品及大件家电^[76]。

PA 自行车链辊 在伦敦残奥会上,荷兰残奥会自行车比

赛用的自行车链条采用了 DSM 公司的 Stanyl 尼龙。这种轻质链条由 DSM 与全球最大的自行车链条生产供应商 KMC 合作开发。高性能 PA46 代替钢用作链轂。链轂是链轮和链条的连接点,传递骑行者的力到车轮。采用 Stanyl 尼龙材料代替钢材的优点是,质量更轻,摩擦更小,不需要润滑油^[77]。

替代铝材的聚芳酰胺 荷兰的 Dorel 公司开发了可折叠的“Quinny Yezz”童车, Solvay 德国公司的半芳香聚芳酰胺 Ixef 1022 (PARA) 成为最适合的材料,整个支架都由聚芳酰胺构成, Ixef 1022 为 50% 玻纤增强材料。该材料的使用推进了设计的创新。在加工技术方面,气体辅助注射成型技术的运用使管状支架中间成为空心,质量可进一步减轻^[78]。

高性能尼龙用作电动胶枪枪筒 Ems-Grivory 的透明高性能尼龙 Grilamid TR 被选择作为电动胶枪的枪筒,保证了其操作的平滑,材料即使在高应力下,不发黄,不开裂,保持坚固^[79]。

含回收聚合物的定制配方尼龙 Teknor Apex 有限公司推出的新系列 Recyclon 尼龙化合物,包含不同比例的回收聚合物,以满足客户个性化的需求。其潜在的应用包括汽车零部件(满足使用再生材料的要求)、消费和工业产品(降低成本是一个关键的考虑因素)。Recyclon 化合物最近的一项应用是草坪家具的组件。Recyclon 化合物的原料主要来源之一是基于尼龙 6 或 66 的消费后的地毯,通过与当地地毯回收公司的协议确保了稳定的货源。复合之前, Teknor 公司会清洗和处理地毯纤维,以保证质量和一致性。Recyclon 系列是公司的 Chemlon 纯尼龙化合物的补充,其中包括在汽车行业被广泛指定的等级。并不是每个尼龙用途都需要标准化合物提供全面的高性能, Recyclon 产品提供一个性价比平衡的新选择^[80]。

独特的挤出机回收尼龙 11 石油管材 英国一家回收公司 K2 发现了格诺斯的 MRS 挤出系统一个应用,该公司专门从事工程树脂的回收,使用 MRS 重新处理被油严重污染的尼龙 11 回收料。回收料来自被废弃后的深海石油管道,从油田海底回收。一些油附着在材料的表面上,一些油已扩散到聚合物内。该 MRS 挤出机能够一步完成处理和净化,省去了预洗步骤。本机能够提取油,是因为它非常高的脱挥发分的能力(比同等的双螺杆挤出机在真空下高 25 倍的表面交换)。一个高效的真空系统,要求仅 2.5 ~ 4 kPa 的真空,以除去熔体中的油和挥发物^[81]。

汽车用高浓缩黑色母粒 Americhem Inc 公司推出的高浓缩黑色尼龙母粒主要用于汽车盖下和其他需保留物理性能的区域。产品适用于玻纤增强尼龙的填充,增强尼龙结合炭黑母粒可使产品达到 UV 稳定性^[82]。

3.2 聚碳酸酯 (PC)

沙特基础工业公司致力于太阳能新项目 沙特基础工业公司在电子和电气市场的地位在太阳能和光伏 (PV) 行业已被证明。总部设在荷兰的沙特基础工业公司的工程热塑性塑料事业部已经与阿姆斯特丹 VU 大学进行了一个全球性的合作,其目的是开发和商业化该大学的技术,控制太阳能集热器的温度。合作伙伴使用沙特基础工业公司的 Lexan PC 材料

用于 VU 大学的项目中,开发更高效的太阳能热利用技术。

太阳能集热器接收太阳光能量所产生的温度,往往超过塑料材料的熔点的温度。集热器使用金属和玻璃材料使价格昂贵,设计也受到限制。VU 大学开发并获得专利的概念,使用一个“光开关”,通过创建一个棱柱形结构的 Lexan 板,以这样的方式,在面板过热之前太阳光能够反射。

沙特基础工业公司推出了建筑一体化光伏 (BIPV) 板,用于屋顶、外墙和窗户应用。这种板是与总部设在意大利的 Solbian Energie 合作开发的。BIPV 板结合了透明 Lexan Thermoclear PC 板和来自 Solbian 的柔软的光伏层压片晶电池。面板具有优良的保温性能,相比传统的双窗格玻璃面板可以减少高达 17% 的能源消耗。它们还有助于减少大片建筑玻璃的冷负荷和眩光。Lexan BIPV 板的好处还有便于运输和安装,为建筑师提供更大的设计自由度。

沙特基础工业公司还推荐一个新的 Lexan PC EXL 共聚物用于光伏 (PV) 连接器和接线盒。这些组件的小型化趋势的重点在于紧密设计的光伏组件。Lexan EXL 9330S 符合 UL 标准与 PLC-2 等级,这意味着它在水分和盐的存在下耐电弧,可用于靠在一起的部件。阻燃材料也符合 UL94 V-0 标准 (0.8 mm),允许设计更薄壁的制作^[83]。

光学系统用塑料 随着光学技术领域市场的快速增长,透明塑料作为光学元件和系统所使用的最先进的多功能材料,变得日益重要。光学技术快速增长源于持续的生产改进,扩展了应用范围以及全新的产品和应用,例如生产工程、图像处理与测试技术、医药技术与生命科学、照明技术、光学元件和系统等。与光学技术成功商业化密切相关的材料包括热塑性和交联透明塑料。在光学和光电系统,塑料有些情况能担当传统材料如玻璃的功能。塑料因为有更广的设计自由度,为光学系统奠定了新功能设计的基础。随着光学技术市场的成功,透明塑料如 PMMA 和 PC 的消费增长也持续增加(除开 2008 年和 2009 年的经济危机之外)。塑料应用于光学系统如今已是随处可见:如汽车领域的雨量和光线传感器、顶部显示器、照相系统、医疗用途如内窥镜和诊断设备、照明设备、超市收银台的扫描仪,而目前透明塑料最大的增长市场是平板显示器和 LED 技术^[84]。

LED 照明技术盛行 无论是用于注塑的粒料,还是板材或薄膜,定制的 PC 和共混物对于照明装置的光学件都变得越来越重要,原因是 LED 光学技术越来越多的使用,产品包括漫射器、反射器、光纤、聚焦镜片、外壳和散热器等。LED 灯变得越来越流行,提供室内照明,建筑物照明,公共区域如街道、广场的照明,汽车工程照明,广告和贸易展览照明以及显示技术。LED 灯比白炽灯消耗更少的能量,因为发出的是冷光,对灯泡组件产生的热应力更少。所以,灯泡组件可以用热塑性树脂代替金属、玻璃等材料,有足够多的理由选择 PC 生产光学组件,用于所有的用途。PC 的设计灵活性是金属和玻璃所无法相比的,如果数量足够大的话,可以注塑成型,因而更经济。PC 具有独特的高透明性、高耐冲击性和高耐热性(耐热高达 120 °C)以及固有的阻燃性。

针对 LED 的发展趋势, Bayer 开发了 Makrolon LED 新系列, 用于注塑或挤出生产透明光学器件, 如透镜、光导、反射器、漫射器等。材料有无色、水晶透明、略带蓝色变种, 黏度和耐紫外线可变化。Bayer 还在研究用 PC 高效地制造厚的 LED 透镜的方法, 关注的焦点是 LED 准直器。LED 汽车前大灯可能是其最有吸引力的用途之一。目标是直接用 PC 生产透镜, 具有定位和调整的元素, 有节省空间、安装成本低、质量轻的优点。为此 Bayer 开发了一种多层注塑工艺, 第一步预成型, 第二步再重叠模塑。Bayer 公司为多层注塑成型还开发了一种仿真模型。通过一种新的测试技术可以准确跟踪冷却过程中透镜内部温度的变化。除了透明光学件, Bayer 还提供高反射率白色的 Makrolon RW 系列产品, 具有高漫反射, 用于注塑成型漫射器。PC 优异的表面性能使其成为反射器件的理想材料, 如金属反射镜、挡板。PC 的表面性能得益于其无定形结构, 优于半结晶材料。Bayblend、Makrolon、Apec 系列适合要求注塑不同最大服务温度的制件。PC 还可用于 LED 的热管理。高导热 PC 用于 LED 散热片, 典型的材料是 Makrolon TC8030, 一种阻燃 PC, 热导率为 $22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 2 mm 阻燃性达到 UL94 V-0 级。LED 技术中还用到许多的 PC 半成品, 一个例子是 PC 漫射板, 包括 Makrolon DX warm 和 Makrolon DX cool 漫射板。Makrolon RX 生产的 PC 板可制造理想的漫射反射器, 反射率大于 95% (ASTM E 1331)。共挤出可赋予 PC 板其他性能, 如磨砂表面、耐紫外线等, 板材表面一层类似玻璃的表层可提供耐磨和耐紫外线性, 其结果是提高了耐擦刮和耐磨性能, 使用寿命延长。用于 LED 光学市场的 Makrolon 板材符合美国 UL94 和多数欧洲阻燃标准 (EN 13501-1、BS 476-7、DIN 4102-2)。Makrofol LM 系列薄膜可用于 LED 系统, 通过薄膜的漫射作用使 LED 光由针点转化为同质化单色光。Makrofol LM 903 反射薄膜是白色、可热成型的半成品, 反射率高达 97% (ASTM E 1331)。Makrofol LM 297 是特殊的具有精细浮雕透镜状导光镜片。Bayer 目前仍在与光学行业的合作伙伴一起开发具有新的复杂功能的薄膜级别^[85]。

汽车玻璃获 SPE 奖项 美国塑料工程师协会 (SPE) 2012 年 11 月颁发的汽车创新奖, 一些欧洲聚合物生产商和加工商都有入围。拜耳材料科技 (BMS) 提供的模克隆 LED2245 级别 PC 用于福特 2013 款林肯 MKZ 前照灯镜头。Eschenbach Optik 模塑了该组件, 入围车身外部件奖项。消色差的塑料透镜, 其微结构特征允许由单模生产的单件式 PC 镜片产生两种不同的波束 (高、低光束)。其他塑料玻璃应用也入围同一奖项类别。Freerglass 是加工商, Sabic 是材料供应商, 应用在 2011 年雪铁龙 DS5 的后角窗上。窗户由 Lexan GLX 143 PC 生产, 被集成到车辆的空气动力学扰流板和 D 柱和车顶支柱上。拜耳另一 PC 级别模克隆 AL2447, 用于通用汽车 2013 别克 Enclave 车型的照明透镜。在此应用中, 热成型的 PC 薄膜用于车内灯的透镜, 有两种不同的微观结构, 来平衡不同的光学性能^[86]。

PC 玻璃部件的等离子涂层处理 Sabic 公司和日本 Ulvac

公司合作推出了 Uglaze——一个为汽车玻璃用 PC 组件生产等离子涂层的系统。机器由 Ulvac 公司生产, 为 Sabic 的 Lexan 树脂和 Exatec 等离子涂层而设计, 使 OEM 厂商能够生产质量轻、空气动力学的玻璃组件, 包括侧窗、后窗、前后扰流板和天窗。随着这种高容量的涂层技术的使用, PC 玻璃将会在汽车设计中发挥更大的作用, 为提高燃油经济性、降低排放和提高车辆的行程做出更大的贡献。有了该设备, 汽车制造商可以充分利用 PC 上釉技术, 并将其集成到他们的车辆。Exatec 涂层技术在加工时间上提供了显著的优势, 比其他用于 PC 玻璃的等离子涂层技术快至少 30 倍^[87]。

双注射 PC 车窗/扰流板组合 已经在欧洲上市的新菲亚特 MPV (多用途车) 将在 2013 年初亮相美国, 是在美国第一个使用的双注射注塑压缩成型的固定式侧车窗, 允许空气动力扰流板的无缝集成。后侧车窗由沙伯基础创新塑料的透明 Lexan GLX PC 和黑色的 Cyclopol PC/ABS 成型。据报道, 这些材料与玻璃相比, 质量减轻约 35%, 并提高空气动力效率^[88]。

汽车内饰件用 PC/ABS Styron 与 PolyOne 合作为宝马公司开发的耐紫外线和耐水解稳定的 Pulse GX50 PC/ABS 合金, 于 2011 年上市, 从 2012 年开始用于宝马 1 系和 3 系汽车的内饰件。奥迪 Q3 也采用 GX50, 因为与 Pulse A35-105 相比, GX50 的 PC 含量更低, 所以价格上更经济。其制件为松露米色, 比 A35-105 的价格低 7%, 质量轻 3%。新的 GX70 和 GX90 级别通过提高 PC 含量改进了耐热性和延性。更高耐热性的 GX90 用于直接暴露的空气囊顶部支柱^[89]。

满足更严格的列车防火标准的 PC 品级 Sabic 开发出新的聚碳酸酯树脂和板材, 用于铁路座椅应用, 满足消防安全 CEN/TS 45445 标准的要求。新的 Lexan FST3403 PC 共聚物为注塑级, 用于列车座椅背壳和侧盖, 在欧洲 CEN/TS 45445 标准生效的两年前推出。共聚物由德国的 Currenta 研究所根据标准的要求测试, 经认证符合危险级别 3, 达到最具挑战性的水平。根据 ISO 5660-1 测试了材料的热释放, 依据 ISO 5659-2 测试了烟密度和毒性。该材料还提供高流动性能, 这意味着注射成型大型零件 (如靠背外壳) 没有表面缺陷。可用通常用于 PC/ABS 材料的模具成型。

Sabic 还开发了新的可热成型的板材, 在 2012 年 9 月柏林的 InnoTrans 展会上推出。Lexan H6500 是符合 CEN/TS 45545 标准的 PC/ABS 板材, Lexan H6200 板材是符合德国 DIN 规范的新级别。Lexan H6500 可在比传统的 PC 材料较低的温度下热成型。Lexan H6200 适用于要求不高的应用场合, 如外罩^[48]。

家具用途透明阻燃 PC 透明家具符合家具行业追逐时尚和快速增长的需求, 其所使用的透明材料具有阻燃性 (这取决于材料的厚度), 能满足 DIN 4102 Class B 和 UNI 9177 Class 1 这两项标准, 特别适于公共建筑物。Bayer 材料科学公司现已开发出两种满足上述要求的新品级 PC。Makrolon FU1007 由于易于流动而适于更为传统的设计应用, Makrolon FU4007 具有更高的机械强度。它们都能抗紫外老化, 并且易于加工和

着色。公司根据家具生产商的要求开发的这两种产品,能满足公共建筑物对阻燃性的特殊要求^[89]。

拜耳 PC 成为日本重建项目选择材料 拜耳公司的高性能塑料片材已被日本东北灾区的农业重建项目选作建材,由于两年前一场地毁灭性的地震和海啸。材料用于当地一家称为 VEGI 梦久原农业公司的新的温室。它由丰田汽车公司子公司与当地政府的合作建立。由于具有良好的热绝缘性,多壁的透明聚碳酸酯板已被选用。选定的塑料板材轻便、耐用、易于安装。该材料还用在巴西利亚的巴西国家体育场,以及波兰格但斯克的波罗的海竞技场的屋顶结构,2012 年欧洲足球锦标赛曾在此比赛^[90]。

拜耳 PC 材质保护消防员 消防队员安全设备制造商波兰 KZPT 公司使用拜耳材料科技的透明耐热 PC 品级 Apec FR 1892 生产消防头盔面罩。KZPT 通过注塑成型面罩。该公司的产品主要销售给东欧国家和中东的消防员。公司研究了一系列适用于此应用的塑料,发现只有来自拜耳材料科技的产品提供满足国际标准的高水准的防火和阻燃性能,且具有所要求的机械强度。Apec FR 1892 阻燃,并具有良好的耐热性。它符合欧洲标准 EN 443: 2008,该标准制订了消防头盔的保护功能要求,规定面罩必须保护穿着者的脸远离火焰、热和火花。Apec 防冲击性能高,热稳定性好,这也是用于防护头盔的一个重要的先决条件。因此为消防员的脸防止飞溅的碎片提供尽可能最好的保护^[91]。

新的易于流动的医疗级 PC Bayer 公司新推出一种完全高流动性医疗级 PC Makrolon Rx2440。当其经 γ 射线或电子束辐射或 ETO 杀菌时,在色移方面具有更快的恢复时间。这满足 ISO 10993-1 和 USP VI 级关于生物相容性的应用要求。新品级专为在无氧的环境中辐射灭菌研发,同等品级 PC 树脂则可能需要更长的时间来实现自己最终辐射后的颜色。这也满足了更薄壁厚设计和模具制造商需要更高生产效率的趋势^[92]。

3.3 聚甲醛 (POM)

表 9 为各公司预测的 2015 年 POM 的生产能力^[93]。

适于汽车内饰的新型抗紫外增韧聚甲醛 Ticona 公司研发出一种新的混合技术以克服先前的冲击改性聚甲醛遇到的问题,从而可生产出新一代抗紫外的增韧改性聚甲醛,同时还提高了材料的机械性能和加工性能。多种冲击改性剂已被用于提高聚甲醛的冲击强度,但都是以降低聚甲醛的硬度和拉伸强度为代价的。聚甲醛具有高结晶度及与多数增韧改性剂的不相容性,因此很难对其进行改性。而且,增韧改性聚甲醛由于提高了光散射性因而很难着色。当应用在汽车内饰上,相比典型的非增韧改性的抗紫外聚甲醛,传统的增韧改性配方更容易变色。其最新的混合技术能提高聚甲醛基体和增韧改性剂之间的相容性。通过将功能基团(如羟基)引入聚合物分子链,可使得聚甲醛树脂通过多官能偶联剂与增韧改性剂(如热塑性聚氨酯弹性体 TPU)发生反应。这样的化学偶联最终提高了聚甲醛与增韧改性剂之间的相容性。改善的相间粘连将进一步提高共混物的机械性能,特别是冲击强

度和熔接痕。在熔融加工过程中,还会产生更少的相分离,从而减少模具沉积和分层。相容性的提高还将有利于增加增韧剂的含量。在典型的添加剂含量下,新的混合技术可使其卡毕缺口冲击强度比标准冲击改性聚甲醛提高 75%,同时保持与之相当的硬度和拉伸强度^[94]。

表 9 各公司预测的 2015 年 POM 生产能力(单位: kt/a)

Tab 9 The predicted capacity of POM of major companies in 2015

公司	生产能力	产地
宝理塑料	308	日本/中国台湾/马来西亚/中国
Ticona	240	德国/美国
DuPont	162	荷兰/美国
韩国工程塑料	140	韩国
三菱工程塑料	120	日本/泰国
云天化	90	中国
蓝星	40	中国
中海油天野化工	60	中国
神华宁夏煤化集团	60	中国
开封龙宇化工(永煤)	40	中国
天津碱厂	40	中国
其他	289	旭化成/台塑/科隆等
总计	1 586	

低甲醛释放缩醛树脂 德国 Ticona 公司开发了一种低释放量的缩醛树脂,将应用于戴姆勒 B 级车的内饰紧固系统。Hostaform XAP2 达到了德国针对汽车内饰甲醛释放量的严格标准。这种新型缩醛树脂目前被用来生产座椅套的紧固系统。XAP2 缩醛无色树脂级的甲醛释放规定限额达到了 2×10^{-6} ,彩色和定制品级达到 5×10^{-6} ^[95]。

低排放 POM 世界上最大的转向系统生产商之一 ThyssenKrupp Presta,选择杜邦公司的低排放 POM Delrin100PE 来制造缓冲器,在通过机械调整使可调式转向柱达到充分水平时,起到缓冲冲击的作用。传统上,Delrin 聚甲醛均聚物用于这类应用中,因为它们具有高的弹性和刚度,而它们的低摩擦因数使部件在导轨上容易移动,无噪音,保证车辆的使用寿命。选择聚甲醛 100P,是因为 ThyssenKrupp Presta 需要满足严格的排放要求。低排放级别适用于汽车内饰件,因为其中挥发性物质的排放量受到严格限制^[96]。

POM 半成品 聚甲醛均聚物提供了令人信服的机械性能,如强度和刚度,而聚甲醛共聚物则具有良好的耐化学性。德国 ENSINGER 有限公司提供新的半成品(POM-C),它结合了这两种类型聚甲醛的优异特性。相比于以前的产品,它的冲击强度也得到了提高。其新特点主要是有利于食品加工过程。改进的机械性能结合不受损失的耐化学性(对常规清洁剂),在这一领域进一步扩展了 POM 作为一种通用型的工程聚合物的应用范围。当然,TECAFORM AX 符合 FDA 和(EU) 10/2011 的规范要求,能反复接触食品。对于机械工程应用,涉及接触的润滑剂,其增强的耐化学性相对于均聚物材料提供一个额外的好处。其他将受益于这个新的中间产品的应用领域包括:运输和材料处理行业、汽车行业、电子和电气工程、家用电器和精密工程。典型的应用是搅拌和捏合设备、压路机、脚轮、滑动轴承、滑动导轨、齿轮、弹簧元

件、连接器、绝缘子、房屋部件、快速连接器和密封件^[97]。

3.4 热塑性聚酯

印度 JBF 公司将建造欧洲最大的 PET 树脂工厂 印度聚酯生产商 JBF 工业公司计划建成欧洲规模最大的 PET 工厂, 这座额定年产量达 432 kt 的生产厂将位于比利时海尔, 定于 2014 年建成。JBF 公司计划采用 BP Chembel 公司从海尔附近的工厂提供的纯化对苯二甲酸原料来生产高品质的 PET 球团。该厂将安装一条 54 kt 年产能的薄片到树脂再生生产线, 该厂生产所用的对苯二甲酸原料的 25% 可用再生材料。在全球其他地区, JBF 集团下属的 JBF RAK 公司与阿联酋投资局合作, 在阿联酋建有一座 40 万 t 年产能的包装级 PET 树脂生产厂。该公司还在该厂投产了 3 条年产能达 72 kt 的双向拉伸 PET 薄膜生产线。JBF 集团目前正在计划通过旗下的一家子公司, 在 2013 年 6 月在巴林新建一座 9 万 t 年产能的聚酯薄膜工厂, 且已决定在印度班加罗尔新建一座 125 万 t 年产能的对苯二甲酸工厂^[98]。

俄罗斯 Polief 宣布 PET 扩产计划 俄罗斯 PET 生产商 Polief 宣布, 其位于俄罗斯南部的聚合物工厂将扩产。该聚合物工厂位于布拉戈维申斯克 (俄罗斯远东地区), 目前产能为 14 万 t/a, 计划提产至 21 万 t/a。此次扩展计划的投资金额为 4 000 万欧元, 新增产能有望于 2013 年中旬投产。扩产项目的第一阶段是在该厂建立一个冷却塔, 冷却循环水。预计将于 2012 年年底开始动工^[99]。

聚酯生物聚合物的更多选择 限制生物聚合物增长的因素之一是相对较少的供应来源。改变的到来是由于更多的美国公司加入到 PHA (聚羟基脂肪酸酯) 的先驱——Metabolix 公司的 PHA 竞争中。

其中一家新公司是 Meredian 公司, 最近宣布建立了全球最大的 PHA 生产厂, 满负荷生产的产能达到 27.2 万 t/a。Meredian 使用的技术是 2007 年从宝洁公司收购的, 细菌发酵工艺利用可再生的植物油。其产品在价格上可以与传统的石油基塑料竞争。产品经第三方公司认证, 符合 ASTM 的生物降解要求, 包括在海水条件下。公司还希望产品能通过食品接触批准和堆肥认证。

另一家加入 PHA 生物塑料的新公司是 Newlight 技术公司——一家 2003 年成立的新公司。该公司一直保持低调, 同时完善其专利的生产工艺和产品。公司称, 他们一直保持低调, 直到可以证实产品的价格和性能超过商品塑料。公司最新的取代前一代类似能力的 45 t/a 的生产装置的启动, 显示已经达到这一目标。其生产成本明显低于其他 PHA 和一般商品塑料。其独特的生产过程中不使用任何植物油、糖、淀粉或纤维素。它使用了专有的来自于微生物的“生物催化剂”, 直接将混合有温室气体 (甲烷和/或二氧化碳) 的空气转换成塑料。这个过程被说成是“碳负值”, 使用的大气中的碳值比生产过程中释放的碳值高 (包括过程中消耗能量)。通过与主要配混厂的战略联盟, Newlight 已经开发了刚性和柔性的 Airflex PHA (用添加剂改性), 设计用于取代石油衍生物 HDPE、LDPE、LLDPE、PP、HIPS、ABS、亚克力和 TPU。例如,

Airflex 5M1 是注塑级, 缺口冲击强度为 213.5 J/m, 伸长率为 5.2%。其产品与 PE、PP 和其他树脂相比, 显著地节约了成本。主要开发的用途包括家具配件、食品存储容器、包装薄膜、仿 TPU 材料^[100]。

生物 PET 的新的更经济的方法 Micromidas 公司开发出一种从纤维素生物材料和乙烯生产对二甲苯的催化路线。最近的试验表明, 该工艺不涉及发酵, 与石油衍生的对二甲苯相比, 具有成本竞争力。对二甲苯构成了 PET 树脂分子 70% 的链段。到现在为止, 只有基于乙二醇的 30% 部分可再生, 是来自甘蔗乙醇衍生得到的乙烯。Micromidas 的研究课题是可口可乐、百事可乐和其他急切寻求 100% 生物基 PET 的公司进行的几个项目之一。Micromidas 在调试试验厂房, 该生物基对二甲苯的产能为 500 kg/d^[101]。

新的无定形 PET 更易挤出吹塑成型 伊士曼化工有限公司推出新的无定形 PET Aspira One, 与用于挤出吹塑成型手柄瓶和大瓶的现有 PET 树脂相比, 提供了可回收、产品性能、加工性能及美学性能的最佳平衡。其他挤出吹塑成型 PET 树脂 (EPET) 以结晶粒料出售, 特性黏数高达 1.0 dL/g, 通过固态增黏处理来达到所需的熔体强度, 这可能会导致凝胶, 研磨困难, 并且需要较高的干燥温度和处理温度。相对应的是, Aspira One 以无定形粒料出售, 具有标准瓶级特性黏数 0.7 dL/g, 采用标准的干燥和加工温度。Aspira One 的飞边和纯粒料都是无定形型, 使其更容易再生加工。而通用的 EPET 树脂在与结晶粒料重复使用之前, 通常需要将无定形料先结晶化, 这个附加的过程, 需要额外的设备和能源消耗。Aspira One 的其他优点还包括: 较低的加工温度使聚合物降解减少 (特性黏数损失), 更均匀的熔体 (没有凝胶或未熔物), 没有熔体破裂, 所有这一切导致在往复螺杆机和梭式机成型后具有优异的清晰度。成品瓶的韧性据称也比 EPET 更好^[102]。

用于汽车照明系统的导热 PET DSM 新加坡工程塑料公司推出了新的导热性热塑性塑料, 旨在克服组件如雾灯外壳和镜架的热管理问题, 且不增加车重。Arnite XL-T PET 从 Arnite XL 开发而来, 结合了高耐热性与低挥发性能, 提供了一种可替代金属和更昂贵的耐热热塑性塑料的材料。公司声称, 由于其较轻的质量, 新牌号比同等的金属具有较低的碳足迹; 因为其较低的吸水率和更好的热分布, 比同等的热塑性塑料具有更长的寿命^[103]。

rPET 共混物获批可用于食品 西班牙的塑料包装集团 La Seda 的 PET 分部 Artenius 公司已开发出一种新的 PET 树脂, 由原生 PET 树脂与消费后回收的 PET 混合生产, 已被批准用于直接接触食品的包装。专有的化学回收过程将透明和浅蓝色消费后的 PET 清洗后, 转换成薄片, 碎片通过糖酵解的过程解聚, 废料的 PET 链被分解成小片段。来自消费后 PET 的二羟乙基对苯二甲酸乙二醇酯单体 (BHET) 段与来自天然原材料的 BHET 混合, 相互反应形成均匀的颗粒。弗劳恩霍夫研究所的污染检测显示, 新树脂像 100% 的纯聚合物一样纯。新材料 Artenius Unigue 有 9 个品级, 分别含 10%、25% 或 50% 的消费后回收物。已通过欧洲食品安全局 (EFSA) 对食

品接触容器的要求, 针对消费后的 PET 含量高达 50% 的产品, 已收到了美国食品和药物管理局 (FDA) 无异议函^[104]。

EFSA 批准接触食品的 PET 回收 欧洲食品安全局 (EFSA) 已宣布安全使用再生塑料与食品接触的技术, 它们来自 10 个回收流程, 第一时间发布了这样一个正式的意见。这些流程中的 4 个基于 Vacurema Prime 技术——LuxPET, Jay-plas, PolyQuest 和 CIER, 5 个基于 Starlinger IV+ 技术——Pre-formia、STF、MPTS、PET-PET 和生态塑料系统, 还有 PETUK SSP。在所有情况下, 这些技术把废塑料研磨成小薄片, 去污, 然后再加工成食品包装中使用的塑料。欧洲食品安全局已经宣布这些是安全的, 收集的非食品类 PET 消费品不超过 5%, 这些过程在明确界定的条件下操作^[105]。

“奶牛斑点” PET 瓶 德国硬质塑料包装公司 Gizeh 推出了新系列的多色 PET 瓶, 具有醒目的“奶牛斑点”设计。瓶子有几种形状和大小, 适合用做牛奶、软饮料或能量饮料的容器。该 PET 瓶不对称, 基于多组分瓶坯, 由德国 Inotech Kunststoff 开发。在 2011 年 12 月, Gizeh 开创了在传统的两阶段拉伸-吹塑成型系统上用红外线加热生产多种颜色的 PET 瓶。相对于以往的设计, 该“奶牛斑点”设计既不是垂直对称, 也不是左右对称的。这对生产过程中的技术要求非常高。Gizeh 的多色 PET 瓶, 可以有不同的颜色组合, 包括有色和透明的区域, 透明区域能显示内部的产品^[104]。

表 10 列出了 2011 年世界 PBT 生产商的生产能力^[106]。

激光焊接透明 PBT 的新用途 巴斯夫两年前研发出来的一款产品——激光焊接透明 PBT 树脂 Ultradur LUX (20% 玻璃纤维增强 PBT), 目前被应用于一种新型风门片控制执行单元的盖板。这个小小的执行单元, 是由齿轮、电动马达和电子装置组成的, 用于控制机动车辆的风门片, 有助于提供更好的空气动力学性能和降低二氧化碳的排放量。Ultradur LUX PBT 树脂即使在潮湿环境下也具有要求严格的刚度和尺寸稳定性; 并在 800 ~ 1 100 nm 的近红外区 (激光穿透焊的关键区域) 具有高透明性。这种提高的激光透明度意味着它比其他品级的 PBT 能更快速地焊接。另外, 其加工范围更广, 加工时对材料的损伤也更低^[107]。

注塑成型食品包装的 PBT 由于 PBT 的特殊性能, 以前主要用于电子产品外壳, 而今也能应用于注塑成型刚性的食品包装。PBT 材料提供了良好的对蒸汽、氧气和矿物油的阻隔性能, 不需要额外的涂层。德国巴斯夫公司已经开发出用于该用途的 PBT 材料 Ultradur FC (FC 代表 food contact, 食品接触)。这些高流动级的 PBT 还具有其典型的优点, 如热稳定性, 耐化学性, 刚性和强度, 它们适用于薄壁注塑成型食品、化妆品等的包装。咖啡胶囊、微波炉包装以及美容棒的内部组件是其中的一些应用。一些包装原型在 Fakuma 展会上第一次展出^[108]。

LED 电视用高性能聚酯化合物 苏威特种聚合物美国公司推出一类新的高性能聚酯, 与其他 LED 电视、室内/外照明应用的竞争材料相比, 可提供更高的热稳定性和光稳定性。牌号为 Lavanta, 它们基于许多类聚酯树脂如 PCT 和 LCP。该

系列中第一个品级 Lavanta 5115 WH 011 为 PCT 基、15% 玻纤增强的注塑成型化合物, 专用于表面贴装技术的 LED 电子封装。即使在经过热和光老化之后, 该牌号仍具有大于 95% 的反射率, 且保留优异的白度。也就是说, 在高焊接温度下 LED 也具备出色的可靠性。该材料可填充 LED 需要的薄壁制品, 由于其低吸湿性和特殊的熔接线强度, 因而拥有极佳的尺寸稳定性。Solvay 公司计划不久将推出更高热和光稳定性的改进品级, 使产品的使用寿命更长, 可靠性更高^[109]。

表 10 2011 年世界 PBT 生产商的生产能力 (单位: kt/a)

Tab 10 The capacity of PBT of the world manufactures in 2011

公司	地点	生产能力
WinTech 聚合物	松山、富士	70
三菱化学 (MEP)	四日	70
东丽	爱媛	24
日本合计		164
长春石化	中国台湾	150
新光合纤	中国台湾	60
东丽/BASF	马来西亚	60
蓝星集团	中国	60
仪征化纤	中国	20
其他	亚洲其他	20
亚洲其他地区 (除日本)		370
Sabir	美国	100
Ticona	美国	65
Lanxess	美国	40
DuPont	美国	40
美国合计		245
BASF	德国	100
DuBay (DuPont/Bayer)	德国	80
Ticona	德国	65
Evonic	德国	28
DSM	荷兰	10
欧洲合计		183
世界合计		1 062

LED 包装用耐高温高反射 PCT 泰科纳开发出新一代的 Thermx PCT, 使其满足具有严格要求的 LED 反射器, 特别是高亮度、中等功率的 LED。Thermx LED 0201 和 LED 0201S 是纤维填充、超白 PCT。它们满足 LED 反射器所要求的苛刻的热和光稳定性, 高的初始反射率, 高的反射率稳定性, 硅胶黏合力, 加工性, 表面贴装回流焊接能力和低的吸湿性。相比常用的高温尼龙如 nylon9T 和 nylon6T, Thermx PCT 提供更好的色彩和在热和光作用下反射率的稳定性。两品级大多数优点一样, 但 0201S 具有更高的断裂伸长率和冲击强度^[110]。

用于气动管道传输的共聚酯 Pevco 采用伊士曼化工有限公司的 Tritan 共聚酯开发出新的用途——医院气动管道传输系统, 用于在实验室、药房、血库、手术室、急救室之间运送病人的关键材料。新的 Pevco TEC-6 气动管道是专门为 Tritan 而设计的。除开与伊士曼技术专家紧密合作外, Pevco 还选择了以前用过 Tritan 的定制模型商。其水晶般清晰的透明度, 使医院工作人员在打开之前能看到里面的东西, 因而提供更高的安全性。它也提供了更高的耐用性, 以承受不断

的药物和标本的处理和运输,并为器件提供了较柔软、容易抓取的表面,提高了工效。TEC-6 代表直径为 15.24 cm (6 英寸) 的符合人体工程学的管道,有黑色/透明、红色/透明、蓝色/透明和绿色/透明几种颜色,医院可根据颜色来区分输送的内容^[111]。

新型医用共聚酯 伊士曼化工有限公司在美国加州的医疗器械设计与制造 (MD&M) 西部展会上展示了共聚酯和聚酯弹性体的新商业用途。腹腔镜镜头内部清洁系统 (LLICS) ——在微创手术中原位清洗腹腔镜镜头的外科手术器械,其手柄由伊士曼的 Ecdel 共聚酯 TPE 和 Eastar PETG 共混物制造。该共混物由 Melicor Medical 公司生产,混合物提供了所需的灵活性和耐用性,带来一个活铰链般的握持手感。IPG Photonics 是一家高功率光纤激光器和放大器的制造商,公司开发了一项用光纤激光器焊接透明聚合物的技术。该技术可用于焊接由伊士曼的 Tritan 共聚酯和一系列的透明或半透明聚合物生产的医疗设备和其他产品,焊接后通过人眼看不出来。它已被证明对 Tritan 共聚酯的焊接强度高,同时保留材料的强度、透明度和加工性。该新技术省去了通常激光焊接所需的添加能量吸收添加剂的需求^[112]。

名厨选择伊士曼 Tritan 诞生于奥地利、总部设在美国的知名厨具制造商沃尔夫冈·普克,推出的一系列厨房电器已使用伊士曼的 Tritan 共聚酯。使用 Tritan 共聚酯的新的 3 月美国芝加哥国际家庭用品展伊士曼的展台上得到展示。Tritan 提供韧性、洗碗机耐用性、透明性,且不含双酚 A。公司声称,该聚酯材料能承受反复清洗。公司计划在更多的沃尔夫冈·普克品牌产品中使用该材料^[113]。

生物基 PHA 增强 PVC 加工和性能 Metabolix 公司已开发出一系列生物基 PHA 共聚物,可用作刚性和柔性 PVC 的冲击改性剂、增韧剂、加工助剂。PHA 是一种生物树脂,由植物淀粉通过微生物发酵产生。新的 PHA 共聚物易于与 PVC 混合,并可以充当高摩尔质量、易于分散的增韧剂,具有低迁移、低萃取物、挥发损失少和易染色等特性。不同于普通的增塑剂,它们不会降低 PVC 的韧性。相反,其主要好处是抗冲击改性,PHA 橡胶共聚物据称胜过最好的 MBS 核/壳抗冲击改性剂,且不损失 PVC 透明度和 UV 稳定性。作为加工助剂,PHA 共聚物的金属黏附性促进了 PVC 的剪切熔融,防止过热和降解。也允许在较低的温度下混合。Metabolix 公司与混配商 AlphaGary 公司合作,验证新的 PHA 共聚物。Metabolix 公司计划在西班牙建一家 9 kt/a 的工厂生产这些产品。公司可提供样品。公司还致力于 PHA 用作 PLA 生物聚合物的改性剂的工作^[114]。

3.5 聚苯醚 (PPE)

表 11 是世界各大公司的 PPE 聚合能力^[115]。

回收 PPE 用于保险杠 1987 年,通用别克首次以塑料代替钢生产了汽车保险杠,采用的是 GE 塑料的 Noryl GTX 树脂注塑成型,实现了这一里程碑式的商业突破。此后,其他各大汽车公司纷纷采用树脂来生产保险杠。如今沙伯基础创新塑

料 (GE 塑料集团的继任者) 又宣布了新的里程碑。

表 11 各公司的 PPE 生产能力 (单位: kt/a)

Tab 11 The capacity of PPE of some companies

公司	国别	2011 年	复合公司	复合地点
Sabic	美国	100	Sabic	日本、中国、韩国、泰国、印度、新加坡、美国、荷兰
荷兰旭化成	新加坡	35	旭化成	日本、中国、泰国、新加坡、美国
三菱瓦斯化学	新加坡	27	三菱工程塑料	日本、中国、泰国、越南
蓝星集团	中国	12	蓝星集团	中国

公司开发出一种后工业再生 (PIR) 级别的 Noryl GTX,用在雷诺 2013 克里欧 IV 型保险杠上,还将用在其佐伊电动汽车上。采用 Noryl GTX PIR 是雷诺 ICARRE95 (创新汽车回收+95%) 项目的部分,以满足欧盟的最终报废汽车 (ELV) 的要求。雷诺的目标是 95% 回收率的 ELV 材料。Noryl GTX 是 PA/mPPE 合金,PPE 的高耐热性,使之能承受汽车在喷漆线中所使用的温度。材料还表现出强的耐化学和耐冲击性。新的 PIR 级,来源于车身面板,符合规定的汽车的质量和性能标准。

另一个新品级是 Noryl GTX 989,被三菱用作 2013 欧蓝德运动车型的前保险杠。989 品级的耐热性比以前品级高 10 °C,使得它适用于较高温度的在线喷漆。下一代的 Noryl GTX 98X 系列材料的线性热膨胀系数比以前等级降低 10%,增加了尺寸稳定性,改进了间隙和齐平管理,给汽车设计师自由,可生产更大、更高精度的车身板。三菱利用这个改进的设计自由度,将能量吸收支架集成到保险杠,以改善对行人的保护。验证研究表明,Noryl GTX 树脂保险杠的头部受伤标准值 (HIC) 比钢材保险杠低 25%。新的欧蓝德运动的塑料保险杠减少车辆的质量达 3 kg。鉴于美国最近公布的燃油经济性的规则,这个质量的减少就显得尤为重要^[116]。

Noryl GTX 在印度第一次用于注射成型翼子板 印度汽车制造商马恒达 (Mahindra&Mahindra) 在其一级供应商 Plastic Omnium 的支持下,采用来自沙伯基础创新塑料的 PPE/尼龙共混物 Noryl GTX 研制出印度首款注塑成型的塑料翼子板,此产品将应用于新型全球 XUV500 运动型多功能车 (SUV)。轻质、可在线涂漆的 Noryl GTX 树脂替代了钢材,帮助马恒达提升 SUV 的燃油经济性,减少废气排放,极大地改善了设计自由度,并增强对轻微碰撞的抵抗能力。塑料翼子板使 XUV500 成为同类产品中最轻的越野车之一。Noryl GTX 比钢材轻 50% 以上,注塑成型的翼子板能减轻质量 0.9 kg,减轻了 27%^[117]。

满足全球饮用水系统法规的 PPE 沙伯基础创新塑料在全球范围内推出了新的 30% 玻纤增强 PPE 合金,既符合当前欧洲和全球在饮用水系统所使用材料的持续性法规,又符合

新的 2016 年生效的更严厉的法规要求。Noryl FE1630PW 在冷热水系统中拥有优异的水文性能,应用包括加热和饮用水锅炉、面盆和淋浴喷头导水等部件。新的 PPE 在波动的温度(最高可达 85 °C)和压力下,包括水击作用下能提供长期的耐水性。其性能在沙特基础工业公司荷兰流体工程卓越中心实验室的测试中已被证实,加工性能也很优异^[118]。

4 特种工程塑料

4.1 聚醚醚酮

聚芳醚酮扩产约 70% 威格斯聚合物公司宣布将增加聚芳醚酮产能,到 2015 年初达到 7 kt/a。现在该公司是世界领先的聚芳醚酮(PAEK)供应商,产品还包括 Victrex PEEK 聚合物、基于 PEEK 的 Aptiv 薄膜、VICOTE 涂料和威格斯管,目前产能是 4.25 kt/a。在推出其新的总部设在英国的第三家独立工厂后,威格斯将其产量增加约 70%。这一战略决策,是因为取得了最后一个营业年度创纪录的营业额,以及 PEEK 在交通运输,工业和电子行业增长的巨大潜力。这项投资还支持该公司的高性能聚合物供应的长期安全^[119]。

苏威增加 PEEK 和 PAEK 产能 比利时苏威化工集团宣布其印度 Panoli 工厂的 KetaSpire PEEK 和 AvaSpire PAEK 聚合物的产能增加 70%。一半的产能增加是已经在线,其余定于 2013 年年中。由于其较高的性能,质量轻,易于加工,高性能聚醚醚酮和聚芳醚酮越来越多地应用于航空,汽车,医疗保健。苏威计划到 2015 年其在印度的销售额增加 1 倍^[120]。

医疗器械的永久性标记 工业打标专家德国 S+P Samson 公司采用德国威格斯公司牌号为 Victrex 的 PEEK 薄膜,现在已首次成功生产出医疗用标签,能承受医院的杀菌过程。这允许永久标记个人的医疗和手术器械。因此,仪器在使用过程中的路线可以在任何时候得到追踪。其目的是确保透明度,同时符合卫生质量要求。

医疗器械,如内窥镜和镊子的标记是一项艰巨的任务。常规的标志,如激光雕刻,在杀菌和之前的洗涤过程中会遭到破坏,尽管仪器完全适合使用,因此没必要将它们扔掉。跟踪仪器是非常困难的。在最坏的情况下,受污染的位置被发现为时已晚——往往只有当其他仪器也被污染。

S+P Samson 公司生产对标签基于 Victrex PEEK 的 APTIV 薄膜。该高性能聚合物能承受超过百次的清洗和消毒过程都完好无损,并满足医疗技术产品的高法规要求。此外,它的特点是具有很好的机械性能,耐高温高达 260 °C。它具有最小的吸湿性,耐环氧乙烷(ETO)灭菌等所使用的腐蚀性化学品。PEEK 即使经过无数次的蒸汽灭菌仍保持其性能。涉及到高辐射剂量和伽玛射线灭菌时,APTIV 薄膜也是一个理想的解决方案。

在医疗技术领域,有特殊要求的标签跟踪系统正变得越来越重要。而高性能的标签在其他卫生起着非常重要作用的工业部门也有未来,例如食品工业^[121]。

高流动性 PEEK 用于移液枪头 来自 Victrex 美国公司的 Victrex 90 系列中的未填充的高流动性 PEEK 品级已被 Mold Craft 公司用于成型小型的医用移液枪头,包括(厚度×长度)

0.381 mm×9.449 mm 和 0.203 mm×2.540 mm 两种规格。这是由于 Victrex 90 具有高强度和极高的流动性。Victrex 90 系列产品专为汽车、电子和航空领域中的复杂的薄壁制件而设计,可提供未填充品级和碳纤维或玻璃纤维增强品级^[122]。

可视的 PEEK 植入物 法国苏威特种聚合物扩大了其用于植入式医疗设备的 PEEK 树脂系列。一个新的无线可视配混品级 ZA-520 Zeniva 提供 X 射线 CT 和 MRI 成像系统的可视化图像对比功能。Zeniva ZA-520 配混料提供了植入物的可视性,这是竞争的金属基材料所没有的。新配混料可提供树脂料用于注塑成型,还提供棒材,可以高精度加工。根据 ISO 10993 标准的生物相容性测试,证明 Zeniva PEEK 没有细胞毒性、致敏、刺激或急性全身毒性反应^[123]。

Kuhne 公司用 PEEK 生产医用管 在医用管材的挤出加工方面,需求更加多样化,如更小直径、更高规格或更耐用性。美国挤出机制造商 Kuhne 采用垂直向上的挤出生产线生产出 PEEK 管材。管材通过安装在模头上方的烘箱实现退火,这使得管材的外径和椭圆度可得到精确控制。管材的外径公差达到 0.18 mm,椭圆度小于 0.25 mm。退火给予 PEEK 时间,在冷却时结晶更均匀,使其具有更优化的物理性能^[124]。

PEEK 用于牙科钻头 由于钻头的坏声誉,去看牙医是件痛苦的事情。现在对患者有一个好消息:由于一个新的塑料钻的特性,可以选择性地去除龋坏层,同时保证健康的牙齿毫发无损。德国 Gebr Brasseler 公司生产的 PEEK 钻头,4 个切削刃硬到足够去除龋齿材料,但软到能保护较硬的牙本质。新的 PolyBur P1 塑料钻像一个小的铣刀,在搪瓷牙被传统的硬质金属钻刺穿后得到应用^[125]。

PEEK 薄膜用于工业过滤 美国 Dexmet 公司是金属网板、箔材网板和聚合物网板的生产商,采用 Victrex 公司的 APTIV 薄膜生产 PolyGrid 塑料网板。这种 PEEK 基薄膜延伸了 Dexmet 公司的菱形聚合物网板的产品范围,它们在要求严苛的过滤腐蚀性气体或液体的用途中使用,要求其高温稳定性高,应用在半导体制、化学加工、石油等行业。Dexmet 公司传统上是使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚六氟乙烯(PFA)或聚三氟氯乙烯(ECTFE)来制造聚合物网板,这些材料都具有优异的耐温性和耐化学品,但是它们的力学强度不敌 APTIV 薄膜。随着市场对高性能薄膜需求的不断增长,Victrex PEEK 基 PolyGrid 产品成为满足严格性能要求的解决方案^[126]。

高模量碳纤维增强 PEEK Victrex 公司开发出一系列增强聚醚醚酮(PEEK)复合物,通过高模量碳纤维增强大幅改善了材料的强度、硬度和密度。新品级 PEEK HMF 基于 Victrex 90 系列 PEEK,后者已被广泛用于成型坚硬的薄壁制品。高模量的碳纤维可代替钢、铝、钛、黄铜、镁等金属,添加在高流动性的 PEEK 中就能应用在飞机系统的附件、工业机械、半导体和医疗设备。新产品经过了液压油、喷气燃料、燃油、油脂、润滑剂及其他航空用油的测试,而且还表现出出色的疲劳性能,长期使用温度达到 260 °C^[127]。

PEEK 用于高级眼镜框架的铰链 日本高级眼镜制造商 Boston Club 采用 Victrex 公司的 PEEK 开发了一种创新的无螺

丝铰链的眼睛框架。无螺丝铰链是 Boston Club 专门为 Japonism Projection 眼镜系列设计的。这意味着创造了一个高品质、耐用的产品,无需传统的铰链和安装螺丝。随着时间的推移,连续地磨损,眼镜的铰链、特别是小螺丝会变得有问题。新设计的眼镜铰链能可靠地连接眼镜框和眼镜臂,材料需要耐磨损、不可降解,比如眼镜会留在高温的汽车中。关合测试表明,传统的铰链经过 1 000 ~ 5 000 次之后开始出现磨损,但 Victrex PEEK 铰链 20 000 次之后仍然没有表现出疲劳或磨损的迹象^[128]。

蒂萨和威格斯开发 TIXPREF 复合材料 威格斯和蒂萨公司开发出 TIXPREF 预浸料,由 S2-玻璃纤维或碳纤维做成的单向带浸渍高性能 VICTREX PEEK 聚合物制得。TIXPREF 提供了许多优点,包括高达 65% 的纤维含量所带来的优良的机械性能。由于是热塑性塑料, TIXPREF 具有比热固性基材料较高的损伤容限,耐疲劳强度和刚度,并且纤维与基体具有优异的结合,因而该复合材料具有更长的寿命,且减轻了质量。复合材料也很容易和安全地处理,从而也适合用于自动化加工和非高压釜的制造方法。产品利用了 VICTREX PEEK 的出色特性,包括高达 260 °C 的工作温度,耐化学品和溶剂,优秀的耐水性等。蒂萨的柔性生产技术,允许纤维和基体的多种组合,所得到的复合材料可应用在航空航天、工业和医疗用途中不具有复杂形状的零件,如平面结构和板。通过加热预浸料和冲压成型 2 ~ 3 min,可能成型 2 mm 厚度的板^[129]。

碳纤维/PEEK 复合材料用于飞机托架 Tri-Mack 塑料制造公司开发了 Victrex PEEK 热塑性复合材料托架,用于飞机用途。根据当前的燃油价格,短程飞机每减少 1 kg,将为航空公司每年节约 100 美元。假设该复合材料托架比金属托架减重 100 kg,拥有 500 架短程飞机的航空公司每年的燃油费将节省 5 百万美元。该复合材料除开与不锈钢、铝、钛金属托架相比,减重 70% 以上以外,与热固性材料相比成型周期更短。热固性复合材料件的加工普遍需要数小时,而 Victrex PEEK 复合材料托架的制造周期以分钟计算。此外,该 PEEK 复合材料耐化学品性能好,优于金属材料^[130]。

4.2 液晶聚合物 (LCP)

图 1 是全球 LCP 市场的需求及预测。从图 1 可以看到,市场对 LCP 的需求在稳步增长。从地域看,中国消费量需求占 55%,日本占 16%,东南亚/印度占 7%,其他亚洲国家和地区占 9%,北美占 7%,欧洲占 5%,世界其他国家和地区占 1%。从用途需求看, SMT 连接器占 64%,电气/电子部件占 19%,音频视频/办公用品占 8%,汽车占 5%,其他占 4%^[131]。

薄壁电子电气用高流动 LCP 树脂 Ticona 工程塑料聚合物公司推出的高流动级无卤、阻燃 Vectra LCP 树脂主要应用于便携式电子设备领域。两种新的 Vectra LCP 树脂品级满足了在电子电器需求领域最新的发展趋势即小型薄壁化,智能手机件以及其他通讯设备的复杂结构件的成型加工要求。公司通过应用新的工艺技术,能够减小熔体黏度而不影响其

力学性能。牌号为 FIT70 的产品主要应用于紧凑型相机制件的成型加工; FIT72 主要用于薄壁件的连接,两种品级均为玻纤/矿物填充 LCP 树脂。其中, FIT70 品级具有高的流动性,在宽的温度范围内具有好的尺寸稳定性以及高精度自动对焦系统所需的良好的表面光洁度和良好薄壁制件的熔接线强度。此产品已经由韩国的 Hysonic 的有限公司应用于手机相机领域。同时新产品还提供了更宽的加工范围,从而减少了废料产生的缺陷。薄壁连接器 FIT72 拥有完善流动性,同时保持好了的力学性能,平整度极佳,同时保持前后回流焊接,并可能增加模具的腔数^[132]。

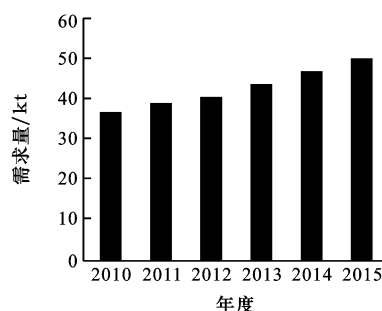


图 1 全球 LCP 市场的需求及预测

Fig 1 Market demand and prediction of LCP worldwide

4.3 聚苯砜

太阳能锅炉制造商使用 PPSU 替代钢 总部在西班牙的 Soterna 公司开发了一种带太阳能电池板系统的一体化热锅炉,可快速安装,成本更低。热锅炉由苏威特种聚合物提供的 Radel 聚苯砜 (PPSU) 树脂制造,它提供了长期的耐环境应力性,可长时间暴露在热氯水中。Soterna 决定采用 PPSU 替代传统的不锈钢,代表第一次在加压的太阳能电池板系统中使用热塑性塑料制造热锅炉。80 kg 的热系统尺寸为 2 029 mm × 1 020 mm × 240 mm,经测试能承受 600 kPa 压力和 95 °C 氯水。热系统由挤出型材构成,注塑成型的端盖焊接在型材上。型材相互连接,共装载 150 L 水。一体化热系统,减少安装时间 50%,由于省去了从锅炉到面板的管道,使成本降低。几个 Soterna 太阳能热系统在欧洲已安装成功,正进行测试^[133]。

5 热固性树脂

5.1 酚醛树脂

全球酚醛树脂所需苯酚量为: 2011 年 325.5 万 t, 2012 年 338.6 万 t (2012 年比 2011 年增长 2.9%)。2011 年全球苯酚总需求量为 877.1 万 t, 2012 年为 924.6 万 t (2012 年比 2011 年增长 0.3%), 用于酚醛树脂的苯酚为其总量的 36.62%。

2011 年度全球苯酚装置生产能力为 1 009.8 万 t, 其中美国 Sunoco、Shell、Innos Phenol 等公司合计为 274.7 万 t; 西欧 Inos Phenol、Polimeri 等公司合计为 253 万 t; 日本三井化学、三菱化学等公司合计为 87 万 t; 亚洲 (日本除外) MPS (新加坡)、FCFC (中国台湾)、锦湖 P&B (韩国)、中国等合计为 320 万 t; 原东欧、中南美、南非等合计为 65.2 万 t。亚洲 (包括日本) 用于酚醛树脂的苯酚量: 2011 年度为 152.9 万 t,

2012 年度为 162.2 万 t (2012 年比 2011 年增长 5.7%), 2012 年用于酚醛树脂的苯酚为其总量的 34%^[134]。

全球酚醛树脂协会 (GPRA) 每年召开两次会议, 2013 年 5 月在新加坡召开会议。美国迈图 (Momentive) (全球最大酚醛树脂企业)、美国 SI (Schenectady International) 公司、日本住友 (Sumitomo)、韩国可隆 (Kolon)、斯洛文尼亚 Fenolit 公司、俄罗斯 UCP 公司、中国酚醛树脂与塑料行业协会等作了全面技术交流。主要内容有《酚醛树脂生产装置的安全维修——作业许可证》,《酚醛树脂粉尘风险管理》,《化学物分类和标记的全球协调制度》,并交流全球酚醛树脂发展情况,更新了对甲醛的环保要求和政策。GPRA 遵循相关国际法,特别是反垄断法,不可能相互交流价格等问题,但是围绕安全、环保、人类健康事业进行交流,有利于全球酚醛树脂行业的健康发展。

据报道,美国瀚森 (Hexion) 公司与美国迈图 (Momentive) 公司合并成世界上最大特种化学公司和热固性树脂生产商,合并后的公司使用 Momentive Performance materials 的名称。

Momentive Union 已在中国江苏镇江建立首个制造厂,该厂毗邻原有的镇江台湾联成化学工业有限公司的生产设施。新工厂将生产全套专用热塑性酚醛树脂和甲阶热固性酚醛树脂,这些树脂将以 Bakelite™ resins 和 Durite™ resins 等行业领先的商品名出售。材料用于耐火材料、摩擦材料、研磨材料和电子设备等应用。迈图在酚醛树脂技术创新和产品改进方面拥有 100 多年的悠久历史。该项目于 2013 年 7 月投入试运营,首期年产 8 万 t 酚醛树脂^[135]。

2013 年 5 月,美国圣莱科特化工 (南京) 有限公司项目在南京化工园区建成。公司独资在化工园投资 4 200 万美元,建成年产 3.6 万 t 树脂胶黏剂及 1.5 万 t 甲醛一期项目。主要生产烷基酚醛树脂胶黏剂和热塑性酚醛树脂胶黏剂系列产品。这些产品的最大特点就是耐高温,用于汽车轮胎中的黏合剂、汽车发动机中的磨具、刹车片等。另外,还在开发保温建筑材料。中国的汽车产业发展迅猛,对树脂产品的需求量非常高,酚醛树脂市场以每年 12% 的速度递增。二期 7 万 t。也将在 2015 年左右投产。据介绍,米其林、普利司通、固特异等知名轮胎品牌都是圣莱科特的客户。把项目放在南京化工园还有一个重要的原因,就是区内的企业能够为该公司提供原材料,形成产业链,扬子石化巴斯夫二期扩产项目中的异丁烯是产品的原料之一,而区内的英力士公司能够供应苯酚,加上每年公司自己生产的 1.5 万 t 甲醛。废水处理将经过三个步骤,首先把废水提纯、过滤,回收利用废水中 95% 的甲醛、苯酚,第二步通过物理方法将低浓度废水的分子链打碎,最后一步,将废水送入特殊的生物细菌群中,进行分解,经过处理的废水, COD 浓度达到 250 mg/L。该公司每天产品产量达到 100 t 时产生的废水不会超过 20 t,而废水处理装置每天可以处理 40 t 废水。另外,公司还将建设废气焚烧装置,将废气进行过氧化处理。据了解,整个生产过程中没有参与反应的游离甲醛浓度是 0.5% 左右^[136]。

芬兰太尔化学品公司 2012 年 10 月 12 日公布,在无债务现金的基础上,以 1.50 亿欧元 (1.947 亿美元) 的价格,向日本爱华工业公司出售其亚洲部门芬兰太尔亚太公司。芬兰太尔方面表示,亚洲业务的出售与公司战略相符,即将重点放在欧洲市场,尤其是酚醛树脂业务。该业务很大程度上是服务于很多终端市场的独立运营。日本爱华工业公司相关负责人表示,此次对芬兰太尔亚太公司的收购对公司大有裨益。此次收购是爱华工业公司发展海外市场的一项重大战略^[137]。

日本酚醛模塑料重点研究和开发的高机械强度和高耐热性、耐电痕性好的品种为主。据 2011 年统计,日本模塑料生产销售 2.76 万 t,其中在电子部件为 1 918 t (占 6.9%),重电机部件为 3 582 t (占 13%),电气部件为 4 052 t (占 14.7%),车辆部件为 12 288 t (占 45.5%),厨房器具、杂货为 1 067 t (占 3.87%) 和出口为 4 653 t (占 16.8%)^[138]。

电子设备小型化伴之回路元件高密度化,对放热问题需引起重视。日本住友公司已研发出绝缘散热型酚醛模塑料,其中 PM-TX115,密度 2.44 g/cm³,导热系数 1.5 W/(m·K),弯曲强度 115 MPa,弯曲弹性模量 19 GPa,电阻 1×10¹²Ω (常态)、1×10¹¹Ω (煮沸后)。其他还有 PM-TX130, PM-9820 等品种。

日本住友公司还对酚醛树脂进行改性,选择无机纤维作充填材料,并对模塑料表面状态进行改性,已成功开发了 PM-8280 (CTI 175V)、PM-9250 (CTI 250V),并大量销往中国市场。日本还大力发展玻璃长纤维增强酚醛模塑料,牌号为 GF9201L12 长玻纤增强的品种,其密度为 1.78 g/cm³,线膨胀系数:平行 10×10⁻⁶,垂直 22×10⁻⁶,拉伸强度 215 MPa,拉伸弹性模量 28 GPa,弯曲强度 380 MPa,弯曲弹性模量 23 GPa,压缩强度 440 MPa,摆锤冲击强度为 100 kJ/m²,比拉伸强度为 121 MPa,比拉伸弹性模量 16 GPa,比压缩强度为 216 MPa,此外碳长纤维增强的酚醛模塑料 CF9010L12 具有更优良的性能^[138]。

住友电木株式会社集团近日宣布,其高性能塑料事业部 (SBHPP) 将以全新形象亮相全球市场。自 2013 年 4 月 8 日起,该事业部旗下的所有公司将整合为一个实体,并以 SBHPP 的统一形象推向市场,旨在整合全球销售和营销网络,提高全球酚醛树脂、模塑料与电路材料生产能力。作为世界领先的工程热固性树脂和模具塑料供应商,SBHPP 将凭借遍布全球的资源 and 深厚的行业经验,为客户创造更丰富的价值,并全面进军印度市场^[139]。

国外科学家通过对酚醛树脂及其制品进行研究,发现它们引火时具有突出的难燃性,几乎无烟雾和毒气发生,这就是国际公认的所谓 FST (Fireproof, Smokeless, Toxicityfree) 特性。制成的酚醛泡沫 (PF) 密度特轻 (27~35 kg/m³),具有优异的节能保温和隔音作用。PF 由于导热系数低,相比传统的保温材料如岩棉、玻璃棉及膨胀珍珠岩等,其节能保温性能高约 1 倍。人们公认其节能保温性能居于所有保温材料之首,也有人称其为“保温之王”或“第三代保温材料”。

在美日等工业发达国家,对重要建筑和高层建筑进行墙体保温均有严格的防火要求,近年来各国有关建设部门将目光转向既节能又防火的 PF,用于墙体保温系统中。英国普玛洛克制品公司是一家以生产酚醛外保温板知名的厂家,PF 防火性能达到英国标准 BS476-7 的一级。该公司经多年来的开发研究,按照英国标准制定并实施了一套完整成熟的施工应用技术体系规范,在 20 世纪 90 年代就成功地应用在砖石或混凝土墙面上,而且无论新的或既有的、高层或低层建筑都可应用。该公司宣称,外保温系统在公用建筑或民用住宅施工后至少 30 年不会出现损坏事故。又如日本旭化成建材公司多年来对 PF 保温材料进行了深入研究开发。近年来该公司推出了商标名为新曙光 (Neoma) 的 PF 保温板,已通过了日本、中国和英国的防火等各项试验。

由于达到了日本标准 JISD1201 有关<燃烧性>的技术指标,得到了日本不燃材料认定证书,并且获得了日本经济产业厅和环境厅的节能和环保大奖。该公司正在大力推广新曙光 PF 保温板在外墙、屋面、天花板、地板和隔墙等保温应用,并已制定了相应的施工技术规范。该公司为了改善人们健康、舒适、安全的居住环境,正致力于让新曙光成为新世纪的新型高性能保温材料。

英国金斯潘 (Kingspan) 公司是世界上最大的 PF 生产厂家之一,它的 PF 商标为 Kooltherm。中国 PF 行业在 2011 年组成考察团参观了英国曼彻斯特的湖滨开发区四栋公寓大厦 (采用金斯潘公司的 K5 EWB 酚醛泡沫板的保温系统),还考察了位于 Watford 知名的 BRE 创新园区,采用最新设计理念和材料建成的超低能耗 (被动式) 房屋和绿色生态环境。它的外墙和屋顶都是用超厚金斯潘泡沫板做保温材料,使其达到零碳生态建筑标准获得了英国住房大奖,现已推广到欧洲大陆。

目前国外有关科研单位和企业对酚醛泡沫发泡技术和改进工艺配方方面已经有了很大突破,克服了其脆性大、粉化掉渣和强度差等缺陷,产品的 pH 值接近中性,对金属无腐蚀性。随着石油资源的日益枯竭,石化酚醛泡沫材料成本呈上升趋势,生物质酚醛泡沫材料具有低成本、可循环再生性和部分可生物降解性的巨大优势。对生物质酚醛泡沫塑料的研究和开发,主要集中在利用生物质中的酚类物质部分代替苯酚制备生物质甲阶酚醛树脂,进一步制备生物质酚醛泡沫塑料;另一方面在发泡共混过程中加入生物质材料,如竹粉、纤维等,以期降低成本并改善其性能,减少对石油资源的依赖。另有报道,秸秆、玉米芯等生物材料中含有半纤维素、纤维素、木质素等成分,通过生物化工工艺,可以提取出木糖醇、氨纶、沼气、汽车燃料以及酚醛树脂等,成本低廉,效益可观。目前,采用生物材料生产的酚醛树脂保温材料的价格与市场上靠添加阻燃剂来达到同等级防火要求的保温材料价格相当甚至更低。并且利用秸秆、玉米芯等生物材料制造酚醛树脂节能环保,产品兼具保温和防火双效性能。由于是纯粹的生物材料,这种保温材料在使用之后,没有任何毒性和污染,还可以再次回收,制成活性炭产品,应用于石油

化工等领域,具有广阔的市场前景^[140]。

国外十分重视酚醛树脂合成反应与固化机理的研究,近年来为开发出各种酚醛树脂及新型复合材料做出努力,为开拓新的应用领域创造了条件。

1) 俄罗斯圣彼得堡州技术学院 Dvorko 等进行了低聚醚改性的热塑性酚醛复合材料塑料泡沫的研究:

研究了基于以端羟基或环氧基的低聚醚改性的热塑性酚醛粉末复合材料的塑料泡沫性能。所用的低聚醚是由聚乙二醇或聚丙三醇缩聚而来。所研究的性能包括:凝胶时间、弯曲应力和压缩应力以及吸油 (汽油) 性和吸水性。所得结果的比较分析表明,提高物理机械性能和降低酚醛塑料泡沫吸油性的最有前景的改性剂是聚丙二醇 L-603 和 L-702,而在水溶液介质中使用的塑料泡沫,最好的改性剂是聚乙二醇^[141]。

2) 伊朗 KN 图什技术大学机械工程系 Eslami-Farsani 等研究了热循环对由玄武岩和碳纤维增强的聚合物复合材料硬度和冲击性能的影响:

聚合物基复合材料会明显受循环温度变化的影响。本文研究了热循环对三类酚醛基复合材料,即:1) 玄武岩纤维编织物;2) 碳纤维编织物;3) 玄武岩及碳纤维混杂纤维增强的酚醛树脂。热循环对硬度和抗冲击性的影响取决于材料本身。热循环快速降低碳纤维增强复合材料的硬度,却是逐步地降低玄武岩增强复合材料的硬度。然而,碳纤维/酚醛 (CFP) 和玄武岩/碳纤维/酚醛 (PCFP) 复合材料的简支梁冲击能量并不明显受热循环的影响,玄武岩/酚醛 (BFP) 复合材料的简支梁冲击能量随着热循环的增加急速下降,经过一定的循环后达到一个平稳状态。根据这些结论,BFP 复合材料比 CFP 的硬度明显大,而含有碳纤维的复合材料,尽管在最初的热循环中表现出较低的抗冲击性能,但与 BFP 复合材料相比,经过热循环后,冲击性能下降非常缓慢^[142]。

3) 印度萨达帕特尔大学材料科学系 Manocha 等对碳-粉煤灰-陶瓷复合材料的结构、力学和摩擦性能进行了研究:

碳-粉煤灰-陶瓷复合材料是以酚醛树脂和煅烧石油焦作为碳的前驱体,以粉煤灰、碳化硅和碳化硼作为增强材料,通过粉末冶金途径开发的。复合材料在惰性气体中经过 1 000 和 1 400 °C 热处理。在 1 000 和 1 400 °C 热失重和体积收缩率取决于所用酚醛树脂的量。采用扫描电子显微镜和光学显微镜研究了这些温度下处理后复合材料的微观结构。发现填料粒子分布均匀并且与基体树脂结合较好。孔隙率随着粉煤灰的量增加而增加。采用 X 射线衍射还研究了复合材料的结构变化。碳-粉煤灰-陶瓷复合材料的压缩强度和硬度随着碳化硅的加入而增加。由于增加了孔隙率,当加入较高含量粉煤灰时,摩擦因数降低;但增加碳化硅的含量,摩擦因数增加^[143]。

4) 土耳其黑海技术大学冶金和材料工程系 Öztürk 等研究了不同种类的纤维对刹车摩擦材料力学和摩擦学性能的影响:

其研究目的是比较不同种类的纤维对一种酚醛树脂基摩擦材料力学和摩擦学性能 (干燥条件下) 的影响。本研究采用的纤维系列包括:石棉、陶瓷、E-玻璃和钢丝纤维。在

所有的复合材料中, 纤维的含量保持恒定在 30%。摩擦学研究在销盘摩擦试验仪器上进行, 滑动速度 3.2 ~ 12.8 m/s, 盘的温度为 100 ~ 350 °C, 荷载为 312.5 ~ 625 N。试验表明: 摩擦因数总体上是随着滑动速度和荷载的增加而降低, 但随着盘的温度的增加而增加, 直到 300 °C, 然后在高于 300 °C 时降低。比磨损随着滑动速度和盘温度的增加而增加。最高的摩擦因数和比磨损分别是由 E-玻璃和钢丝纤维增强的复合材料得到。通过应用扫描电子显微镜 (SEM) 观察磨损表面的形貌还分析了磨损机理^[144]。

5) 印度哥印拜陀高级研究 PSG 学院纳米技术研究中心 Bhattacharyya 等研究了碳纳米纤维分散的多级碳/酚醛复合材料的力学和导热性能:

报道了加入碳纳米纤维 (CNF) 的碳/酚醛多级复合材料的开发和特征描述。采用一个有效的分散途径, 把气相生长的 CNF 均匀地分散于酚醛树脂中, 然后用 CNF-分散的树脂浸渍碳纤维布, 开发出碳纤维/CNF/酚醛树脂多级复合材料。描述了多级复合材料的力学和热传导性能。预测了单纯的碳/酚醛和多级复合材料的弹性模量和热传导性能并与试验结果作了比较。仅加入 1.5% 的 CNF, 碳/酚醛复合材料的杨氏模量可以提高 10%, 拉伸强度提高 12%, 导热系数增加 36%。复合材料样品的断裂面显示, 多级复合材料比单纯碳/酚醛复合材料形成了更强的纤维/基体界面。解释了通过加入 CNF 增强上述性能的机理并且讨论了预测值与试验结果产生差异的原因^[145]。

6) 日本大阪市技术研究院有机材料研究分部热固性树脂试验室, Kimura 等进行了由苯并恶嗪和氰酸酯树脂合成的新热固性树脂的研究:

研究了苯并恶嗪和氰酸酯树脂的固化反应以及新热固性树脂固化产物的性能。特别是研究了氰酸酯树脂含量对固化行为和新热固性树脂固化产物性能的影响。研究发现, 发生了苯并恶嗪环的开环反应和氰酸酯基团的热自环三聚反应, 然后由苯并恶嗪环的开环反应产生的酚羟基可能与氰酸酯基团共同反应。当氰酸酯树脂含量增加, 凝胶反应进行得更快。由苯并恶嗪和氰酸酯树脂合成的新热固性树脂固化产物有良好的热稳定性、较高的电阻和较高的耐水性。当氰酸酯树脂含量增加, 玻璃化转变温度和电阻尤其变高^[146]。

7) 印度马哈拉施特拉邦海军材料研究试验室 Ratna 等进行了聚氧乙烯和热固性酚醛树脂混合物的热机械性能和形貌特征的研究:

以水为溶剂, 采用溶液浇铸法制备了聚氧乙烯 (PEO) 和热固性酚醛树脂的混合物。不用任何催化剂, 采用加热固化得到了混合物的固化产物。利用动态力学分析 (DMA) 描述了混合物的特征, 表明 PEO 与热固性酚醛树脂形成了相容的混合物。从 DMA 图示中得出, 玻璃化转变值与从 Fox 方程计算而来的理论值相比, 有一个正向位移。这说明热固性酚醛树脂和 PEO 间有强的氢键相互作用, 这个从傅里叶变换光谱得到了证实。弯曲试验表明混合物比单纯的酚醛树脂弹性增强。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析断裂表明, 发现当

增加混合物中 PEO 浓度, 塑性变形增加^[147]。

8) 住友电木有限公司高性能塑料技术发展试验室 Ayuta 研究了橡胶增强用酚醛树脂:

橡胶产品是一种以硫化剂 (比如硫磺) 经过硫化过程而形成的典型网状聚合物。将橡胶与同样是网状聚合物的酚醛树脂相结合的技术是众所周知的橡胶增强方法, 并在橡胶工业中起了很大的作用。采用酚醛树脂增强橡胶是将橡胶混合物与含有六次甲基四胺作为固化剂的酚醛树脂混合, 在硫化过程中固化, 在橡胶网状结构的基础上形成网状结构。增强的橡胶有较高的硬度、较高的弹性模量和较高的强度。讨论酚醛树脂和橡胶网状结构间的相容性、分散质量可以说是很重要的。科学家阐述了在轮胎工业高性能产品中酚醛树脂和次级材料 (如固化剂) 的最新发展状态, 和酚醛树脂增强机理的研究, 采用多种酚醛树脂和硬化剂, 通过基础试验确认网状结构和在橡胶混合物中的分散质量, 还阐述了回收利用技术 (这是网络聚合物面临的挑战), 以及将来的发展^[148]。

9) 日本三重大学生物资源研究所 Funaoka 研究了天然多酚的功能性控制和运用:

在生态系统中, 每种事物都是通过能量和材料的输入和输出达到平衡。为了建立可持续的人类社会而不破坏生态系统, 遵循生态系统的规律, 怎样控制生物材料变成功能性材料以及怎样提取生物材料结构循环利用是很重要的。本文中, 综述了天然多酚的转化和利用, 还讨论了未来技术发展^[149]。

10) 伊朗阿瓦士 Jundishapur 医科大学环境工程研究中心 Ahmadi 等研究了电凝法对酚醛树脂生产废水的处理:

采用电凝法除去酚醛树脂工业废水中的总有机碳 (TOC), 在一个不分开电化学反应器中, 采用铁电极并联方式, 电流密度分别是 5.0、7.5 和 10.0 mA/cm² 进行试验, 为了获知电凝法处理存在于工业废水中高浓度抗生物降解有机污染物的可行性, 在电解的不同阶段对 TOC 进行了测量。研究了不同的操作条件, 诸如: pH、时间和电导率对去除 TOC 的影响。试验数据表明, 电凝法有很高的 TOC 去除效率, 经过 60 min 的电解, TOC 初始质量浓度为 23.8 × 10³ mg/L, 废水去除率为 78.7%。因此, 这些结果表明, 电凝法对于处理较高含量初始 TOC 的废水是有效的, 可用于工业原始废水的预处理^[150]。

11) 日本大阪市技术研究院, 有机材料研究分院, 热固性树脂实验室 Kimura 等进行了苯并恶嗪树脂石墨填充复合材料的性能: 降低复合材料的模塑时间的研究:

为了使燃料电池投入实际应用, 有必要降低用作电池元件的两极板的成本。降低作为两极板的石墨填充复合材料的模塑 (固化) 时间, 可以提高其生产效率。本文的研究目标是降低用作两极板的苯并恶嗪树脂石墨填充复合材料的模塑 (固化) 时间。因此, 把线型酚醛树脂加入到苯并恶嗪树脂中作为固化促进剂。制备石墨填充复合材料用了大量的石墨。含有作为固化促进剂的线型酚醛树脂的苯并恶嗪树脂和石墨的混合物通过模压方法制成复合材料。描述了苯并恶

噻树脂基（含作为固化促进剂的线型酚醛树脂）石墨填充复合材料的特征，如力学性能、气体可渗透性和电导率。结果表明，含有作为固化促进剂的线型酚醛树脂的苯并恶噻树脂的固化反应快于苯并恶噻单一树脂，复合材料的模塑（固化）时间也降低。研究发现，线型酚醛树脂是苯并恶噻树脂基石墨填充复合材料的有效模塑促进剂，可以增加采用苯并恶噻树脂基石墨填充复合材料生产两极板的效率。含有作为固化促进剂的线型酚醛树脂的苯并恶噻树脂基石墨填充复合材料与基于一般酚醛树脂的石墨填充复合材料相比，有好的气体不渗透性、电导率和力学性能^[151]。

12) 俄罗斯化学技术大学 Osipchik 等进行了改性环氧低聚物的性能研究：

开发了基于环氧-酚醛低聚物和二元酸酐的改性黏合剂并用于生产碳纤维增强塑料（CFRP）。采用不同类型的改性剂优化了黏合剂的组分，制备了碳纤维增强塑料的试验样本。研究了复合材料的变形和强度特性，同时研究了黏合剂和碳纤维的相界面性能。研究表明，改性剂的采用改进了黏合剂以及基于这些黏合剂的 CFRP 的变形和强度特性^[152]。

13) 日本埼玉市 Hanyu-城东村阿基波罗研究和开发中心，Kuroe 等研究了木质素改性的酚醛树脂在刹车摩擦材料上的应用：

以甲醇可溶的木质素，采用聚合物混合方法（溶剂混合和原位聚合）制备了木质素改性的酚醛树脂（LPF）并应用于环境友好型刹车摩擦材料。采用¹³C 核磁共振描述了 LPF 的化学结构特征，并用热机械分析法和差示扫描量热法评价了其耐热性能。以 LPF 制备的材料采用模压方法得到的样品进行了弯曲试验和制动测力计测试，测试结果与由工业用酚醛树脂（PF）制备的样品测得的结果作比较。弯曲试验结果表明，采用溶剂混合聚合加入甲醇可溶的木质素降低了弯曲强度，相反，原位聚合的 LPF 有与 PF 相当的弯曲强度。制动测力计测试结果表明，以甲醇可溶的木质素取代的 PF 在提高的温度下增加了刹车摩擦材料的抗褪色性^[153]。

14) 哥伦比亚玻利瓦尔天主教大学工程学院新材料研究组 Betancourt 等研究了以车前草纤维束制得的含碳纤维增强的酚醛复合材料与铸铁滑动接触的摩擦和磨损：

经过缓慢高温分解制得的哥伦比亚车前草残余物——含碳纤维，保留了天然纤维的形貌特征。分别以含碳纤维和工业酚醛树脂作为增强材料和基体树脂，经过热压成型制得了复合材料。在销-盘摩擦磨损试验机上，采用不同体积分数（0% ~ 12.5%）增强的材料测定了含碳纤维作为潜在增强材料或润滑填料在摩擦学应用中的磨损影响和摩擦因素。在所有的试验中，铸铁刹车盘作为摩擦对应体。采用光学和扫描电子显微镜分析了复合材料销和金属盘的磨损表面。

随着纤维体积分数的增加，复合材料的摩擦因数和质量损耗下降。这种降低与含碳材料从磨损表面分离的有益作用有关，分离出的含碳材料保留在复合材料和铸铁的界面成为固体润滑剂。尽管观察到了黏结痕迹，表面疲劳和聚合物龟裂被认为是复合材料的主要磨损机理^[154]。

5.2 不饱和聚酯

5.2.1 市场动态

阿克苏近日研发了一种新型原子灰固化剂 Trigonox 3000P 和道路标线漆固化剂 Perkadox CH-50。原子灰固化剂 Trigonox 3000P 是一种基于过氧化甲乙酮的触变性凝胶，具有稳定性好、装管后不胀管、不分层的特性，易于安全操作和储存；与钴促进剂体系配合，用作不饱和聚酯树脂固化剂。该产品专为原子灰固化应用领域开发，尤其适合装管，与原子灰产品配套，在家具、汽车修补等领域用作原子灰催干剂。道路标线漆固化剂 Perkadox CH-50 是过氧化二苯甲酰（BPO）50% 邻苯二甲酸二环己酯粉体，具有流动性好、易于在不饱和聚酯树脂和丙烯酸树脂中分散溶解的特性，可用作丙烯酸树脂和不饱和聚酯树脂的固化剂^[155]。

高性能耐低温帝斯曼 EcoPaXX 成功应用于高端萨洛蒙单板滑雪固定器。玛芬体育推出的全新高端萨洛蒙单板滑雪固定器系列产品首次采用帝斯曼的 EcoPaXX 生物基聚酰胺 410 材料生产。之前，聚酰胺 6 和 66 是制造萨洛蒙单板滑雪固定器的常见材料。即将推出的新产品系列环保效益显著改进、力学特性更为优异，尤其在低温环境中的性能表现更为出色。EcoPaXX 高达 70% 的基料源于可再生资源——来自印度、中国与巴西等国家热带地区的蓖麻子。经过证明，EcoPaXX 在“从摇篮到坟墓”整个生命周期中呈碳中性。凭借 EcoPaXX 等高性能生物工程塑料以及协助亚玛芬体育等客户进行“生命周期分析”的实力，帝斯曼致力于为客户提供创新型可持续材料解决方案，并帮助他们全面应对极具挑战性的环境问题^[155]。

亚什兰集团于 2013 年 8 月 8 日在常州滨江经济开发区的胶衣工厂举行了隆重的开业庆典。新工厂总投资 6 000 万美元，是亚什兰全球最顶尖的胶衣工厂，服务于中国和亚太区客户。产品应用的主要市场包括游艇、洁具、交通、风能和工业等。这是该集团在常州创建的第二家企业，1999 年亚什兰在常州建造了一家树脂工厂，已有逾 10 年的历史，主要生产不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂。亚什兰胶衣品牌包括多次获奖的 Maxguard™ 和 Enguard™ 胶衣。除胶衣外，新工厂还向工业品行业提供胶粘剂、阻燃树脂和低收缩剂。工厂初期年产能 10 000 t 胶衣和 2 000 t 胶黏剂，现有的基础设施是按照进一步扩建的需求设计的，因此完全有能力满足不断增长的亚洲市场的需求。新工厂的成立将使亚什兰更好地为客户提供具有竞争力的产品，同时也将加强亚什兰作为中国市场领先的胶衣产品供应商的地位。与亚什兰其他工厂一样，常州胶衣工厂采取了各种可能的有效措施以确保其胶衣生产遵循最高的环境、健康和安全的标准^[156]。

亚什兰高性能材料计划于 2013 年 10 月 14 日起（或按合同允许时间），提高北美的环氧乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、胶衣及添加剂的价格，计划每磅提价 0.06 美元。亚什兰高性能材料产品经理 Wallenhorst 声称，目前亚什兰正面临挑战性时期，此次提价行动是必须的。及时应对不断变化的市场环境使亚什兰可以持久地为客户提供革新的产品及行业领

先的支持^[157]。

陶氏化学公司宣布, 公司计划在泰国麦普塔普特 (MapTaPhut) 建设 1 家年产量达 150 kt 的丙二醇 (PG) 工厂。这家新的丙二醇工厂将使用 HPPO 技术制得的环氧丙烷。HPPO 技术由陶氏与巴斯夫联合开发, 通过氧化氢制环氧丙烷, 是一种创新的可持续技术。该 HPPO 工厂也是陶氏与暹罗水泥集团在泰国合资建设的一体化液体裂解装置与衍生物项目的组成部分。这座位于泰国的丙二醇生产设施将利用安全、高效和环保的工艺, 提供高质量的乙二醇产品, 与陶氏在全球各地的其他丙二醇制造厂保持同等水平。此外, 陶氏在德国施塔德的丙二醇工厂曾在 2010 年 9 月采用了先进的产量优化节能技术; 这项技术也将被运用到泰国新建的丙二醇工厂。陶氏的环氧丙烷与丙二醇制造居于世界领先地位, 其全球年产量分别超过 2 000 kt 和 700 kt。目前, 陶氏在全球共拥有 5 家丙二醇制造厂。其中, 位于德国的丙二醇工厂年产量高居世界第一; 有 2 家工厂位于北美洲; 另 2 家分别位于巴西和澳大利亚^[158]。

油化产品公司 Oleon 日前启动了在比利时 Ertvelde 的生物基丙二醇制造工厂, 共有 120 人参加, 包括当地政府官员、巴斯夫和 Oleon 的领导以及 Ertvelde 的员工。作为全球首屈一指的工厂, 其生产过程使用的是高度可持续技术。传统上丙二醇是通过水解环氧丙烷而得, 而新工厂所生产的丙二醇是通过油化副产品中的油脂分解的甘油所制成, 除此以外, 使用甘油所制的丙二醇大幅减少了生产步骤, 从而提高了生物基丙二醇的生产效率。巴斯夫不仅携手 Oleon 研究了这种甘油基生产技术, 还提供了对生产过程至关重要的催化剂。Oleon 和巴斯夫的强强合作让其公司实现了生产丙二醇的生态技术^[159]。

5.2.2 主要原料市场概况

5.2.2.1 苯乙烯^[160]

2013 年 7 月苯乙烯价格创下了 2008 年全球金融危机以来的新高, 达到 13 800 元 (吨价, 下同)。正当业内专家普遍乐观地认为行情还将进一步上扬时, 市场却开始第一波下跌, 最低探到 12 600 元。随后在国内外多家苯乙烯装置停产检修导致市场供应偏紧的消息刺激下, 苯乙烯价格又开始反弹走牛, 但这次只摸高到 13 500 元, 就掉头向下。截至 2013 年 11 月 8 日, 苯乙烯市场价格为 12 100 元, 跌幅高达 12.3%。而这次下跌的“罪魁祸首”非原油莫属了, 因为在此期间, 国际原油 (WTI) 价格跌幅超过 15%。业内人士普遍认为, 这预示着苯乙烯牛市或已结束。

从上游成本来看, 苯乙烯的原料为苯和乙烯, 两者主要都来自于石油 (原油), 原油价格的波动直接影响着苯乙烯的生产成本。近年来随着全球页岩气革命的兴起, 原油头号上游资源的地位开始受到冲击, 供应似乎显得不那么“紧张”, 目前价格已经有效跌破 100 美元/桶整数大关, 如不能重返并站稳, 那么苯乙烯的价格也难以走强, 当然如继续下跌, 原油在 80 美元/桶的位置有强大的支撑, 中短期内也很难跌破, 这也基本上确立了苯乙烯的底部区间。

据 2012 年年底的统计数据, 苯乙烯全球产能大约 3 400 万 t/a, 而中国内地的产能 600 万 t/a, 产量不及 500 万 t/a。

5.2.2.2 丙二醇^[161]

据美国弗里多尼亚集团的研究报告显示, 在未来较长时期内, 亚洲将成为世界上丙二醇需求增速最快地区, 平均年增速约为 6%~7%, 未来新建丙二醇项目主要集中在亚洲。报告指出, 此轮经济衰退之前, 欧洲丙二醇需求年增速为 2%~2.5%, 现今欧洲市场供需维持平衡。经济衰退之前美国丙二醇需求年增速在 2% 左右, 其中不饱和聚酯树脂行业需求年均增速为 1.5%, 个人护理领域需求年均增速为 2.5% 左右。

5.2.2.3 苯酐^[162]

2012 年, 全世界苯酐的总生产能力达到约 583.7 万 t/a, 生产装置主要集中在亚洲、西欧和北美地区 (见表 12)。

表 12 2012 年全球苯酐生产情况

Tab 12 The world yeild of phthalic anhydride in 2012

地区	生产能力 /万 t·a ⁻¹	占总生产能力 比值/%
亚洲 (不含中东国家)	368.4	63.11
西欧	72.2	12.37
北美	54.4	9.32
中东欧	48.0	8.22
中南美	24.7	4.23
中东	13.4	2.30
非洲 (不含中东国家)	2.6	0.45

中国是世界上最大苯酐生产国, 生产能力约 232.0 万 t/a, 约占 39.75%; 其次美国, 产能 46.9 万 t/a, 约占总生产能力 8.03%。第 3 是韩国, 产能 42.0 万 t/a, 约占 7.20%。中国台湾联成化工公司是最大苯酐厂家, 产能 44.5 万 t/a, 约占 7.62%; 在中国大陆和中国台湾建有生产装置; 其次 BASF 公司, 产能 37.5 万 t/a, 约占 6.42%, 在美国、德国、马来西亚和中国大陆建有生产装置。第三台湾南亚塑料公司, 产能 23.0 万 t/a, 约占 3.94%; ExxonMobil 化学公司生产能力居第 4, 产能 21.1 万 t/a, 约占 3.61%, 分别在美国和荷兰建有生产装置。

5.2.2.4 顺酐^[163]

据海关统计, 2013 年 11 月, 中国出口顺酐数量为 875 325 kg, 出口美元数量: 1 512 295 美元, 出口平均价为 1.73 美元/kg 左右。与 10 月份出口数量和出口美元数量相比, 11 月顺酐出口量及出口美元数量均减少, 环比减少 7.56% 和 3.59%。

5.2.3 玻璃钢复合材料

Gadjah Mada University 的工作人员通过测试选择一种填料制备玻璃钢复合屋顶。有 3 种填料可供选择, 碳酸钙、氧化铝 (矾土) 和滑石。FRP 复合物的质量组成为 30% 的增强材料和 70% 的树脂。工程师们选择了炭黑作为既可提高材料性能同时又影响紫外线和热的添加剂。FRP 复合样品厚度为 2 mm 和 3 mm, 是由无碱玻璃纤维短切毡作为增强材料以及不饱和聚酯树脂的基质。科研人员在空调控温前后对复合材料的力学和化学性能进行了测评, 将其分为人工温度和自然温

度。测试材料质量的参数分别为颜色、弯曲强度、拉伸强度。力学观察显示,炭黑不适合作为添加剂,不仅是因为其黑色的原因,也因为其影响了材料的半透明性。通过完整的力学和化学性能测试表明,相较于其他填料,氧化铝是最合适的填充材料^[164]。

5.2.4 不饱和聚酯树脂阻燃性能

State Key Laboratory of Fire Science 的 Dai 等人已经成功地合成了一种新型含活性磷硫阻燃单体 DASPP。通过自由基的本体聚合,根据不饱和聚酯树脂的用途,DASPP 的用量各不相同。Dai 等人通过示差扫描量热法、热重分析、氧指数测量以及锥形量热法对阻燃不饱和聚酯树脂样品的热性能和阻燃性进行了评估。结果表明,将 DASPP 引入不饱和聚酯树脂中可以显著提高其耐火性和高温稳定性,通过示差扫描量热法发现,随着 DASPP 的增加,样品的玻璃转化温度也有所提高。扫描电子显微镜和拉曼光谱显示表明,DASPP 可以有效地提高不饱和聚酯树脂残炭的微观结构以及加快其炭化速度,进而增强不饱和聚酯树脂的热氧化稳定性和其在高温区域的残炭范围。此外,为了对材料的燃烧机理有进一步的了解,实验员们通过实时傅里叶变换红外光谱研究不同不饱和聚酯树脂样品的热氧化降解反应,并且通过拉伸试验结果表明,加入 DASPP 可以改进样品的力学性能^[165]。

Rzeszow 科技大学化学实验室的工程师研究了含有倍半硅氧烷且质量分数为 3% 的膨润土不饱和聚酯树脂的力学性能和易燃性。与未改性树脂相比,固化树脂的力学性能得以改善,当膨润土的质量分数达到 44% ~ 59% 时,拉伸强度和冲击强度均有所提高。固化树脂具有典型的纳米结构的层样形态,工程师从电子扫描显微镜观察到树脂脆性断裂的图像,X 衍射图并无显影黏土的层裂结构,但剥离结构通过透射电子显微镜可以观察到。在固化不饱和聚酯树脂中,含倍半硅氧烷的改性膨润土的存在大大提高了其阻燃性,且氧指数从未含填料树脂的 17.2% 增加到含有质量分数为 3% 的改性填料的 25.2%^[166]。

5.2.5 不饱和聚酯树脂添加剂

不饱和聚酯树脂可以转化为有价值的高品质工业品,例如齿轮、线轴、管道等,其固化或干燥需要通过有机过氧化物作为自由基流量的来源。最常用的有机过氧化物是过氧化甲乙酮,简称 MEKP。在环境温度下,MEKP 能够提供的自由基流量很慢,因此,Karachi 大学化学实验室的工程师们用特定有活性的过渡金属盐类作为促进剂来提高自由基的流量。其原理是促进剂将过氧化物氧化分解后的物质催化成自由基,用以提高不饱和聚酯树脂的固化和干燥速率。促进剂的效率取决于金属盐的稳定性。工程师们用含有不同比例的钴和铜合成抗坏血酸复合物,并将其与含有环烷钴酸的传统促进剂在固化性和干燥性方面进行了比较。结果表明,所有的复合物都可以作为不饱和聚酯树脂固化和干燥的促进剂,但金属配比 2:1 要比 1:1 更有活性^[167]。

5.2.6 不饱和聚酯树脂的电性能

由于绝缘材料从环境中吸收水分,所以大部分高压设备都会出现介电故障。Crompton Greaves 有限公司的 Sharma 等对所吸收水分对含有二氧化硅的不饱和聚酯树脂复合材料的电性能和力学性能的影响进行了评估。结果表明,水分并没有使其性能有明显的改变。

与吸水性相比较,含二氧化硅的不饱和聚酯树脂复合材料有更高的吸收丙酮的特性。Sharma 等人通过示差扫描量热法和热重分析法的研究结果表明,含预温 (0% ~ 95% RH) 二氧化硅填料的不饱和聚酯树脂复合材料的玻璃转化温度并无显著变化。由于其在裸露的环境中热性能和力学性能都无明显变化,可以认为水不会深入到材料的基质中。所以,二氧化硅颗粒是应用于电气设备中的不饱和聚酯树脂的最佳填料选择。科学家们已经将开发的含二氧化硅的不饱和聚酯树脂复合材料成功地应用于中压感应变压器的制备工艺中^[168]。

5.2.7 不饱和聚酯树脂生物复合材料

天然纤维作为增强材料用于聚合物复合材料中,其提供了正面的环境效益并最大限度地利用原材料。香蕉纤维是从香蕉树干和茎中提取,这些原材料在世界任何地方都十分丰富。为了利于环境、农业以及其他行业,发展新的替代物代替农业废料是十分有必要的。绿色天然纤维复合材料是由手糊工艺制成的天然编织香蕉纤维和含间苯二甲酸的不饱和聚酯树脂合成制备而成。印度塑料工程研发中心的 Hetal 等人通过力学分析、热重分析对绿色复合材料的形态特性进行了评估。他们将编织香蕉纤维用含有 6% 水溶液的氢氧化钠进行处理。Hetal 等人通过使用傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对经过氢氧化钠处理和未经处理的纤维以及其基质间的相互作用进行分析。样品的热重分析表明,碱处理过的纤维具有更好的热性能。提高的拉伸强度和弯曲特性可以明显显示出改进的纤维基质间的相互作用力。研究人员对经过碱处理后的编织香蕉纤维/不饱和聚酯树脂复合材料的吸水性的降低进行了观察。结果证明,适当的碱处理有效改善了香蕉纤维的界面黏合性^[169]。

Johannesburg 大学的 Reddy 等从棕榈科族糖棕属果实中提取天然纤维。实验人员使用氢氧化钠水溶液改善其表面特性,用经过碱处理和未经碱处理的纤维作为增强不饱和聚酯树脂基质,通过手糊成型的方法制备复合材料,并研究了偶联剂对其的影响以及碱处理后纤维的拉伸强度、弯曲强度和冲击性能。当实验人员将表面改性的纤维用于复合材料中,其力学性能和界面结合性能均有所提高。通过傅里叶变换红外光谱结果显示,性能的提高是由于碱处理纤维和聚酯基质间化学键结合的改进而提高。不同复合材料的吸水性可以忽略不计^[170]。

日本 Kyoto 研究所的 Liao 等对不饱和聚酯树脂与自然干燥的双层黄麻机织物 (提取自回收的咖啡袋) 和进一步干燥的黄麻机织物作为增强材料分别进行了研究。他们通过 80 ℃ 热水浸渍试验评估了这些复合材料的水热老化性能,特别是在预定的时间间隔内,对黄麻机织物复合材料的水吸收和质

量损失进行了记录和讨论。结果表明,与自然干燥的黄麻机织物相比,进一步干燥的复合材料有更好的吸水性和质量损失^[171]。

Department of Chemistry 的 Singha 等研究人员为了提高含大麻酚 L 不饱和聚酯树脂复合材料的力学性能,他们使用氧化还原引发剂系统在空气中将大麻酚 L 纤维与丙烯腈接枝共聚。为了获得更大的接枝率,实验人员将各种反应参数如时间、温度、pH 值、浓度引发剂、硝酸以及单体进行了优化并对丙烯腈的接枝共聚反应动力学、接枝纤维的物理性能、力学性能以及热性能进行了研究。此外,原始纤维与接枝纤维以粒子形式通过不同的负载(10%、20%、30%、40%)作为增强剂用于制备绿色环保不饱和聚酯树脂复合材料,并且确定了颗粒负载对拉伸性能、抗压性能以及抗折强度的影响。接枝颗粒使增强纯树脂的力学性能有了大幅提高, Singha 等研究人员还通过扫描电子显微镜、热重分析、示差扫描量热法以及耐化学法作为表征技术对这些复合材料不同的形态进行了评估^[172]。

Taras Shevchenko Kyiv 师范大学的 Polovina 等研究了高反应界面纳米二氧化硅填料的浓度对苯乙烯-交联聚酯树脂结构和介电性能的影响。他们使用热解析质谱-光谱、红外光谱、介电光谱、正电子湮灭寿命测试法确定热破坏产品的原子含量,聚合物基质中填料含量的函数通过红外反射光谱、复介电常数和正电子阱来确定。结果表明,含二氧化硅纳米粒子的活性界面中心和聚酯链原子以及苯乙烯分子间的相互作用给聚酯链的结构、高分子极性、介电参数以及正电子素纳米阱的数量带来了非单调的影响^[173]。

5.2.8 不饱和聚酯树脂的应用

荧光太阳能吸收器是 1 个其边缘含有光伏粒子发光试样的聚合物板。发光材料吸收照射入聚合物板的光束,一部分光束通过内部反射射入光伏粒子中。相对廉价的复合板来说,价格稍贵的复合板界面光伏粒子比例较大。目前,由于有着令人满意的光学透明性、折射率、光稳定性以及力学阻力,对于荧光太阳能吸收器来说,聚甲基丙烯酸甲酯是首选材料。为了最大限度的利用吸收器, Tunku Abdul Rahman 学院的 Bee 等研究使用不饱和聚酯替代聚甲基丙烯酸甲酯。使用适量的不饱和聚酯生产吸收器是为了提高光学透明性和折射率,并且成本要低于使用聚甲基丙烯酸甲酯^[174]。

Department of Mechanical and Automation Engineering 的 Chang 教授等通过袋压缩转变结合的方法开发了真空辅助压缩树脂传递成型法,此方法可以减少循环周期并提高产品的质量。该方法是将一个软袋置于上膜与树脂传递成膜的预成型体之间做比较。通过控制伸缩袋,树脂极易导入预成型体的空隙中,然后对伸缩袋施压使预成型体形成块状并驱使树脂通过剩余的干燥预成型体。Chang 教授等人的目的在于研究真空辅助压缩树脂传递成型的可行性以及运用田口方法测试各种变量,例如树脂温度、树脂灌注压力、膜腔高度、固化温度以及部件的力学强度对预成型体的影响。结果表明,

真空辅助压缩树脂传递成型法使膜部件与缺乏清洁的上膜之间有很好的密封性。树脂灌注压力对于部件的力学强度的改善起着重要的作用。与典型的真空辅助压缩树脂传递成型法相比较,最佳的真空辅助压缩树脂传递成型法可将填充时间降低 58%,弯曲强度提高 10%^[172]。

5.3 环氧树脂 (EP)

在一片疲软的经济背景下,2012 年下半年至 2013 年上半年环氧树脂的需求未见回升。环氧树脂及其原料双酚 A 和环氧氯丙烷的价格已经见底,但纯苯和丙烯等基础原料价格明显上涨,这意味着大多数的原料成本上涨由下游制造商默默消化,这种状态将难以持久维持下去,相比提高产品价格,国外制造商更倾向于业务重组,通过关闭低效率工厂、裁员,消减产量等措施平衡供需,提高竞争力^[175]。

5.3.1 亚洲、美国环氧树脂工业

5.3.1.1 亚洲环氧树脂^[176-179]

亚洲液体环氧树脂市场缺乏复苏迹象,需求将继续疲软。作为其消费者下游电子及建筑等行业的需求减弱,这些行业发展在全球经济疲弱中放缓。有很多因素影响价格大于需求的影响,如意外供应变化和全球经济形势,这将在很大程度上依赖于美国经济复苏和欧洲怎样应对欧元区债务危机。2013 年上半年亚洲环氧树脂的价格在 2 500 ~ 2 700 \$/t 波动,追随原料双酚 A 的价格走势,原料环氧氯丙烷价格相对较为稳定。值得注意的是,韩国产品分别自 2011 年 7 月和 2012 年 3 月在欧洲和美国享有在自由贸易协定零关税政策。此前韩国对欧盟出口的液体环氧树脂的进口关税为 6.5%。韩国环氧树脂 2013 年上半年批量销往欧洲,售价高出销往美国和亚洲市场的价格。从价格和数量方面来说韩国与欧洲的贸易对美国多得多,尽管在这两个地区都有自由贸易协定。

图 2 为亚洲环氧树脂自 2012 年 7 月至 2013 年 7 月的价格趋势。

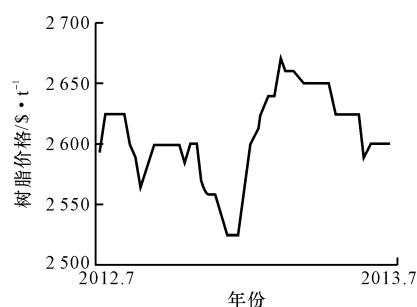


图 2 亚洲环氧树脂价格 (2012.7 ~ 2013.7)

Fig 2 Asian epoxy resin price (2012.7 ~ 2013.7)

根据日本环氧树脂行业协会统计 2012 年日本环氧树脂国内需求 99 039 t,比 2011 年下降 5%,出口 19 219 t,下降 16%,总出货量 118 258 t 下跌 7%,已经是连续第 2 年下跌。国内主要 3 种用途的需求都有下降。涂料及土木建筑,胶黏剂跌幅相对较小,而半导体密封材料,层压板和电气浇注料大为衰退。另一方面出口低迷持续全年。

日本环氧树脂各领域的用量如表 13 ~ 15 所示。

表 13 日本环氧树脂 2012 年各应用领域用量 (单位: t)

Tab 13 The amount of epoxy in each application field of Japan in 2012 (Unit: t)

	涂料	电气	土木建筑、 胶黏剂及其他	内需	出口	合计
2011 年	43 342	39 165	22 106	104 613	22 859	127 472
2012 年	41 754	35 538	21 747	99 039	19 219	118 258
与上年比	96%	91%	98%	95%	84%	93%

表 14 日本环氧树脂 2012 年 1 ~ 9 月各应用领域用量¹⁾ (单位: t)

Tab 14 The amount of epoxy in each application field of Japan from January to September of 2012 (Unit: t)

时间	涂料	电气	土木建筑、 胶黏剂及 其他	内需	出口	合计
1 ~ 3 月	10 834 (97%)	8 748 (91%)	5 459 (92%)	25 077 (94%)	5 181 (73%)	30 258 (89%)
4 ~ 6 月	10 554 (96%)	9 770 (86%)	5 724 (97%)	26 048 (92%)	5 354 (89%)	31 393 (92%)
7 ~ 9 月	9 675 (93%)	8 421 (89%)	5 248 (104%)	23 344 (94%)	4 509 (87%)	27 853 (93%)

注: 1) 括号内为与上 1 年同期相比百分数, 数据含溶剂成分, 下同。数据来源为日本环氧树脂工业协会。

表 15 日本环氧树脂 2013 年 1 ~ 6 月各应用领域用量 (单位: t)

Tab 15 The amount of epoxy in each application field of Japan in the first half year of 2013 (Unit: t)

时间	涂料	电气	土木建筑、 胶黏剂及 其他	内需	出口	合计
1 ~ 3 月	7 450 (69%)	6 745 (77%)	4 315 (79%)	18 510 (74%)	2 785 (54%)	21 295 (70%)
4 ~ 6 月	8 220 (78%)	6 952 (71%)	4 649 (81)	19 821 (76%)	3 208 (60%)	23 029 (73%)
1 ~ 6 月	15 670 (73%)	13 697 (74%)	8 964 (80%)	38 331 (75%)	5 993 (53%)	44 324 (72%)

5.3.1.2 美国

弱于预期的需求以及进口商的抛售使美国现货环氧树脂市场保持了平衡。ICIS 评估美国环氧树脂现货价格连续 7 周保持在为 2.98 ~ 3.09 \$/kg (2 976 ~ 3 086 \$/t, DEL 散装)。进口现货仍为首选。大多数现货对美国国内产品合同有 19.8 ~ 26.4 美分/kg 的折扣, 原先的评估价格为 3.17 ~ 3.35 \$/kg。这个差距主要归因于其他地方更便宜的原料成本以及亚洲和欧洲的需求疲软。有传言称美国生产商也开始降价, 以弥补一些失去的市场份额和销量。有买家表示美国国内生产商 DEL 散装现货价格为 3.00 ~ 3.04 \$/kg, 与进口材料基本持平。图 3 为美国环氧树脂自 2012 年 7 月至 2013 年 7 月的价格趋势。

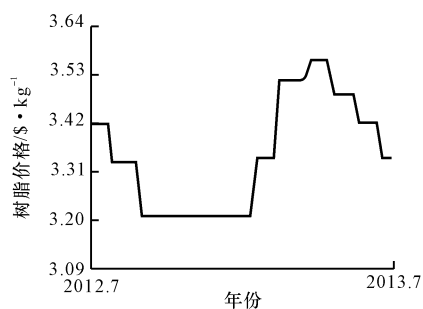


图 3 美国环氧树脂价格 (2012.7 ~ 2013.7)

Fig 3 American epoxy resin price (2012.7 ~ 2013.7)

5.3.2 产能变化和企业经营动态

5.3.2.1 产能变化^[180-187]

2012 年 9 月 Spolchemie 关闭在捷克拉贝河畔乌斯季的两个环氧树脂生产线 2 个星期。该工厂标称 6 万 t/a 产能。此外, 迈图原计划关闭在荷兰佩尔尼斯的 10 万 t/a 环氧树脂装置 12 d, 但最终因为技术故障该装置关闭了近 3 周。2012 年 10 月 Momentive 的 16 万 t/a 双酚 A 装置因安装新的控制系统, 使生产效率更高, 维护关闭 5 周。同年 11 月, 陶氏化学关闭其在德国 Stade 7 万 t/a 环氧树脂工厂。该工厂最初定于 9 月关闭, 但该公司表示, 因为无法达到足够的库存水平, 不得不推迟关机。

苏威在中国江苏泰兴市的新工厂将与泰国的工厂一样采用苏威公司专有的生物基 Epicerol 技术, 由生产生物燃料的副产物天然甘油而非丙烯生产环氧树脂中间体环氧氯丙烷 (ECH)。苏威控股的乙烯基和氯碱生产商 Vinythai 旗下的泰国马塔府工厂 2012 年 2 月已开始生产 10 万 t/a ECH 的生产, 目前定期供应给向亚洲市场。中国的新工厂耗资 1.55 亿, 开始将与泰国工厂具有同样的生产能力, 2014 年下半年投入运营, 这将使得 Vinythai 成为亚洲环氧氯丙烷第二大生产商。苏威公司表示, 中国环氧氯丙烷市场预计每年增长 8%, 在 2016 年将占全球总需求的 35%。

苏威公司的专利技术 (称为 Epicerol) 采用甘油 (精炼植物油转化为生物燃料的副产品) 为原料。与传统的基于丙烯的工艺相比, 该工艺投资少, 二氧化碳排放降低 60%, 氯化副产物含量低得多, 甘油提供了一种无溶剂的工艺过程, 比丙烯转化工艺废水少得多。苏威拥有 1 000 个专利保护其 Epicerol 技术。陶氏化学以及捷克的合成树脂制造商 Spolchemie 也在开发甘油转化 ECH 工艺。当前生物柴油的产量增长使得的副产品甘油的供应增加, 价格降低。

陶氏化学品公司 2013 年 6 月 28 日关闭了在日本爱知县半田市的衣浦工厂的年产量 2.2 万 t 的通用液体环氧树脂 (LER) 生产装置。预计 2013 年 12 月末关闭同一工厂的年产能 2 万 t 特种环氧树脂设备。美国陶氏自 2012 年秋季公布了优先投资增长项目旨在提高业务效率的措施, 至 2014 年末将在世界范围关闭 20 家工厂, 日本衣浦工厂即在其中。陶氏公司未来政策重点仍将放在环氧树脂, 2012 年底其在德国 Shiyutade 工业园区扩大 LER 生产装置 (3 万 t)。但衣浦工厂

的开工率,盈利能力持续疲弱,因此关闭。该装置停产后美国国内的客户改由韩国基地供应。该公司已完成其在德国 Stade 的 3 万 t 液体环氧树脂 (LER) 的扩容。该装置目前现已全速生产,使得陶氏公司全球 LER 的产能增加 10%,这将提高该公司环氧供应链的可靠性和环氧资产。陶氏专注于应用(如复合材料、电子、土木工程及涂料)的增长,每年投入研发预算 16 亿美元推动其在这些领域的增长以及环氧产品的创新。

迈图专用化学品公司 2012 年 10 月永久关闭一个在德国 Wesseling 的固体环氧树脂工厂。迈图表示关闭工厂是为了以迈图公司现有资产更好地调整欧洲固体环氧树脂市场的需求,这一行动将提高其基础环氧树脂业务的整体竞争力。公司在不断地分析其制造基地和成本结构,以提高生产力。欧洲 Momentive 的其他环氧树脂制造工厂设施不会因 Wesseling 的装置关闭受到影响,包括在德国杜伊斯堡和 Iserlohn 设施,鹿特丹,西班牙巴尔巴斯特罗以及英国彼得利的装置。

迈图专用化学品公司 (MS) 是世界领先的环氧树脂和固化剂制造商和供应商之一,目前已开始在中国工厂拓展新的固化剂生产能力,新工厂位于天津,扩展了 MSC 胺类固化剂 (全球增长最快的市场) 的区域生产能力,以满足高性能环氧体系的全球需求。使用本地采购的原材料,该装置可生产全系列的标准聚酰胺,如 EPIKURE™ 固化剂 3115-X-70 以及特种胺固化剂以提供更高的性能满足不同市场需求。这些特殊胺适合生产有较低温度下固化,较高固含量,高耐化学品性或低泛黄要求的体系。该公司表示该新产能是其中国和亚太地区发展战略的重要一步,天津工厂和上海的实验室为客户定制新产品开发一样提高了公司本地生产,本地销售和技术服务支持以满足市场需求的能力,在进一步加强了公司在胺固化剂市场中的特殊地位。作为特种胺类固化剂的全球领先供应商之一,MSC 将继续满足为全球市场需求开发新的胺固化剂。

西班牙迈图专用化学品公司在西班牙 Barbastro 投资建厂使其水性环氧树脂的生产能力扩大 3 倍,该地点已在生产迈图的表面活性剂,通过在同一地点建设水性树脂分散体制造装置,预期提高生产效率。该厂将生产一系列的标准和改性环氧树脂乳液和分散体。过去 10 年中,迈图迈图专用化学品公司一直专注于为客户开发较低的 VOC,更高柔性和干燥速度极快的新型水性树脂体系。目前该公司最新的研发集中在水性双组分,具有旧溶剂型技术同等或更好性能的富锌树脂体系。

亨斯迈正在扩大其在阿拉巴马麦金托什 AL 装置的特种环氧树脂产能。该投资将通过增加 4 500 万 t 环氧能力,使亨斯迈的全球总环氧树脂产能达到 11 000 万 t,投资的成本并没有透露,但该项目预计将在 2014 年年底完成。亨斯迈先进材料部门总裁表示,这些投资将给亨斯迈世界各地的客户带来巨大的效益和价值,帮助他们解决一些他们未来几年生产更轻,更高效的材料面临的工程挑战。

GRASIM Industries 公司预期其古吉拉特邦维拉亚特的容

量为 5.15 万 t/a 环氧树脂工厂将 2013 年第 3 季度开始运营。该项目投资 223 亿卢比。2012 年 9 月 GRASIM Industries 的季度业绩报告显示该公司综合净溢利上升 48.32% 至 620 亿卢比。

5.3.2.2 企业经营动态^[188-193]

亨斯迈公司计划重组其先进材料事业部 (环氧树脂的主要生产商),重组目标是年度节约成本 7 000 万美元。该项目 2013 年第 1 季度启动,预计将在未来 18 个月内完成。重组也将将其业务增长其聚焦于航空航天,胶黏剂、高性能涂料、发电、绿色电子产品以及大型工程项目,调整资源中心于高增长市场,以确保亨斯迈先进材料业务在市场竞争中取得成功。亨斯迈先进材料部 2012 销售额下降 3% 至约 13 亿美元,税前利润下滑 17% 至 9 200 万元。其宣布将在其两个主要的全球环氧树脂工厂裁员,亨斯迈在阿拉巴马州麦金托什的环氧厂有员工 350 人,瑞士 Monthey 环氧厂 330 人,裁员后每个厂仍将雇超过 300 人,此举意在降低固定成本,提高效率。亨斯迈表示且该裁员不会影响其环氧扩建项目。由于多功能环氧树脂取代铝以及其他材料在航空航天和类似市场的需求推动亨斯迈投资 5 000 万美元对其阿拉巴马州环氧厂进行扩建,该项目预计 2015 年年初完成。

巴斯夫和 Euroresins Europe Holding GmbH & Co KG 达成了 1 项协议,据此 Euroresins 将在欧洲造船,运输和建筑等各应用领域,销售巴斯夫的复合材料用 Baxxodur 环氧体系。巴斯夫将继续在汽车和风能产业以 Baxxodur 体系直接服务于客户。这项两家公司的分销协议将首先针对德国市场,并将被进一步扩展到 Euroresins 业务活跃的其他欧洲国家。此次合作正好配合巴斯夫的环氧树脂体系战略,该战略聚焦于选择的领域,如风力发电和汽车。巴斯夫 Baxxodur 品牌环氧体系可用于纤维增强复合材料的高效生产。产品范围包括各种环氧树脂和固化剂体系。

位于美国俄亥俄州阿什塔比拉的 Gabriel Performance Products 公司已达成协议收购巴斯夫的硫醇类环氧固化剂业务。该公司此次收购巴斯夫 Capcure 业务意在加强其环氧固化市场地位。Capcure 硫醇类固化剂用于需要快速室温固化环氧应用。巴斯夫表示该交易使巴斯夫在 2010 年收购科宁后,进一步优化了其产品组合。

Nanoledge 将其高性能树脂业务出售了给世界领先的高性能聚合物配方公司 AXSON。Nanoledge 是一家专注于高性能环氧树脂市场的创新公司,该公司已通过其专有的纳米混合技术显著改善了复合材料的性能。纳米混合是将基体树脂与各种纳米粒子 (如碳纳米管) 和选定的化学添加剂结合在一起,以达到特定的力学,电气或热性能的改善,与此同时,保持客户制造工艺的兼容性。

佐敦在中国新的 13 万 m² 的粉末涂料厂和研发中心开业运营,该厂毗邻现有张家港涂料厂,离上海 1.5 h 车程,将开发的产品包括熔融黏附环氧粉末涂料,环氧/聚酯混合粉末涂料,聚酯粉末涂料和其他专用产品。中国是世界上最大和增长最快的粉末涂料市场,伦敦的研究小组 IRL 估计,2011 年

中国粉末涂料消费量达到约 110 万 t, 约占超过 1 100 万 t 涂料市场的 10%。GCIS 中国战略研究最近的报告披露中国国内粉末涂料市场 2015 年前将以平均每年大约 12% 的速度增长。中国也是海洋和防护涂料领域领跑者之一。佐敦在中国拥有超过 1 500 名员工, 年营业额超过 30 亿人民币。

5.3.3 新产品^[194-199]

5.3.3.1 环氧树脂和固化剂

日立化成工业公司已获得了 LED 封装用白色环氧模具树脂 CEL-W-7005 系列的专利 (专利号 JP5060707 号)。随着 LED 市场的扩大, 进一步的高性能要求以及高功率发展趋势使得 LED 变频器温度升高, 负载被施加到 LED 封装材料。因此, 高热传导性, 耐热性, 可靠性的 LED 封装材料需求不断增长。日立化成利用其半导体封装材料的技术, 2010 年已在反射器封装部分采用该白色模具树脂产品。以往, 热塑性树脂被用于所述反射器, 但是存在高温下反射率大大降低的问题。日立化成采用热固性环氧树脂, 应用特殊的配方, 已成功开发出具有高光反射率和高导热性, 耐热性和可靠性的白色模制树脂。

Connora Technologies 公司推出新产品使得不可回收塑料的制造重新概念化: 通过分子设计制得的热固性塑料是完全可回收的。凭借其 Recyclamine 环氧固化剂系列产品的亮相, Connora 公司介绍了一项专利技术: 可采用任何环氧树脂体系制得可回收的复合材料。Recyclamine 是一个针对热固性复合材料市场完整的可持续解决方案。该技术通过在生产过程中降低成本, 在最终使用或产品生命周期终期中获取价值, 变消费者/行业的压力为积极的环保责任, 满足了当前和未来的监管要求。

5.3.3.2 助剂

1) 增韧剂 陶氏宣布扩展其 FORTEGRA 增韧技术, 旨在帮助提高环氧体系在电气层压板以及结构胶黏剂, 复合材料, 铸件和涂料中的韧性。FORTEGRA351 增韧技术可提高电气层压板的可靠性和耐用性, 帮助层压板在钻井过程中承受高机械应力, 同时也有助于保持层压板的热机械性能和电性能。

2) 固化促进剂 三洋化成工业公司的子公司 APRO 开发了钼系和磷系 2 种可保持较长时间透明度的 LED 封装材料用环氧树脂固化促进剂。常规的环氧树脂固化促进剂在高温或阳光照射下随时间推移的泛黄变质, 使得 LED 透明度降低。新产品经测试耐用性提高 30%, 环保不含卤素。APRO 环氧树脂固化促进剂业务 2014 财年预计销售额为 300 亿日元。

3) 分散剂 毕克化学推出了新产品 DISPERBYK-2152, 该产品基于 2011 年推出的兼具高效与稳定性的带有胺类封端颜料亲和基团的 DISPERBYK-2152 之上, 是一种零排放, 超支化润湿性分散助剂, 专为无溶剂环氧和其他反应性体系设计。它不含溶剂及挥发性有机化合物, 满足了德国 AgBB 和法国的严格环保要求。DISPERBYK-2152 可用于工业, 木材和家具, 防护和汽车涂料, 也可用于室温固化的体系和胶黏剂。

4) 脱模剂 Axel 塑料研究实验室推出用于双氰胺

(DICY) 固化环氧体系的 2 种新的内部脱模剂 MoldWiz INT-1322 和 INT 1329。双氰胺固化环氧体系的粘接力强, 以往许多内部脱模剂无效, 脱模剂还会破坏双氰胺树脂的固化。Axel 的 MoldWiz INT-1322 已被证明对咪唑或胺促进的双氰胺固化动力学无影响。对于无促进剂的双氰胺固化环氧体系, AXEL 的 INT-1329 可适应其较高的加工温度。这两种脱模剂具有很好的适用期, 可使材料从模具和基板很好地脱模, 其组成为有机铁、胺、酸衍生物和表面活性剂的混合物, 100% 反应性, 通常有效的添加质量分数为 0.5% ~ 4%。

5.3.4 应用领域发展

5.3.4.1 胶黏剂^[200-211]

Master Bond 的 EP21FRNS-2 是一种符合 UL 94 V-0 阻燃要求的双组分室温固化环氧材料, 含无卤填料, 可在灌封, 封装和铸造领域应用。它产生的烟雾浓度很低, 非常适合用于计算机, 航空航天及相关行业。双组分混合比例为质量比 1:1, 室温下固化。

EP30HV 是 Master Bond 新推出的一种双组分环氧树脂, 可在电子、电气、计算机、航空航天、汽车、光学、光纤、医疗和化工等行业广泛应用。设计用于有高强度和光学清晰度需求的粘接、密封、涂料和浇注等领域, 该产品符合 FDA 第 1 章第 175.105 节食品应用要求。EP30HV 具有高光透射率 (350 ~ 2 400 nm), 室温下的折射率为 1.55, 增强的电气性能和热绝缘性能, 体积电阻率超过 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 介电强度为 17.3 kV/mm, 热膨胀系数低, 混合黏度低 (4 Pa·s), 该体系通常用于小型灌封和密封应用中, 特别适用于电子或光学组件。

EP30HV 混合比例 (质量比) 4:1, 室温下易于操作和固化。固化产物具有高粘接强度, 室温下拉伸强度超过 62 MPa, 压缩强度超过 96.5 MPa, 线性收缩率 0.000 3。适用温度 -51 ~ 149 °C。

EP62-1 是一种可耐化学腐蚀, 耐高温的高强度双组分环氧材料。它耐酸、碱和许多溶剂, 可用作暴露在非常苛刻条件下的黏合剂, 密封剂或涂料。这种双组分环氧具有热稳定性, 玻璃化转变温度超过 170 °C。EP62-1 操作期长, 室温下达 12 h 以上, 混合质量比 100:10。在中温下可迅速固化 (60 ~ 70 °C 下 4 ~ 6 h, 在 125 °C 下 10 min)。

UV15 是 Master Bond 推出的一种耐高温, 尺寸稳定的环氧基 UV 固化体系。该产品具有优异的光传输性能和光学透明性, 可广泛用于光学, 电子和光电子行业的各种粘接, 涂料以及密封应用。该环氧紫外线固化体系为 100% 反应性, 不包含任何溶剂或其他挥发性物质。暴露在 320 ~ 365 nm 波长紫外线光源下, UV15 可轻松快速固化。在 15 ~ 30 s 或更短时间内它通常的固化厚度为几个微米到 0.38 ~ 0.51 mm。UV15 通过阳离子反应固化, 具有较低的收缩率 (1% ~ 2%) 且比大部分紫外体系耐温性高。其直接 UV 固化玻璃化转变温度 (T_g) 为 90 ~ 95 °C, 125 °C 下后固化 30 min, T_g 为 125 ~ 130 °C。该体系使用温度范围 -62 ~ 176 °C。

Super Gel 9 是一种光学透明的具有柔性和弹性的双组分

聚氨酯改性环氧胶, 具有尺寸稳定性, 可在各种场合应用。最常见的包括敏感电子部件的封装及光学元件的密封。这种多功能体系也广泛应用于航空航天、电子、光学、光电等产业。Super Gel 9 具有极低的邵氏 A 硬度 (约 5 ~ 10)。这种柔性使其易于修复, 因此非常适合采用锋利的刀或刀片纠正组件, 在此过程中组件也不会碎裂。这些特性也使 Super Gel 9 可经受严格的热循环和热/机械冲击。

Supreme 10HT 是一种高强度, 满足美国宇航局低释气标准要求的单组分环氧材料。该产品是一种独特的多功能体系, 它具有高剪切和剥离强度, 操控方便。这种单组分体系无需混合, 在 121 °C 下固化只需 60 ~ 75 min。它可以承受极低温及极热 (-269 ~ 204 °C)。Supreme 10HT 具有优异的物理性能, 拉伸剪切强度超过 24.8 MPa。其优越的弹性和韧性使其能够抵御热循环、机械冲击、振动和应力疲劳开裂。Supreme 10HT 也可以耐受暴露于各种化学物质, 例如水、油、燃料、溶剂、酸和碱。固化后的环氧是一种优良的电绝缘体。这种耐用的胶粘剂具有很多出色的加工优势: 黏度保持恒定, 不会随时间增稠, 常温下操作期无限, 常温下可储存。对于金属、玻璃、陶瓷及许多塑料制品具有优良的粘接性。

其特殊的高性能特性使其可广泛适用于航空航天、电子、电气、计算机、金属加工、家电、汽车和化工等行业。

亨斯迈公司发布了多款新产品, 其中包括: Epibond® 100 A/B 环氧结构胶黏剂, 具有高的玻璃化转变温度 T_g ; Epibond 8000 为满足 FAR25.853 要求的无卤环氧胶黏剂; Epocast® 1622 A/B 为低密度、压缩强度极高的边缘填充物。这些产品设计用以满足飞机制造商易于处理材料的要求, 对于用于蜂窝板的飞机复合材料基体及加固材料提供快速, 耐用的黏结。

亨斯迈的 Araldite AW 4856/Hardener HW 4856 环氧粘接体系旨在提高风电叶片壳粘接和修补的生产效率和增加产品的耐疲劳性。Araldite AW 4856/Hardener HW 4856 提供更高的韧性, 优异的承重强度和 22 ~ 25 MPa 的搭接剪切强度, 同时线性收缩率以及抗断裂性比标准环氧风电叶片胶黏剂高。以往胶黏剂的线性收缩率为 1.5% ~ 2.0%, 而该粘接剂线性收缩率只有 0.2% ~ 0.6%, 使得固化内应力减小。断裂韧性由 1.2 ~ 1.3 MPa · m^{1/2} 增长至 2.9 ~ 3.2 MPa · m^{1/2}。该公司表示, Araldite AW 4856/Hardener HW 4856 体系良好的触变性和低发热性提高了工艺效率, 其特点是易于处理和混合, 23 °C 下适用期长达 240 min, 标准推荐固化时间为 70 °C 下 5 h, 也可减少到 2 ~ 3 h 达到必需的最低力学性能 (包括拉伸剪切强度, T_g 和 E-模量)。

全球射频识别 (RFID) 市场抬头。IDTechEx 预测该行业到规模 2020 年将增长至总共 1 250 亿 RFID 标签。RFID 标签制造商专注于价格合理的产品, 同时标签芯片必须以一种可靠的方法固定。新 DELOMONOPOX AD268 环氧树脂满足了这些要求。它提供极快的生产工艺和最大的可靠性。该各向异性导电粘接剂被设计用于 RFID 产业。然而, 它也可以在其他电子封装应用中使用。该胶耐湿性提高, 这使得它在可靠性

很重要的场合应用理想, 例如火车票、护照或高品质的产品防盗窃保护。DELOMONOPOX AC268 用于芯片附着的过程, 特别是倒装芯片应用。它能可靠地黏结微小的芯片 (只有 400 μm) 到 RFID 天线定义的位置。85 °C / 湿度 85% 存储测试表明 DELO 对客户的基材具有持续良好的导电性。采用热电极 190 °C 的固化时间很短了只有 6 s, 从而使得快速的生产工艺变为可能, 每小时可粘接高达 20 000 片微芯片到倒装芯片的生产体系中。该黏合剂能很好地黏附各种柔性和刚性基材, 包括 PET、聚酰亚胺、FR4、铜、铝、银等。DELOMONOPOX AC268 在德路工程实验室进行了完整测试。该测试包括温度冲击试验, 弯曲试验及并人工气候室存储。

DELOMONOPOX AD268 环氧各向异性导电胶可用于极快速的生产工艺, 具有可靠性。该胶耐潮湿, 用于晶片接合工艺, 可靠地粘接微小的芯片 (400 μm) 到 RFID 天线上指定的位置。该产品特点是固化时间短 190 °C 下只需 6 s, 可粘接基材如 PET, 聚酰亚胺、FR4、铜、铝及银等。

DELO 公司开发了一种全新的粘接工艺, 其目标是创造采用一种组分能够轻易去除的胶黏剂。这在具有高品质表面的部件工业生产过程中非常有用, 这类部件固定时间必须很短, 并再次脱黏。具有高品质和敏感表面的部件, 例如光学部件或半宝石元件可以用粘接剂固定进行加工, 例如抛光或固定研磨。处理之后, 该组件可以容易地通过红外辐射或其它热空气源加热 (约 60 ~ 80 °C) 或用热水脱黏, 粘接敏感和苛刻的组件时, 因为在拆卸过程中不能损坏 (如划伤), 这种方法尤其有用。新的双组分环氧树脂称为 RM 化合物, 室温下固化。这种产品可以容易的和环境友好的方式, 例如用水除去。客户可实现非常高效和简单的工业化生产。太阳能行业的客户已经成功地使用 RM 黏合剂很长一段时间, 在锯切过程中他们将硅锭固定在定位器中, 随后将晶圆脱黏。

Rezi-Weld Gel Paste State 是一种高模量, 快速固化, 施工时对湿气不敏感的双组分环氧产品, 可用于混凝土锚定和复位项目。该产品易于混合和应用, 可用钹抹, 刷子刷, 注射或泵压, 适用于填充裂缝, 锚固, 打补丁及一般维修。该产品具有良好的力学性能, 对混凝土等基材有良好的黏结强度。它适合于表面密封前压注, 并且还可以用作填充表面之间空隙的粘接剂, 以确保牢固的无空隙粘接。

5.3.4.2 涂料^[212-223]

1) 航空 宣威航空涂料公司推出了新的无铬危害环氧底漆 (CM0483790), 这是一种高性能双组分抑腐蚀环氧底漆。它提供了出色的打磨性, 耐特种液压工作油, 此外对处理过的基材具有优异的附着力。这也是一种宣威航空涂料公司推出的最柔性的无铬危害底漆。这是一个重要的产品属性, 因为对于飞行中典型的飞机弯曲、挠曲、放大和收缩, 涂料的柔韧性是必要的。最近提交的 AMS 3095 认证, 新的无铬危害 CM0483790 底漆满足所有 VOC 法规, 即飞机维修喷漆设置中 350 g/L VOC 底漆要求。新的无铬危害环氧底漆的另一个关键好处是它可以兼作底漆和/或打磨面漆, 它提供的防腐蚀保护超过宣威航空涂料最新的 Wash Primer (CM0484646, 也是无

铬危害产品)。此外,这种新底漆设计可与所有宣威航空涂料面漆配合使用。

2) 海洋 佐敦专为海上工业发展开发了2种新的高性能涂料,符合ISO20340和Norsok M501标准。Barrier Plus是一种双组分环氧富锌底漆,据说提供了最佳的大气条件下海上构筑物的钢基体的阴极防腐保护。结合新的和以前的无机富锌底漆特性,易于应用到水线以上上层建筑。Penguin Pro可以单一的涂料作为底漆或中间漆在大气与淹水条件下应用,干膜厚度范围宽泛,并在-5~40℃应用。佐敦涂料最近还证实,它的Marathon玻璃鳞片加强环氧涂料用于水下钢结构耐温达150℃,已通过NORSOK M501第6版标准。

佐敦公司宣布推出了SeaLion Resilient一种基于环氧-聚硅氧烷技术的高性能船舶涂料,包括树脂和固化剂,可提供高弹性船体保护。结合佐敦已验证的海生物不黏附涂层技术,该环氧-聚硅氧烷涂料可防止生物在船体上沉降并产生光泽,平滑表面,为专为寻求降低干坞维修及维护成本业主设计。

由于原有涂层已失效,美国海军濒海战斗舰(LCS)的首舰USS Freedom的干舷采用了PPG防护及船舶涂料业务部的Amercoat 240边缘保护环氧和PSX 700SG环氧聚硅氧烷涂料重新粉刷。PSX 700SG是专为满足美国政府船舶涂料需求设计的PSX 700环氧聚硅氧烷专利产品的半光泽版本。该涂层比原来的有机硅醇酸树脂基涂层耐褪色和色移,更容易清洁,低太阳能吸收,低VOC含量,具有无限重涂性,不包含任何异氰酸酯,耐磨性优异,固化温度宽,独特的表面张力可减少锈蚀和污垢,该产品已进入顶面和干舷应用美国海军合格产品目录。

3) 设备 PPG工业公司的商业涂料集团开发了一系列新的耐腐蚀环氧底涂剂。这种新的CRE-X21系列底涂剂是其CRE系列底漆的增强版,取代了目前在北美销售的CRF产品的所有以前的版本。该产品提供改良的耐化学性,增强的防腐保护能力,96h再涂时间,并可粘接到镀锌、镀锌退火材料 and 不锈钢以及目前兼容的基板。CRE-X21系列底涂剂可用于拖车,吊车,低温设备和其他制造项目。

International Paint LLC公司推出了Devoe Bar-Rust 234P,被誉为“第一无溶剂环氧低温饮水池衬里体系”,该产品100%固含量。该高固含体系是专为满足符合北美供水和污水处理行业低VOC需求且不影响其性能设计的。它带有饮用水用NSF/ANSI61认证。该体系固化快速,混合比2:1,具备单涂应用能力。该涂层可采用无气喷涂机直接在基材内部应用,单涂层0.64~1.27mm干膜或双涂层,每道涂层0.38~0.64mm干膜。Bar-Rust 234P可在1.6℃低温下应用,在较高温度40℃应用时环氧涂层可在60min内干硬。

Industrial Nanotech公司推出了Nansulate EPX隔热、防腐、耐化学品和阻燃涂料设计用于管道,储罐和设备的保温以减少能源成本,并可经耐受恶劣环境。该双组分环氧树脂配方耐酸、碱和燃料飞溅,同时降低热传导以降低能源需求。设备处于维修状态时可以方便地采用纹理喷雾机,钹刀或硬刷施工。该涂料为水性,低气味,低VOC。绝缘表面耐热高

达204℃,包括蒸汽管、锅炉、阀门、换热器、炉、冷却水管道等。可用于用金属(带的Nansulate高热底漆)和非金属两种表面。坚硬持久的面漆可耐受潮湿环境。

Polyguard的新双组分环氧NHT-5600是一种创新的防护涂料,可用于涂布环焊缝、阀门、管件以及管道涂层修复,比同类产品的适用期长30%~50%。NHT-5600解决了普通双组分环氧涂料已往存在的固化过程中形成针孔,流挂等问题。

Rust-Oleum公司推出了Steel-Tech系列不锈钢涂料,与市场上类似涂料相比,成本效益更显著。Steel-Tech涂料对于316L不锈钢具有优异的耐久性,干燥后呈金属灰涂层,提供环氧和聚氨酯配方组成。Steel-Tech的优点是仅需单涂应用。Steel-Tech环氧胶泥可应用于各种基材,只需最少的表面处理且无需底漆。

4) 建筑 涂料专业厂商Conren公司的水溶胶产品已通过英国水务咨询计划认证(WRAS)的BS6920水质测试。水溶胶水性环氧涂料适用范围广泛,可适合饮用水应用。位于英国雷克瑟姆的Conren公司称水溶胶应用非常灵活,可在墙壁、地板、混凝土水箱或任何需要低气味、无污点,易于清洁的涂层中使用。该产品采用滚筒或刷子易于涂刷并且用颜色宽泛。

OMNOVA Solutions推出了PLIOTEC SA6胶体分散液,采用水性环氧强化形成双组分涂料体系。该体系可用于机构如学校、医院、仓库、办公楼等高流量需频繁清洗地区的室内垂直墙面。该产品可配制成具有高耐磨性,耐擦性和耐强力清洁产品的防护涂料,具有低VOC、低气味,优异的附着力和快干特点。这种涂料通常适用于水泥块,但对底涂过的金属、木材、石膏板和石膏也有优异的附着力。

5.3.5 结语

全球经济疲弱,固定成本上升和原材料成本持续波动使得环氧树脂工业步履维艰,但高性能环氧产品的开发并未停滞不前,如LED封装环氧树脂,环氧各向异性导电胶,船舶专用涂料及设备管道涂料等产品因适应新兴产业和海洋开发以及环保节能的需求成为新的研发亮点。

5.4 聚氨酯(PU)

尽管受到美国金融泡沫和欧债危机的影响,2012~2013年国际聚氨酯行业仍保持稳定的增长,除部分原材料产品受到产能快速扩张的影响表现出价格乏力外,大部分原材料产品增长率超过了10%以上。2012年全球聚氨酯的生产和消费主要集中在欧美和亚洲。2012年聚氨酯主要3种原料大致产量状况为MDI 510万t/a,TDI 2 215万t/a,PPG 634万t/a,总计1 359万t/a。据中国聚氨酯工业协会秘书长处统计,2012年中国聚氨酯产销量达到780万t/a,其中,聚氨酯泡沫塑料产销量320万t/a,氨纶35万t/a,聚氨酯合成革浆料和鞋底原液195万t/a,聚氨酯涂料130万t/a,聚氨酯胶黏剂和密封胶40万t/a,聚氨酯弹性体60万t/a,中国聚氨酯目前已是世界最大的聚氨酯生产和消费市场。聚氨酯材料的功能化、高性能化、专一化和绿色化仍然是全球聚氨酯产业研究的热点。

5.4.1 原料

陶氏聚氨酯推出一款 VORAPEL 疏水性多元醇, VORAPEL 系列多元醇是为了满足 CASE 领域用户需求而研制, 是一种低黏度的透明液体, 有多种摩尔质量和功能, 集出众的力学性能、耐化学性以及配方的配伍性于一身。该多元醇适用于对耐化学性和防潮性有高标准的应用, 比如基础设施、化学品储槽罐、电子零部件以及二级防护等。

英威达推出了一款牌号为 TERRIN 的新型脂肪族聚酯多元醇, 该多元醇含有至少 50% 的可回收成分, 有部分含有可再生成分。除此之外, TERRIN 牌多元醇是标准聚酯多元醇和聚醚多元醇的替代品, 可以替代或者混合, 用以配置常规多元醇。室温条件下是低黏度的液态, 所以可以减少溶剂量或者不加溶剂, 降低 VOC 含量。

国际可再生化学品生产公司 Myriant 和化学技术许可公司 Johnson Matthey-Davy Technologies 成功地以 Myriant 公司的生物基琥珀酸为原材料生产出 BDO 和 THF。

旭化成化学株式会社 2013 年决定在中国旭化成精细化工(南通)有限公司新建产能为 3 kt/a 高性能聚氨酯树脂原料——聚碳酸酯二醇(PCD)“Duranol™”的生产装置。计划于 2014 年春开始施工、2015 年初开始商业生产。本公司已在冈山县仓敷市的水岛制造所拥有 3 kt/a 的 PCD 生产基地, 这样旭化成化学株式会社共计 6 kt/a。PCD 是耐热和耐水等性能不断升级的聚氨酯树脂的原料, 其全球需求量不断增长。在汽车用合成皮革、涂料、UV 聚氨酯树脂产品等领域拥有亚洲市场的顶级份额。该公司将构筑起稳定的亚洲供应体系, 进一步稳固高性能聚氨酯树脂原料厂家的地位, 与本公司的主打产品 HDI 系列异氰酸酯一起力争更大的发展^[224]。Jayant Agro Organics 与三井化学以及伊藤制油签订合资协议, 专注蓖麻油基多元醇的生产。Jayant 则是新兴的全球油脂化学生产企业。三井化学的产品组合包括石化产品、基础化学品、聚氨酯、功能高分子材料、功能化学品、薄膜及片材。伊藤制油是日本领先的蓖麻油产品生产企业, 产品包括蓖麻油、其衍生物以及各种产自蓖麻油的特殊化学品。Jayant、三井化学和伊藤制油在合资企业的股份占比分别是 50 40 10^[225]。

法国石油天然气巨头道达尔(TOTAL)集团旗下子公司波士胶(Bostik)——全球领先的黏合剂专业制造商在 2013 年 4 月 10 日中国常熟新建的世界级生产厂举行了落成仪式。波士胶常熟工厂于 2012 年底投产, 主要生产热熔胶、聚酯、聚氨酯和密封胶等系列产品。这些产品主要应用于一次性卫生用品、包装、运输和纺织等工业领域。预计年产量可达到 8 万 t。常熟工厂是波士胶在中国投建的第三家工厂, 它将成为波士胶在全球最大的生产工厂, 拥有最先进的设施和最前沿的制造工艺, 将成为波士胶雄厚的工业基础, 能够为中国乃至整个亚洲地区的客户提供高性能的解决方案^[226]。

黎明化工研究设计院有限责任公司成功生产出连续法高活性低不饱和度聚醚多元醇(简称聚醚), 该聚醚多元醇以小分子多元醇作起始剂, 具有生产效率高、工艺安全稳定、污染小、能耗低、产品质量高且稳定性好等特点, 避免了聚醚

生产中传统的 KOH 工艺技术、DMC 基间歇法工艺技术及其产品质量中的缺陷。

5.4.2 泡沫

亨斯迈将开发的 AcoustiflexV 系列 MDI 基聚氨酯泡沫使用在欧洲铁路基础设施公司 Edilon Sedra 的 Eliton Trackelast 产品中, 将用于铁轨间的弹性垫中。这种聚氨酯泡沫可帮助分散列车运行时带来的各种压力和震动力, 从而减少火车经过时产生的巨大隆隆声的干扰^[227]。

拜耳公司最新研发出聚氨酯硬泡绝缘微蜂窝材料 Baytherm。该产品在保证相同保温值的情况下, 比传统材料更薄, 使冰箱内部空间更宽敞。Baytherm 材料的泡沫孔径比一般产品减少了 40%, 这是泡沫材料技术的一个重要里程碑。该公司还采用 Baymedix® FP 反应性发泡技术开发全新脂肪族聚氨酯发泡敷料, 具有以下优点: 平滑又贴合且不会泛黄; 具有高吸收率和强大的液体储留能力, 能够达到高级伤口敷料的水分管理要求。亲肤性双组分黏合剂 Baymedix® A 是一种不含溶剂的脂肪族聚氨酯材料, 可用于现代伤口护理的各种应用。只需经过适当调制, 即可与目前市售的硅酮黏合剂一样从皮肤表面轻柔地剥离。开发的可制成薄膜的水性脂肪族聚氨酯分散体 Baymedix® FD, 可作为伤口敷料的背衬, 保护伤口接触的区域。通过转印涂布工艺将 Baymedix® FD 涂覆在发泡材料、无纺布或织物上, 能够形成具有优异保护性、良好透气性的柔软触感薄膜或紧凑型发泡膜。该公司推出应用三明治结构板设计制造的汽车后备箱盖等部件。该部件采用以玻璃纤维增强型聚碳酸酯基体材料、聚氨酯泡沫内芯以及聚氨酯原料制成的双组分外饰涂层体系等材料, 箱盖具有轻薄硬质外壳和轻质内芯特性。

拜耳材料科技公司还采用脂肪族聚氨酯材料的创新设计与 Teams Design 公司共同开发了 2.0 原型件大提琴。这种材料更轻, 且能带来众多的设计特性, 该大提琴的外型号符合人体工程学。

巴斯夫开发出 Elastoflex® W 多用途聚氨酯弹性泡沫, 用于生产铁路车辆椅垫、头靠和扶手, 不仅轻巧柔软, 还可在各种气候环境下保持良好的机械性能, 特别在车辆减震和降噪方面表现出色, 可显著提高铁路车辆的舒适性。巴斯夫还为新款宝马依赛塔 250 制作 Elastoflex W 系列聚氨酯座椅和涂料材料。强调这种系列聚氨酯座椅更加轻质、舒适且经久耐用。

万华化学集团股份有限公司开发出可降解聚氨酯海绵, 可用于手术止血材料, 吸收组织液后膨胀止血, 在设计时间内开始降解并排出体外, 安全无毒, 避免二次手术。采用聚氨酯材料制造的医用针管无须添加增塑剂, 还可经消毒后循环使用; 聚氨酯材质夹板则更加柔韧, 可减轻骨折伤员的痛苦; 采用聚氨酯涂层的纱布还增强了创面透气性, 更易于愈合。

陶氏推出的优质保温隔热解决方案 VORACOR™ 聚氨酯和 VORATHERM™ 聚异氰脲酸酯系统, 生产软质表面和硬质表面的双层层压板(DBL)和喷涂发泡保温材料(有各种预

混发泡剂类型),同时满足最严苛的能效法规的要求。此外,聚氨酯系统还广泛应用于生产商用电器、热水器以及冷链用途所采用的不连续夹芯板(DCP),如冷藏车、海运集装箱、冷藏室、步入式冷藏柜和冰箱等。

美国亨斯迈集团的高阻燃级聚氨酯外墙保温材料项目已在成都青白江区工业园选址,项目的详细规划方案已经完成,据了解,该项目由成都利亨聚氨酯新材料有限公司和上海亨斯迈聚氨酯有限公司共同投资 3.2 亿元(0.63 亿新币),计划年产 3 300 万 m² 高阻燃级聚氨酯外墙保温夹心板材、4 万 t 聚氨酯混合料^[228]。

德国亚琛工业大学的塑料加工研究院(IKV)研发出一种新型的聚氨酯发泡技术。该技术以二氧化碳为发泡剂,替代常规化学品发泡剂的同时降低了对环境的影响。以二氧化碳为发泡剂可以减少发泡过程中的控制力度。为了能控制反应物的膨胀,研究人员使用模内气体反压。因为膜内压力要高于二氧化碳溶解气压,所以可以有效地防止过早发泡。随后,膜内压力逐渐降低,反应物膨胀的时间点和速度都得以控制,从而防止过早发泡以及泡沫崩溃等现象。研究院与德国的 PME Fluidtec 公司合作研制了一套配备程序控制的阀门密封模具,同时将亨内基的高压 HS500 计量设备进行调整,使其与新技术相匹配。目前研究院已经成功地使用该技术生产出了聚氨酯软泡,密度约为 90 kg/m³。比起用化学品发泡的泡沫,用二氧化碳发泡的产品更有弹性,还大量减少异氰酸酯的使用量,从而降低了生产成本。

Rhino Linings 公司研发出一款牌号为 DuraTite™ 2.0 的闭孔喷涂聚氨酯泡沫保温材料,主要用于建筑保温,适合极端气温,能降低能耗。

5.4.3 涂料

Vencorex 是 PTT 和柏斯托新成立的合资公司,该公司开发出 Tolonate™ 系列脂肪族异氰酸酯交联剂,这个产品用于高性能聚氨酯涂料和胶黏剂,这些涂料和胶黏剂耐用性能好并且不会产生黄变。另外 Easaqua™ 是具有自乳化功能的聚异氰酸酯,可用于高效环保水性聚氨酯,而后者可替代传统溶剂型涂料。

巴特尔(Battelle)的科学家近日研发出一种新的区别于其他聚氨酯的水基聚氨酯,这款产品环保效果好、生产成本经济、大豆基不含 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂。新的聚氨酯比原来的石油基产品气味清新且可以广泛用于涂料和胶黏剂。

拜耳材料科技推出新型水性聚氨酯分散体易清洗系列涂料。该涂料持久耐用,可应用于平板电脑、汽车内饰、建筑立面等领域。该系列产品具有环境友好及易清洗特性,其有机化合物 VOC 含量极低,污垢及涂鸦难以依附其表面,使用普通清洁剂即可轻松去除,且具有极佳的耐化学性。该涂料在紫外光下几分钟内即可固化,在提高生产效率方面具有明显优势。该公司还开发出不含乳胶的脂肪族聚氨酯分散体 Baymedix® CD 产品系列,可以通过浸渍工艺加工为无缝薄膜,或通过一体成型加工为卷材。

拜耳材料科技参与开发的直接涂层/直接结皮工艺,结合新型热塑性塑料基板,使涂层组件能够一步高效成型。降低汽车行业元件制造成本以及显著提高生产效率。该直接涂层技术采用在双穴模具的第一型腔室内注射热塑性塑料基体,然后可采用多种技术将该基体直接转移至第二型腔体内。这样会形成一个狭窄的缝隙,然后使用双组分聚氨酯涂料填满。根据期望功能的不同,可采用拜耳 Bayflex® 系统或基于 Desmodur® 和 Desmophen® 系列原材料的涂料。开模之后,准备涂覆的部件能够立即取出作进一步加工。模具型腔的表面纹路被完美地复制到聚氨酯涂层上。拜耳材料科技在此基础上能够提供 Makrolon® 系列的多种基体材料(聚碳酸酯)以及聚碳酸酯共混物的 Bayblend® 和 Makroblend® 系列。这些材料均具备突出的耐热性和抗冲击强度。专为这一工艺开发的涂层产品也具备对聚氨酯系统优异的附着力,耐候性强。基体材料能够确保组件轻质坚固,而装饰性的外观和舒适的触感则来自涂层。直接涂层工艺提供了多种无溶剂型涂料系统。这些系统基于来自 Desmodur® 和 Desmophen® 系列的原材料,具备优异的耐候性、耐化学性和耐刮擦性。同时也可使用自修复涂料系统。根据不同的要求,有透明和彩色涂料可供选择,以提供所需的高光泽、哑光或结构化表面。内饰的触觉涂层也可提供不同的柔软度。例如,Bayflex® 聚氨酯系统能够使用直接结皮工艺为一系列汽车内部的车厢提供天然皮革的外观和触感。

巴斯夫为轨道车辆内外提供了全面的涂料系统,包括环氧树脂底漆、聚氨酯中涂漆、聚氨酯面涂料、防涂鸦清漆和防涂鸦面漆等。巴斯夫在国际涂料市场拥有 30 余年的丰富经验,旗下涂料解决方案大多通过了国际知名组织的防火、防烟认证,其卓越的耐腐蚀、耐环境物质性能深受客户赞誉。此外,巴斯夫还将展示全面的添加剂和颜料系列,这些产品已被广泛用于涂料和塑料以延长产品使用寿命,提高抗紫外线性能和耐候性。该公司还推出了一款新的聚氨酯涂料产品,能为风机叶片提供传统方法 4 倍的有效防护。

Vencorex 公司推出一款最新的脂肪族异氰酸酯聚合物 Tolonate X FLO 100,它是一款最新的部分生物基、无溶剂的产品,适用于涂料领域。Tolonate X FLO 100 拥有低黏度配方,并且性能出色,是聚氨酯和聚脲材料的理想选择。据评估,新产品包含有 25% 的可再生材料。

美国米切尔集团推出名为 Sta-Kleen 的具有聚氨酯性能的面料,这种面料的抗污性能极强,可以很容易地擦掉上面的污渍,如圆珠笔、记号笔和芥末。该面料适合用于医疗、办公室、海洋等用途。

天津大学研制出一种桐油基聚氨酯树脂,该研究首先将桐油甲酯化,接着进行桐酸甲酯酞化,将所制得的桐马酸酞和多元醇在酸性催化剂的催化下反应,即得到桐油基多元醇,最后将有机溶剂、桐油基多元醇、通用型多元醇、多异氰酸酯和催化剂共同反应,生产出桐油基聚氨酯树脂。以桐油制备或改性的聚氨酯作为涂料使用时,其漆膜硬度、耐水性等均得到提高。

华南理工大学成功研制一种潮气、紫外光双重固化的聚氨酯木器涂料, 这种新型涂料主要用脂肪族二异氰酸酯、二元醇预聚物、多羟基羧酸、环氧树脂和羟基丙烯酸酯等原料制成, 并加入了光引发剂、流平剂、消泡剂、基材润湿剂和催化剂等多种助剂。该涂料在紫外光照射下能成膜固化, 室温下 5 h 内也能由空气中的潮气固化, 具有固体份高、—NCO 基团含量高、附着力高、耐化学腐蚀性好、涂膜硬度高和储存稳定性好等优点, 可用于紫外光照射不到的不规则涂装面、哑光 UV 漆、UV 色漆等。

5.4.4 胶黏剂

德国威孚化学 (WEVO) 推出新改良的双组分聚氨酯电子灌封胶产品, 该产品在固化时间和流动性方面都有了加强。之前的聚氨酯的固化时间大致需要 30 min, 而改良之后的聚氨酯固化时间则只需要 3 min, 时间缩短了 10 倍, 这能帮助客户快速提高生产效率且在流动性方面效果更好。

巴斯夫还将推出一系列特种聚氨酯材料, 包括用于窗户密封的易加工、耐 UV 型弹性体以及 Elastan[®] 耐低温结构胶, 后者可用于不同基材间的黏合, 如保温材料与金属之间的黏合。面向铁路轨道建设的 Elastotrack[®] 和 Elasturan[®] 先进技术, 它们已经被用于部分客运线。采用 Elastotrack[®] 聚氨酯胶黏剂制造的道碴胶具有优异的黏合性能, 可用于车站、桥梁和弯道以改善道碴黏合效果, 减少地面侵蚀和保护形状, 提供缓冲, 提高安全性和舒适性。

美国西卡公司通过应用先进的 i-Cure 技术研发出新款 Sikaflex-295i UV 产品, 这项专利技术将减少下一代弹性胶黏剂、塑封剂中的挥发性有机化合物、异氰酸酯。此前该公司在 2011 年推出 Sikaflex-292i、在 2012 年推出 Sikaflex-290i DC, 用于取代一些船用聚氨酯塑封剂。此次推出的 Sikaflex-295i UV 是单组分防风雨聚氨酯胶黏剂和塑封剂, 特别适用于聚碳酸酯窗和丙烯酸窗的连接。

路博润欧洲工程聚合物和生命科学聚合物新开发的两款 TPU 都属于低熔点系列, Pearlstick 牌 TPU 用于胶黏剂, 而 Pearlbond 牌 TPU 通常用作加快聚氨酯热熔的添加剂, 还用于鞋材和工业纺织品用热封纤维。两款产品可以结合应用于汽车、家具、鞋材、建筑、医疗、服装等终端领域。

5.4.5 弹性体

比利时 Materialise NV 公司为 3D 印刷业研发出牌号为 TPU 92A-1 的新型聚氨酯材料。用于 3D 印刷的唯一一款材料, 集高度灵活性以及抗撕裂和动载荷性于一身, 适合 -36 ~ 80 °C 温度环境。该材料尤其适用于耐磨零部件, 比如衬垫和垫圈、软管和集合管、缓冲器和减震部件、快速成型等。

莱斯大学的研究人员研发出一种聚氨酯纳米复合材料, 这种材料可以阻挡子弹。研究人员说, 虽然目前这种材料还不能抵挡较大口径的子弹, 但 9 mm 的子弹还是可以轻易被这种材料所拦截, 在子弹彻底渗透前将子弹射入时造成的洞封死。这种新型的聚氨酯纳米材料可将自身融为液态, 起到阻止子弹前行并且堵住子弹入口的作用。

路博润公司推出系列芳香族 Carbothane TPU 产品, 是

Carbothane 系列聚碳酸酯 TPU 产品的延伸。和目前的技术相比, 芳香族 Carbothane TPU 产品是更强大的材料, 耐化学腐蚀性性能增强, 抗蠕变性能提高。这些新产品适合长期植入类的应用, 包括医用导管、植入体内超过 30 d 的器件, 脊髓和整形外科用的永久性植入。

Nike Free Trainer 3.0 MidShield 专为秋冬训练季设计, 结合了自然律动设计理念和 Nike Shield 防泼水技术。耐克这款鞋的鞋面采用创新材料, 网状鞋面采用强力聚氨酯作为支撑, 聚氨酯层位于弹性纤维材质与内衬之间, 形成防水层。呈带状线型设计, 能随鞋面受力面积的变化自如收缩, 从而赋予极强的支撑性, 同时又能保持鞋子的灵活、轻质和透气的特点。拜耳材料科学推出由脂肪族聚氨酯制成的乐器 Cello 2.0, 使用聚氨酯组件比其他材料更轻巧, 而且可加入众多的设计元素。

亨斯迈开发出一种新型热塑性聚氨酯 IROGRAN A75E 5040DP, 可挤压制成电缆和电源线, 应用于计算机、笔记本电脑以及手术室、诊所和医院等处使用的无创医疗设备。IROGRAN A75E 5040DP 具备优异的拉伸强度, 使之柔韧有弹性, 可用于制造柔软而有橡胶质感的高可靠性线缆。更重要的是, 该材料可以抵御酒精和三氟异氰尿酸 (俗称强氯精, 是消毒剂的主要原料) 的侵蚀。这意味着, 用 IROGRAN A75E 5040DP 制造的电缆以及其他计算机周边设备可以使用、杀菌剂来清洗, 而不会影响设备的性能或造成物理损坏。

陶氏公司推出系列聚氨酯新品。VORALUX[™] Visco 用于生产慢回弹记忆泡沫枕头, 具有丝绒般柔软的触感、低气味、方便的耐洗性和卓越的耐久性, 适用于医疗、健身、玩具、家居用品、办公家具及交通运输等领域。SPECIFLEX[™] 和 SPECTRIM[™] 聚氨酯系统应用于办公家具、公共座椅、运输和技术部件, 为客户提供高品质、高强度、整体式的聚氨酯结构泡沫系统, 并且满足防火规范的要求。HYPOL[™] 亲水聚氨酯预聚物是一种独特的反应性液体, 具有高亲水性, 适用于生产泡沫、凝胶、涂料及弹性体。HYPOL[™] 能吸取其自身质量 20 倍的水分, 功能性添加剂可以很容易地被纳入成品中, 既可以永久地成为成品的一部分, 也可以根据需要有控制地释放出来。该产品操作更容易, 与反应组分之间的相容性更好。VORAFORCE[™] 复合材料系统具有卓越的性能、高效的加工性及成本优势, 复合材料的装配更牢固、更轻质、更耐久, 适用于拉挤、缠绕和长纤维注射等加工方式, 广泛应用于建筑、基建、风能和交通等领域。VERDISEAL[®] 为绿色屋顶花园中使用的弹性膜, 可提供一个防水的无缝涂层, 可快速、方便地施涂, 并且能很容易地适应屋顶结构和突起。RO-TAKOTE[®] 聚氨酯弹性体 (HYPERLAST[™]、DIPRANE[™]) 可使轧辊生产商具备高热稳定性、出色的耐磨性和耐水解性等优于传统铸造系统的优势。DURELAST[™] 聚氨酯系统是专用于家具造型及建筑装饰的高性能弹性体材料, 广泛应用于零售商铺、银行、机场、酒店、学校、厨房及餐厅等的装饰造型。该材料非常适合有纹理的及复杂的剖面封边, 能实现无缝、卫生、防潮的密封并牢固黏结于木质表面, 不易被揭去。

汉高研发出最新款聚氨酯基质树脂 Loctite MAX 3, Loctite MAX 3 是三组分聚氨酯基质树脂, 里面不仅包含树脂、硬化剂而且还包含高性能脱模剂。由于该树脂黏度低, 更容易穿透纤维, 有助于减少注射时间, 缩短周期循环。同时 Loctite MAX 3 的韧性也十分有助于优化组件架构。与此同时, 汉高还提高了聚氨酯树脂的耐温性。高耐温性意味着纤维增强复合材料可以快速脱模。内置的脱模剂可以保证顺利脱模。合成表面可以完成瞬时着色黏合。这些特点都加快了生产过程。

阿迪达斯公司采用巴斯夫全新发泡微球 Infinergy™ 研制出了具有卓越弹性和减震特性的革命性跑鞋 Energy Boost。Infinergy 主要由发泡热塑性聚氨酯 (E-TPU) 构成, E-TPU 由起始原料 TPU 颗粒发泡制成, 经过加压加热预处理后, 原来 5 mm 大小的颗粒可以像爆米花一样膨胀。在这个过程中, 内含微型密闭气泡的椭圆形微球的体积将增大 10 倍。这些密闭气泡能够赋予发泡微球以优异的弹性和需要的回弹效果。每颗发泡微球都可以被看成是一个小足球: 它们含有的空气越多, 弹性和回弹性越好。在回弹效应的作用下, Infinergy 发泡微球实际上将跑鞋转化成了能量胶囊。这种巴斯夫特种泡沫的另一优点在于: 它不但轻巧, 还能在较大的温度范围内保持弹性。即使是在 -20 °C 的严寒下, 发泡微球也能确保 Energy Boost 保持卓越性能。

英国公司推出聚氨酯包装材料 PU3604, 新材料是双组分 1:1 混合树脂, 黏度极低。这种材料拥有快凝和慢凝两种, 拥有超强的抗冲击能力, 既能用来生产小型铸件也能生产大型铸件。

Geba 与拜耳材料科技公司合作开发了天然纤维增强的 Desmovit DPR Eco NF, 新材料生物材料含量高于 50%, 质量可减轻 8%, 由于强度高, 特别适用于薄壁制件和体育用品。目前, Desmovit DP R Eco NF 有 10% 和 20% 天然纤维增强的产品。

巴斯夫开发出抗静电热塑性弹性体颗粒, 该材料属于 Elastollan 系列产品范围, 添加 7.5% ~ 15% (体积分数) 的抗静电母粒的基本材料, 其性能几乎没有影响。由于添加剂颜色为中性, 该材料可染成任何所需的颜色。

巴斯夫推出 Elastocoat® 屋顶无缝防水涂料系统, 这种基于聚脲的保护涂料系统可在喷涂施工后通过反应形成一个不含任何接头接缝的连续层。这种材料在室外低温和高湿度环境下仍能保持较高的性能, 可弥合宽达 10 mm 的混凝土裂缝, 同时还具有卓越的机械强度、耐化学性、耐老化性和高黏合性。

Alliance Polymers and Services 公司推出新的聚酯型和聚醚型 TPU 化合物, 专用于注射成型和挤出应用。新产品将按各种级别在 Zythane 品牌下销售。Zythane TPU 性能包括: 邵 A 硬度 60 ~ 70、拉伸强度 21 ~ 55 MPa、撕裂强度 70 ~ 280 kN/m、延伸率 300% ~ 760%、透明、抗 UV、耐高温性和低温韧性。

路博润推出系列 Pellethane™ TPU, 主要用于先进的创伤护理和多功能医疗设备市场, 所有的新产品湿气渗透率高,

能从皮肤表面吸走水分, 有助于伤口愈合。该公司还同时开发出高透湿性 TPU ESTANE MVT80NT1 (80A) 和 ESTANE MVT90NT1 (90A), 用该材料做成致密亲水膜后应用在纺织品中能实现既防水又透气的特性, 其透湿率可以达到 10 000 g/(m² · 24h)^[229]。另外推出的一款阻燃热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 产品, 是由路博润生命科学聚合物研发的 TPU 产品, 是同类产品中第一款具有高阻燃性能柔软的产品, 卤素含量低、材料的极限氧指数 (LOI) 值为 30%, 具有非常出色的阻燃效果。在医疗的应用领域中, 同时这款产品柔软, 像橡胶一样灵活的特点使得这款 TPU 产品和其他的阻燃材料区别开来。这款材料可以用于传统的挤出或是注射成型过程。它可以应用于医疗的很多领域, 这款新产品会在 2013 年 6 月 18 ~ 20 日在费城举行的医疗设计与制造会议上展出。

路博润公司还推出 Estane® 系列无塑化剂 TPU 材料, 可用于运动鞋。新推出的 TPU 产品可以用来替代原来的含有塑化剂的 TPU, 且更加符合日渐严格的环境要求。路博润设计的聚合物性能优良包括柔软性好、耐磨性好、可塑性强。其中 Estane TPU 产品有聚酯系列 (Estane T460AH、Estane T460A、Estane T465A 和 Estane T470A) 以及聚醚系列 (Estane T365A 和 Estane T370A)。和传统的含有塑化剂的产品相比, 新产品的邵氏硬度从 60A 到 77A 不等, 透明度高, 紫外线稳定性好, 非常适合各种鞋材^[230]。

韩国韩泰在 2013 法兰克福国际车展上带来了最新轮胎技术作品 i-Flexairless 一体式轮胎。这种轮胎旨在提高汽车的能量转换效率, 同时也比传统的轮圈和轮胎更环保。韩泰的 i-Flexairless 轮胎是一种轮圈与轮圈相结合的概念技术, 这种新型轮胎是由聚氨酯合成塑料制造而成。其质量比平常的轮圈加轮胎的质量还轻, 而且它完全不需要充气^[231]。

科聚亚公司推出 Adiprene Duracast 双组分聚氨酯组合物, 一种相分离后拥有优质性能的预聚物。产品不含有 MOCA 或 BDO 固化剂, 贮存期相当长, 而脱模时间很短, 方便生产商们更精确地控制比例和材料消耗, 低成本创造高生产率, 该产品适合各种大小的零部件生产。

Kimberley Chaffin 等研究人员发现, 医疗设备中使用的有机硅聚氨酯塑料会以一种“过去未被注意”的方式自行降解。实验室测试, 包括模拟人体内部环境对材料进行的加速老化测试, 均发现有迹象表明这种材料在 3 ~ 6 年时间里会逐步分解。

合肥科天化工有限公司与中国科学技术大学、安徽大学和陕西科技大学合作首创新“水性聚氨酯合成革贝斯工艺技术及水性贝斯树脂”, 采用自行研发的耐水性能优异的硅氧烷多元醇改性水性聚氨酯、后扩链、无有机溶剂法、接枝及自发泡等新技术, 生产出的产品泡孔均一、生产速度快, 具有良好的耐折性能和手感、安全环保。

5.4.6 助剂

阿科玛新款聚氨酯泡沫发泡剂 Forane® 1233zd 已获专利。Forane® 1233zd 发泡剂是液态的、不损害臭氧层的、不易燃的高性能发泡剂, 全球变暖风险值为 7。这款发泡剂用于

家用冰箱冰柜、商用冰箱、喷涂泡沫、商住用的聚氨酯板材和其他的建筑应用等。使用 Forane® 1233zd 发泡剂的节能效果比使用 HFC245fa 的高出 3%。Forane® 1233zd 发泡剂的保温值比 HFC245fa 高出 6%，比 HCFC141b 高出 7%，比碳氢化合物高出 16%。具有超高的能源性能和环境效益。除了研发 Forane® 1233zd 发泡剂，阿科玛最近宣布将生产下一代制冷剂 HFO-1234yf。

中国家电行业领先制造商美的公司将会在其生产的冰箱及冷藏柜中使用霍尼韦尔新一代 Solstice™ 液体发泡剂。通过使用这种新型低全球变暖潜值发泡剂，美的将能满足现有及将来在能效和环保法规方面的要求，而发泡剂是生产冰箱隔热层所需的节能闭孔泡沫的必要材料。霍尼韦尔发泡剂使闭孔聚氨酯泡沫隔热层扩张，能最大程度地发挥泡沫的隔热性能，主要应用于家用电器中的隔热泡沫、住宅和商业建筑中的喷涂式保温泡沫以及冷藏集装箱的隔热保温材料。

为应对中国汽车行业对搭载复杂电子系统、新型汽车需求的不断增长，巴斯夫近日推出了 Ultramid® Seal-Fit 全套采用注塑成型系统，用于金属嵌件塑料密封套的创新解决方案。Ultramid® Seal-Fit 可降低电子设备与湿气或油接触而导致故障的风险，从而显著提高电子系统的安全性。这种透明的特种聚酰胺 Ultramid® Seal-Fit 对金属和 Ultramid® 等塑料材料具有出色的黏合力。因此，使用 Ultramid® Seal-Fit 可轻松完成电子元器件金属嵌入导电通路的包覆成型，形成良好的密封，并为元器件设计提供更大的自由度。此外，由于 Ultramid® Seal-Fit 无需后续加工或使用昂贵的添加剂，其成本优势也十分明显。该方案可在标准注塑成型设备上实施。

巴斯夫推出 Solyfast™ 催化剂，这种催化剂用于双组分聚氨酯涂料系统，增强了快干效果且不含锡，延长了涂料的使用寿命。新推出的光稳定剂是首个将高性能紫外光吸收剂和非相互作用受阻胺光稳定剂（HALS）的混合物用于水基涂料的产品。新产品可用于玻璃、塑料和其他工业应用领域。

霍尼韦尔推出 Solstice™ 液体发泡剂，该发泡剂是新一代全球变暖潜值为 1 的产品，已获美国环保署的重要新替代品政策（SNAP）认可。Solstice™ 液体发泡剂不可燃且属于非挥发性有机化合物。该发泡剂使闭孔聚氨酯泡沫隔热层扩张，能最大程度地发挥泡沫的隔热性能，主要应用于家用电器中的隔热泡沫、住宅和商业建筑中的喷涂式保温泡沫以及冷藏集装箱的隔热保温材料。目前霍尼韦尔正在投资建造一座世界级的 Solstice 液体发泡剂生产厂，预计该工厂将于 2014 年年初投产。

迈图高新材料集团推出一系列最新研发的 Nias 硅油、催化剂和工艺助剂。Nias 模塑泡沫添加剂能有效降低座椅泡沫的 VOC 和雾化值，帮助降低泡沫的密度，提高泡沫的生产效率，帮助 TDI 和 MDI 技术之间实现便利的切换。其中种类包括：Nias 硅油 L-3639、Nias 硅油 L-2118、Nias 硅油 Y-16206、Nias 硅油 Y-16130、Nias 催化剂 EF-150、Nias 催化剂 EF-350、Nias 催化剂 LC-5630。

毕克化学新推出不含有机硅、基于可再生资源的“绿色”

脱泡剂 BYK® -A505，该助剂不含 VOC，且不占用食物资源。适用于不饱和聚酯树脂，溶剂型和无溶剂体系以及手糊和喷射施工，不会影响耐紫外线性能。

德国赢创集团推出的新型聚氨酯助剂产品，包括迪高分散剂 672，主要用于浓缩颜料，汽车修理、塑料和工业涂料；Tegostab B 8155 硅表面活性剂，主要应用在家具和寝具里的聚氨酯软泡中，能够帮助其阻燃；Tegostab B 84704 主要应用于喷涂泡沫领域，它是一种创新型的、有助于降低全球变暖趋势的表面活性剂，主要应用于目前已开始在美国普及的新型起泡剂里；Tegostab B8475 LF2 则可以帮助减少汽车发泡剂里挥发性有机化合物的排放。

空气化工产品公司研制出低排放不挥发的催化剂 Dabco NE 1090 和 Dabco BA305。这两种产品专为生产能达到汽车行业标准的无排放 TDI 泡沫模塑所研制。该公司还推出最新研发的 7 种 Airase™ SSDLT™ 系列有机硅消泡剂产品。该系列有机硅消泡剂可使水性配方获得更佳性能，不含有害空气污染物和烷基酚聚氧乙烯醚，不含挥发性有机化合物，可应用于水性聚氨酯涂料。

科莱恩公司开发出 Exolit OP 560 磷酸酯液体阻燃剂，该阻燃剂会和聚氨酯泡沫产生化学反应，之后会保持稳定。因此不会出现脱离聚氨酯泡沫的情况，还能减少挥发性有机物的产生。同时该磷酸酯的高聚合物兼容性使得在泡沫基质中只需放入很少的用量，加强了泡沫的可持续性。使用该阻燃剂达到加利福尼亚 TB117 闷烧和明火测试标准而需要加入的阻燃性数量比之前传统的工艺减少了 80%。使用该阻燃剂的聚氨酯泡沫还具有老化稳定性、低烟浓度和低烟气腐蚀性、可循环使用等其他优点。

针对聚氨酯客户在脱模剂使用过程中面临的问题，肯天（Chem-Trend）公司研发出新型水性脱模剂，符合 VOC 排放要求。使客户生产环境保持在良好的状况。

淄博正华发泡材料公司和山东理工大学合作研发聚氨酯化学发泡剂 CFA-A8，该发泡剂由糖等基本原料通过过氧化等催化反应合成，具有压缩强度高、导热系数较低、质量稳定、绿色环保等优点。

纵观全球聚氨酯各大公司，都在不断致力于新品的开发与生产，完善已有的聚氨酯产品性能及工艺，以满足不同领域的需求。据美国橡塑新闻网消息，业内权威专家预计，2012~2017 年底，全球聚氨酯浇注制品、黏结剂、密封剂和弹性体等所有市场都将增长。在荷兰阿姆斯特丹举行的聚氨酯技术国际 CASE 研究会议上，全球产业情报咨询机构 IAL 顾问 Outram 表示，亚洲氨纶纤维的增长率将是最高的，可能会增长 11.8%。紧随其后的是合成革及 TPU 弹性体，增长率为 6.9%。浇注型聚氨酯弹性体，增长率在 4% 左右。增长最慢的是 RIM/RRIM（注射成型/增强反应注射成型）应用领域。据称，纤维应用之所以增长率最高，部分是由于棉花的价格相对较高。此外，受亚太地区应用不断增加带动，2012~2017 年底，全球热塑性聚氨酯市场复合年增长率或达 5%，由 42.8 万 t/a 增长至 54.7 万 t/a^[232]。

参 考 文 献

- [1] プラスチックス, 2013 (特大号 6): 3-4.
- [2] プラスチックス, 2013 (特大号 6): 1-2.
- [3] プラスチックス, 2013 (特大号 6): 20.
- [4] Kunstst Int, 2012, 102 (11): 41.
- [5] Eur Plast News, 2013, 40 (4): 14.
- [6] Eur Plast News, 2012, 39 (8): 39.
- [7] <http://www.ptonline.com/products/materials-biocomposite-uses-green-hdpe>.
- [8] <http://www.ptonline.com/products/materials-dairy-grade-hdpe-for-high-throughput-blow-molding>.
- [9] Eur Plast News, 2013, 40 (1): 29.
- [10] Eur Plast News, 2013, 40 (4): 35.
- [11] Kunstst Int, 2013, 103 (6): 8.
- [12] Eur Plast News, 2012, 39 (8): 16.
- [13] Eur Plast News, 2012, 39 (7): 41.
- [14] <http://www.ptonline.com/products/materials-olefinic-elastomer-makes-better-pp-drink-cups>.
- [15] <http://www.plasticsnews.com/china/chinese/headlines-arc2.html?id=1342993626>.
- [16] Eur Plast News, 2012, 39 (9): 50.
- [17] Eur Plast News, 2012, 39 (9): 52.
- [18] <http://www.ptonline.com/products/materials-pp-copolymer-makes-splash-in-new-thin-wall-food-packaging>.
- [19] Eur Plast News, 2012, 39 (10): 22.
- [20] Eur Plast News, 2012, 39 (11): 32.
- [21] Eur Plast News, 2012, 39 (10): 41.
- [22] Eur Plast News, 2012, 39 (11): 30.
- [23] <http://www.ptonline.com/products/materials-clarified-pp-grades-for-packaging-housewares-cups>.
- [24] <http://www.ptonline.com/products/materials-long-glass-pp-boasts-improved-impact-lower-cost>.
- [25] Plast Technol, 2012, 58 (12): 5.
- [26] <http://www.ccpia.com.cn/cppia1/gjil/201319123940.htm>.
- [27] Eur Plast News, 2013, 40 (3): 30.
- [28] Eur Plast News, 2013, 40 (6): 15.
- [29] Eur Plast News, 2013, 40 (1): 14.
- [30] Plast Technol, 2012, 58 (12): 37.
- [31] <http://www.ptonline.com/products/materials-pvc-elastomers-for-electric-car-charger-cables>.
- [32] Plast Technol, 2013, 59 (1): 6.
- [33] Eur Plast News, 2013, 40 (4): 6.
- [34] Plast Technol, 2013, 59 (5): 10, 13.
- [35] Eur Plast News, 2013, 40 (6): 15.
- [36] <http://www.ptonline.com/products/materials-recycled-content-ps-for-foodservice>.
- [37] <http://www.ptonline.com/products/materials-recycle-content-eps-for-protective-packaging>.
- [38] <http://www.ptonline.com/products/materials-feel-good-tpes-for-overmolding-consumer-electronics>.
- [39] <http://www.ptonline.com/products/materials-high-purity-medical-tpvs-for-syringe-stoppers>.
- [40] <http://www.ptonline.com/products/materials-biocompatible-bondable-tpes-for-medical-devices>.
- [41] <http://www.ptonline.com/products/materials-improved-fr-tpes-for-wire-cable>.
- [42] Eur Plast News, 2012, 39 (9): 6.
- [43] <http://www.ptonline.com/products/materials-low-cost-tpes-for-toothbrush-handles>.
- [44] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-clear-medical-tpes>.
- [45] <http://www.ptonline.com/articles/lanxess-expanding-nylon-production-compounding>.
- [46] <http://www.plasticsnews.com/china/chinese/materials/headlines2.html?id=1341721233>.
- [47] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/news-cat2.html?cat=1&channel=310&id=2211>.
- [48] Eur Plast News, 2012, 39 (10): 23.
- [49] VINK D. Eur Plast News, 2012, 39 (10): 21.
- [50] VOLKER M. Kunstst Int, 2013, 103 (3): 33-36.
- [51] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/news-cat2.html?cat=1&channel=310&id=3053>.
- [52] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/news-cat2.html?cat=1&channel=310&id=2049>.
- [53] FLEPP A. Kunstst Int, 2012 (8): 48-49.
- [54] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/archs-how.html?id=13050102802&q=celebrating+10+years>.
- [55] Eur Plast News, 2012, 39 (7): 37.
- [56] <http://www.ptonline.com/articles/nylon-replaces-stainless-steel-in-surgical-devices>.
- [57] <http://www.ptonline.com/articles/nylon-replaces-metal-in-auto-transmission-oil-pan>.
- [58] <http://www.kunststoffe.de/en/products/overview/article/automobile-engine-oil-pans-made-from-polyamide-66-50-percent-weight-savings-637826.html?search.highlight=50%20percent%20weight%20savings>.
- [59] BERNECK J. Kunstst Int, 2012, 102 (9): 57-59.
- [60] <http://www.ptonline.com/products/materials-high-temperature-nylon-for-blow-molded-ducts>.
- [61] <http://www.ptonline.com/products/materials-nylon-612-compounds-for-fuel-line-components>.
- [62] Kunstst Int, 2013, 103 (5): 36.
- [63] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/archs-how.html?id=13020102302&q=Stanyl+chosen+for+ignition+connector>.

- [64] SCHULTE M. *Kunstst Int*, **2013**, **103** (3): 39-41.
- [65] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2694>.
- [66] <http://www.ptonline.com/products/materials-halogen-free-nylon-46-for-electronics>.
- [67] <http://www.ptonline.com/products/materials-transparent-nylon-for-home-healthcare-applications>.
- [68] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (6): 53.
- [69] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (3): 37-38.
- [70] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (2): 30.
- [71] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (6): 41.
- [72] <http://www.ptonline.com/products/materials-first-nylon-6-powder-for-sls-rapid-manufacturing>.
- [73] <http://www.ptonline.com/articles/radiation-crosslinking-boosts-nylon-properties>.
- [74] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (1): 36-38.
- [75] <http://www.ptonline.com/articles/first-film-based-on-nylon-410> (2).
- [76] <http://www.ptonline.com/products/materials-tougher-long-fiber-nylon-compounds>.
- [77] *Eur Plast News*, **2012**, **39** (9): 52.
- [78] STOKMAN P, SAUER R. *Kunstst Int*, **2012**, **102** (7): 51-52.
- [79] *Kunstst Int*, **2013**, **103** (5): 39.
- [80] <http://www.ptonline.com/products/materials-custom-formulated-nylons-with-recycled-content>.
- [81] <http://www.ptonline.com/articles/unique-extruder-reclaims-nylon-41-oil-pipe>.
- [82] <http://www.ptonline.com/products/additives-highly-concentrated-black-masterbatches-for-automotive>.
- [83] ELDRIDGE D. *Eur Plast News*, **2012**, **39** (9): 18.
- [84] DRUMMER D, RANFT F, WILDNER W. *Kunstst Int*, **2012**, **102** (10): 6-10.
- [85] DOBLER M. *Kunstst Int*, **2012**, **102** (10): 12-15.
- [86] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/archs-how.html?id=13020102201&q=Auto+glazing+features+at+SPE+awards>.
- [87] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2587&q=Plasma+coating+for+PC+glazing+parts>.
- [88] <http://www.ptonline.com/articles/two-shot-pc-glazing-spoiler-combo-in-new-fiat-car> (2).
- [89] <http://www.ptonline.com/products/materials-clear-fr-polycarbonates-for-furniture>.
- [90] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2844&q=Bayer+polycarbonate+selected+for>.
- [91] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?id=3124>.
- [92] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-easy-flow-medical-grade-pc>.
- [93] 宮本 康満. *プラスチック*, **2013** (1): 60-63.
- [94] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-uv-stabilized-toughened-acetal-for-auto-interiors>.
- [95] <http://www.pnchina.com/en/Detail.aspx?id=1342995716&cat=0>.
- [96] *Eur Plast News*, **2012**, **39** (8): 45.
- [97] *Kunstst Int*, **2012**, **102** (7): 50.
- [98] <http://www.plasticsnews.com/china/chinese/materials/headlines-arc2.html?id=1351784613>.
- [99] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2034&q=polief+launches+expansion+in+Russia>.
- [100] <http://www.ptonline.com/articles/lots-more-choices-in-pha-biopolymers>.
- [101] <http://www.ptonline.com/articles/new-economical-pathway-to-bio-pet>.
- [102] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-amorphous-pet-for-easier-extrusion-blow-molding>.
- [103] *Eur Plast News*, **2012**, **39** (11): 32.
- [104] *Eur Plast News*, **2012**, **39** (9): 42.
- [105] NUTHALL K. *Eur Plast News*, **2012**, **39** (8): 8.
- [106] 安田 武夫. *プラスチック*, **2013** (1): 52-59.
- [107] <http://www.ptonline.com/articles/laser-transparent-pbt-in-novel-air-flap-control-unit>.
- [108] <https://www.kunststoffe.de/en/products/overview/article/coffee-capsules-pbt-for-injection-molded-food-packaging-637720.html?search.highlight=PBT%20for%20Injection%20molded%20food%20packaging>.
- [109] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-line-of-high-performance-polyester-compounds-for-led-tv-applications>.
- [110] <http://www.ptonline.com/products/materials-high-temperature-reflective-resins-for-led-packages>.
- [111] <http://www.ptonline.com/articles/copolyester-used-in-pneumatic-tube-carrier>.
- [112] *Plast Technol*, **2013**, **59** (4): 6.
- [113] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=3047&q=Celebrity+chef+chooses>.
- [114] <http://www.ptonline.com/articles/biobased-pha-enhances-pvc-processing-performance>.
- [115] 星野 哲也. *プラスチック*, **2013** (1): 64-67.
- [116] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2597>.

- [117] <http://www.ptonline.com/articles/noryl-gtx-in-indias-first-injection-molded-plastic-fenders>.
- [118] <http://www.ptonline.com/products/materials-new-ppe-meets-global-regulations-for-potable-water-systems>.
- [119] <http://www.kunststoffe.de/en/news/overview/artikel/victrex-70-percent-more-paek-630990.html?search.highlight=70%20percent%20more%20PAEK>.
- [120] Eur Plast News, 2012, 39 (9): 6.
- [121] Kunstst Int, 2012, 102 (8): 53.
- [122] <http://www.ptonline.com/articles/high-flow-peek-makes-small-intricate-funnel-tips>.
- [123] Eur Plast News, 2012, 39 (7): 41.
- [124] Eur Plast News, 2013, 40 (2): 30.
- [125] KECK B. Kunstst Int, 2013, 103 (2): 41-43.
- [126] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=2440>.
- [127] <http://www.ptonline.com/products/materials-peek-com-pounds-with-high-modulus-carbon-fiber>.
- [128] Kunstst Int, 2013, 103 (1): 35.
- [129] Reinf Plast, 2012, 56 (4): 17.
- [130] Reinf Plast, 2013, 57 (3): 6.
- [131] 岡本 敏. プラスチックス, 2013 (1): 81-85.
- [132] <http://www.ptonline.com/products/materials-high-flow-leps-for-thin-wall-ee-applications>.
- [133] Eur Plast News, 2012, 39 (9): 22.
- [134] 藤亨晴. 2012 年需要は過去最高へ, フェノール [J]. 化学経済, 2012 (3) (増刊号): 61-65.
- [135] <http://www.industrysourcing.com/new/2613>. 2012-11-02.
- [136] <http://www.cheminfo.gov.cn>. 2013-02-19.
- [137] <http://www.plas.hc360.com>. 2012-10-18.
- [138] 今井淳司. フェノール樹脂 [J]. プラスチックス, 2013 (1): 109-113.
- [139] <http://www.cheminfo.gov.cn>. 2013-04-11.
- [140] YIN Y C, PAN X T. Future in phenolic composites and applications 3rd International symposium on network polymers [C]. Japan: Toyahashi, 2011: 12-13.
- [141] DVORKO I M, MOKHOV M V. Plastic foams based on novolak phenol-formaldehyde composites modified with oligoethers [J]. Int Polym Sci Technol, 2012, 39 (2): 39-42.
- [142] ESLAMI-FARSANI R, KHALILI S M R, NAJAFIM. Effect of thermal cycling on hardness and impact properties of polymer composites reinforced by basalt and carbon fibers [J]. J Therm Stresses, 2013, 36 (7): 684-698.
- [143] MANOCHA L M, PRASAD G, MANOCHA S. Structural, mechanical and frictional studies on carbon-fly ash-ceramic composites [J]. Trans Indian Ceram Soc, 2012, 71 (2): 86-94.
- [144] ÖZTÜRK B, ARSLAN F, ÖZTÜRK S. Effects of different kinds of fibers on mechanical and tribological properties of brake friction materials [J]. Tribology Trans, 2013, 56 (4): 536-545.
- [145] BHATTACHARYYA A, RANA S, PARVEEN S. Mechanical and thermal transmission properties of carbon nanofiber-dispersed carbon/phenolic multiscale composites [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129 (5): 2382-2392.
- [146] KIMURA H, OHTSUKA K, MATSUMOTO A. New Thermosetting resin from benzoxazine and cyanate ester resin [J]. Adv Polym Technol, 2013, 32 (1): 651-659.
- [147] RATNA D, KOCSIS J K. Thermomechanical properties and morphology of polyethylene oxide and phenolic resole blends [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127 (5): 4039-4043.
- [148] 鮎鱼梓. ゴム補強用フェノール樹脂について [J]. 「ネットワークポリマー」, 2012, 33 (5): 281-288.
- [149] 船岡正光. 天然ポリフェノールの構造制御と材料化技術 [J]. 「ネットワークポリマー」, 2013, 34: 2.
- [150] AHMADI M, AMIRI H, MARTÍNEZ S S. Treatment of phenol-formaldehyde resin manufacturing wastewater by the electrocoagulation process [J]. Desalination Water Treat, 2012, 39 (1): 176-181.
- [151] KIMURA H, OHTSUKA K, MATSUMOTO A. Performance of graphite filled composite based on benzoxazine resin. ii. decreasing the moulding time of the composite [J]. Polym Polym Compos, 2012, 20 (8): 717-724.
- [152] OSIPOV P V, OSIPCHIK V S, SMOTROVA S A, et al. Investigating the properties of modified epoxy-containing oligomers [J]. Int Polym Sci Technol, 2012, 39 (6): 13-16.
- [153] KUROE M, TSUNODA T, KAWANO Y. Application of lignin-modified phenolic resins to brake friction material [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129 (1): 310-315.
- [154] BETANCOURT S, CRUZ J, TORO A. Friction and wear in sliding contact of cast iron against phenolic resin composites reinforced with carbonaceous fibres from plantain fibre bundles [J]. Lubr Sci, 2013, 25 (2): 164-172.

- [155] 热固性树脂, 2014, 29 (1): 15.
- [156] <http://cn.china.cn> [EB/OL]. 2013-08-10.
- [157] <http://www.plas.he360.com> [EB/OL]. 2013-10-10.
- [158] <http://Info.glinfo.com> [eb/ol]. 2012-12-11.
- [159] <http://china.chemnet.com> [EB/OL]. 2012-07-02.
- [160] <http://www.chinairn.com> [EB/OL]. 2013-11-19.
- [161] <http://www.plas.he360.com> [EB/OL]. 2013-11-13.
- [162] <http://www.cnfrp.net> [EB/OL]. 2013-09-21.
- [163] <http://info.pcrn.he360.com> [EB/OL]. 2013-12-28.
- [164] Int J Mater Sci, 2012, 7 (3): 191-202.
- [165] Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (49): 15918-15926.
- [166] Ind Eng Chem Res, 2013, 52 (20): 6713-6721.
- [167] Arabian J Sci Eng, 2012, 37 (5): 1247-1254.
- [168] J Appl Polym Sci, 2012, 125 (5): 3788-3793.
- [169] Polym Renewable Resour, 2013, 4 (2): 61-84.
- [170] J Compos Mater, 2012, 46 (23): 2987-2998.
- [171] 复合材料シンポジウム講演要旨集, 2012, 37: 41-42.
- [172] J Reinf Plast Compos, 2012, 31 (22): 1538-1553.
- [173] J Appl Phys, 2012, 112 (9): 094321-1-094321-11.
- [174] Renewable Energy, 2012, 45: 156-162.
- [175] Benzene cost hits Europe BPA demand [J]. ICIS Chem Business, 2012, 22-28: 16.
- [176] No rise forecast for Asia LER demand [J]. ICIS Chem Business, 2012, 24-30 September: 18.
- [177] Epoxy resins [J]. ICIS Chem Business, 2013, 15-28 July: 107.
- [178] エポキシ樹脂、2012 年総出荷 7% 減? 内需、輸出とも 2 年連続減少 [N]. 石油化学新報第 4700 号, 2013-02-20 (17).
- [179] エポキシ樹脂、2012 年 7-9 月出荷 7 お減? 減少傾向変わらず [N]. 石油化学新報第 4676 号, 2012-11-16 (18).
- [180] Imports bring some balance to US epoxy market [J]. ICIS Cheml Business, 2013, 29 July-11 August: 18.
- [181] Solvay expands bio-based ECH production with new plant in China [J]. Coatings Comet, 2012 (6): 12.
- [182] ダウ、6 月 28 日に衣浦の LER 設備の稼働を停止? 事業効率化施策で [N]. 石油化学新報第 4736 号, 2013-07-05 (5).
- [183] Dow expands epoxy resin production facility [J]. Surf Coat Aust, 2013, 50 (3): 7.
- [184] Momentive to close epoxies plant in germany [J]. HS Chem Week, 2012 (Mar. 15): 1.
- [185] Momentive opens curing agent manufacturing in China [J]. Surf Coat Aust, 2013 (7): 10.
- [186] Momentive to open new epoxy facility in? spain [J]. Coat-ingstech, 2013, 10 (4): 15.
- [187] Huntsman to expand resins capacity at alabama plant [J]. HS Cheml Week, 2012 (Sep. 12): 1.
- [188] Grasim to commission epoxy resins plant in Q3 FY14 [J]. Paintindia, 2012 (11): 167.
- [189] Huntsman to reorganize epoxies division [J]. Chem Week, 2013 (January 28): 4.
- [190] Huntsman going ahead with epoxy expansion in Alabama [J]. Popular Plast Packaging, 2013 (3): 73.
- [191] BASF inks distribution deal with Euroresins [J]. Chem Weekly, 2012 (October 23): 187.
- [192] BASF sells epoxy curative business to US firm [J]. IHS Chem Week, 2012 (Dec. 24/31): 4.
- [193] Axson buys Nanoledge, Telesys tem's "High performance resin" business [J]. JEC Compos, 2012 (75): 11.
- [194] Jotun opens powder coatings [J]. Eur Paint Resin News, 2012, 50 (7/8): 14.
- [195] 日立化成. LEDパッケージ用白色エポキシモールド樹脂の特許取得 [N]. 石油化学新報, 第 4675 号, 2012-11-14 (13).
- [196] RecyclamineTTM epoxy hardener technology allows to design and produce fully recyclable epoxy-based composite products [J]. JEC Compos, 2012 (76): 40.
- [197] Dow expands fortegra toughening range [J]. APCJ, 2013 (4): 4.
- [198] 三洋化成子会社. LED 封止材の透明性を維持する樹脂硬化促進剤 [N]. 石油化学新報第 4676 号, 2012-11-16 (11).
- [199] Wetting and dispersing additive [J]. Coat Tech, 2013 (2): 53.
- [200] New internal mould release additives for DICY-cured epoxy resin [J]. JEC Compos, 2013 (79): 74.
- [201] Two component room temperature curing epoxy meets ul 94v-0 specifications for flame retardancy [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/ep21frns-2>, 2013-05-01.
- [202] Optically clear, low viscosity, high strength two part epoxy system [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/ep30hv>, 2013-06-19.
- [203] Chemical resistant, high strength two component epoxy withstands elevated temperatures [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/ep62-1>, 2013-01-14.
- [204] Dimensionally stable epoxy based uv curable system with high temperature resistance [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/uv15>, 2012-08-16.

(下转第 93 页)

共混体系中导电网络越难形成,体系的导电性越差。在 CaCO_3 用量为 30% ~ 60% 时, PVC/抗静电剂共混体系的表面电阻率逐步升高,但当 CaCO_3 用量超过 60% 时,其体系的表面电阻率升高趋势加强,可能是此时体系中的抗静电剂更难形成导电网络。

3 结论

1) 在 PVC/炭黑共混体系中,炭黑的品种、用量、分散程度、共混时间、 CaCO_3 用量、增韧剂 EVA 用量的改变都会对共混体系的导电性能产生影响。不同种类的炭黑,用量相同条件下,使体系的电阻率下降程度不同;同种类的炭黑,用量越多,体系导电性能越好,但表面电阻率的降低趋势随炭黑用量增多而减缓;共混时间延长,体系的导电性反而变差,因此在配制 PVC/炭黑共混体系过程中,共混时间不宜过长;非传导性的填料的加入使共混体系导电性下降,且加入越多体系导电性下降越大;加入增韧剂后,整个系统的导电性会增加。

2) 在 PVC/抗静电剂共混体系中,同样抗静电剂的品种、用量、共混时间、填料用量的变化会对整

个体系导电性有影响。抗静电剂种类不同,使共混体系的导电性降低的程度不同;与添加炭黑的体系相异的是,随着抗静电剂用量的增加,共混体系的表面电阻率并非一直下降,而是降低到一定值后反而呈上升趋势,因此其导电性有最佳值;随共混时间的加长,体系的导电性不断下降,因此混炼时间也有个最佳区间;填料的加入,使得共混体系的表面电阻率增加,且填料含量越多,体系导电性下降越快。

参 考 文 献

- [1] 黄德余. 塑料性能评定 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
 - [2] 丁浩. 塑料工业实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
 - [3] 韦坚红. PVC 抗静电材料的性能研究 [J]. 聚氯乙烯, 1996 (4): 18-22.
 - [4] 李宛. 表面活性剂在抗静电剂中的应用 [J]. 金陵石油化工, 1993 (6): 35-38.
 - [5] 苏庆文. 导电高密度聚乙烯的研制 [J]. 现代塑料加工应用, 1998, 10 (1): 32-34.
- (本文于 2011-12-20 收到)
-
- (上接第 41 页)
- [205] Optically clear, two component urethane modified epoxy gel offers dimensional stability [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/super-gel-9>, 2013-02-07.
 - [206] High strength, one component epoxy meets NaSa low out-gassing specifications [EB/OL]. <http://www.masterbond.com/newsrelease/supreme-10ht>, 2012-07-24.
 - [207] Huntsman adhesives, edge filler [J]. Adhes Sealants Ind, 2013, 20 (7): 32.
 - [208] Adhesive helps to streamline structural designs and processes in wind blade manufacturing [J]. British Plast Rubber, 2013 (4): 39.
 - [209] New adhesive for rfid applications [J]. Coating, 2012 (7): 5.
 - [210] Adhesive adds reliability to RFID apps [J]. Electron Prod, 2012 (10): 71.
 - [211] Bonding process-focus on removable adhesives [J]. Coating, 2012 (10): 21.
 - [212] Construction epoxy [J]. Government Prod News, 2012 (11): 4.
 - [213] Sherwin-Williams aerospace coatings unveils chrome hazard-free epoxy primer [J]. Paintindia, 2012 (11): 175.
 - [214] Clever coatings [J]. Offshore Eng, 2012 (8): 69.
 - [215] Jotun introduces the world's first resilient antifouling coating [J]. Polym Paint Colour J, 2013, 203 (4583): 4.
 - [216] USS Freedom repainted with PPG coatings [J]. Polym Paint Colour J, 2013, 203 (4584): 47.
 - [217] Epoxy Primers [J]. Coatingtech, 2012, 9 (6): 49.
 - [218] Tank lining can be applied in one coat [J]. JPCL, 2012 (11): 70.
 - [219] Chemical resistant epoxy insulation coating [J]. Chem Eng World, 2012 (9): 103.
 - [220] Polyguard NHT-5600 two-part epoxy [J]. North Am Oil Gas Pipelines, 2013, 6 (4): 42.
 - [221] Stainless steel coatings [J]. Cleaning&Maintenance Man-age, 2013 (2): 10.
 - [222] Epoxy coating gains WRAS approval [J]. Water&Wastewater Treat, 2012 (12): 37.
 - [223] Omnova solutions unveils PLIOTEC SA60, a 2K epoxy fortified institutional coating [J]. Paintindia, 2013 (3): 166.
 - [224] 中金在线. [2013-09-02].
 - [225] 中化新网讯. [2013-9-3].
 - [226] 盖世汽车网. [2012-10-25].
 - [227] <http://news.puworld.com/html/20131112/394684336.html>.
 - [228] <http://finance.qq.com/a/20130418/006636.htm>. [2013-4-18].
 - [229] 塑料科技, 2013 (7): 12.
 - [230] <http://news.chemnet.com/item/2012-12-11/1773333.html>.
 - [231] 聚氨酯, 2013 (9): 15.
 - [232] <http://www.askci.com/news/201312/18/18163496776.shtml>.