

工业评述

2017~2018 年世界塑料工业进展 (II)

许江菱

(中蓝晨光化工研究设计院有限公司《塑料工业》编辑部, 四川 成都 610041)

摘要: 收集了 2017 年 7 月~2018 年 6 月世界工程塑料和特种工程塑料工业的相关资料, 介绍了 2017~2018 年世界工程塑料和特种工程塑料工业的发展情况, 按工程塑料 (尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚酯) 和特种工程塑料 (液晶聚合物、聚醚醚酮、聚芳砜、聚邻苯二甲酰胺) 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: 工程塑料; 尼龙; 聚碳酸酯; 聚甲醛; 热塑性聚酯; 液晶聚合物; 聚醚醚酮; 聚芳砜; 聚邻苯二甲酰胺; 进展

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2019.04.001

中图分类号: TQ32

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2019) 04-0001-10

Progress of the World's Plastics Industry in 2017~2018 (II)

XU Jiang-ling

(The China Plastics Industry Editorial Office , China Bluestar Chengrand Co. , Ltd. , Chengdu 610041 , China)

Abstract: Based on the collection of information on the world's engineering plastics industry from July 2017 to June 2018 , this paper introduced developments of the world's engineering plastics industry from 2017 to 2018. In the order of engineering plastics (nylon , polycarbonate , polyformaldehyde , thermoplastic polyester) , special engineering plastics (liquid crystal polymers , polyether ether ketone , polysulfone , polyphthalamide) , it introduced the resin production , resin consumption , resin supply-demand , synthetic technology of resin , application development of product , extension of variety kind of resin and expansion of resin applications in detail.

Keywords: Engineering Plastics; Nylon; Polycarbonate; Polyformaldehyde; Thermoplastic Polyester; Liquid Crystal Polymers; Polyether Ether Ketone; Polysulfone; Polyphthalamide; Progress

1 工程塑料

1.1 聚酰胺 (PA)

2016 年 PA6 和 PA66 聚合物的全球生产量超过了 750 万 t, PA6 占比超过 70%。PA6 主要被加工成各种纤维 (如纺织纤维、地毯长丝或短纤维) , 而 PA6 复合物占了 PA6 聚合物消费量的 1/4 左右。相比之下, 大约各有一半 PA66 树脂被加工成工程塑料和纤维。PA6 和 PA66 复合物有一半左右被汽车工业消耗了, 电子电器工业消耗了近 1/3 (其中包含了动力工具和家电产品方面的应用) 。在 2016 年 PA6 和 PA66 需求量方面, 中国占了 31% 左右, 欧洲、北美自由贸易区 (包括南美) 分别占了 30%、21% 左右, 其他亚洲国家占大约 18%。全球最大的 PA6 生产商是巴斯夫 (BASF) 、朗盛 (Lanxess) 、帝斯曼 (DSM) 、艾曼斯 (Ems) 和杜邦 (DuPont) , PA66 的主要生产商是杜邦、索尔维 (Solvay) 、旭化成 (Asahi Kasei) 和巴斯夫。

中国在近几年里成长为最大的 PA6 和 PA66 复合物市场, 也越来越有能力在热塑性塑料和基础产品 (如己内酰胺和己二酸) 方面实现自给自足。世界范围内 PA6 和 PA66 树脂的产能正在不断扩大。其中中国的 PA6 和 PA66 复合物的增长率为 4%~6%, 明显高于其他国家和地区。日本的 Ube 工业公司计划在 2018 年将其在西班牙卡斯特隆 PA6 工厂的产能扩大 4~7 万 t/a。波兰化工企业 Grupa Azoty 也在波兰塔尔努夫新建一家 PA6 产能为 8 万 t/a 的工厂。^[1]

高性能无卤阻燃 PA6 和 PA66 复合物^[2] 无卤阻燃 PA6 和 PA66 复合物已在电子电器领域获得了更多的市场份额。最初, 这更多的是出于生态动机的原因, 但同时它们的技术性能得到了很大的提高。它们在多种应用上与卤化阻燃复合物相当——例如在阻燃性能方面。很多生产者可以提供阻燃等级为 UL V-0 (厚度很小) 的复合物, 目前的开发工作集中在这些复合物有关加工特性的优化以及性能的扩展。例如, 德

作者简介: 许江菱, 女, 1978 年生, 责任编辑, 工程师, 主要从事《塑料工业》杂志编辑工作。
slgy@bluestar.chemchina.com

朗盛 BKV45FN04 是一种 45% 玻璃纤维增强高模量 PA6 复合物, 可自由着色, 无卤无红磷, 45% 玻璃纤维使其具有很高的强度和刚度, 还具有最高的 UL94 防火等级 5VA 级 (1.0 mm) 以及很好的高压电痕抗性 (符合标准 DIN EN 60587)。德国巴斯夫 Ultramid FRee A3U40G5 是针对家电产品部件应用的无卤阻燃 PA66, 它可通过灼热丝试验标准 (DIN EN 60335-1) ——灼热丝起燃温度为 775 °C (试样壁厚 0.75 mm)。

针对各类设备、LED 和传统照明技术的热管理是 PA6 的一个比较新的应用领域。散热或导热外壳是典型的部件。散热器的导热系数达到 1~1.5 W/(m·K) 可降低其温度, 不致产生热累积。随着塑料材料导热系数的增加, 散热器的温度越来越依赖于热对流也就是环境空气的吸热能力。Durethan BTC75H3.0EF 是填充了 75% 导热矿物的 PA6, 其导热系数 (流动方向) 为 1.7 W/(m·K), 是标准 PA6 Durethan BKV30H2.0 (填充了 30% 玻璃纤维) 的几倍。该材料的应用实例之一就是用于客车室内通风传动装置的组合式法兰^[3]。

高温稳定 PA6 和 PA66^[3] 除了电子电器工业之外, 汽车工程是 PA6 和 PA66 复合物主要的创新动力之一。PA66 和部分芳香 PA66 的连续工作温度可提高至 220 °C, 因此可以代替全芳香或部分芳香聚酰胺, 如巴斯夫产品 Ultramid Endure D3G7 和杜邦产品 Zytel PLS95G35DH1 BK549。朗盛将向市场提供长期耐 230 °C 的 PA66, 其耐热性基于一种名为 XTS 2 的新型稳定体系。

新型可焊接复合物^[4] 塑料部件的焊接方法变得日益重要, 特别是对引擎盖下制件。因为这些部件的几何复杂度越来越高——更紧凑的发动机设计和逐步减少的空间。同时对焊缝的质量和抗爆破压力的要求也越来越严格了。朗盛开发了几种 30% 玻璃纤维增强的 PA6 复合物。其中, Durethan BKV30X-WPXT 提高了加工稳定性以及焊缝对加热工具、红外线和振动焊接的耐受性, 还提高了熔体刚度和热稳定性。它可在 200 °C 下连续工作, 并且其在室温老化后和受热后仍具有高焊接强度。其潜在应用包括中冷器管、进水管和油路空心部件等。激光焊接在材料发展中得到了特别的关注, 因为它同时也是有经济价值的连接技术, 并且特别适合清洁的、不起毛的机械敏感部件的连接。Durethan BKV30X-WPLT 可加快热量输入连接区域, 这将使得具有复杂内部几何结构的油量传感器和安全气囊传感器的外壳的生产量得以提高。DSM 也推出媲美 Akulon K224-HWXC6 的高激光传输性的 PA6 复合物。Schulman 公司产品 Schulamid 66 GF 30 HE LW 是类似的 PA66 产品。

发动机空气管理系统的高温要求^[5] 对涡轮增压发动机的偏爱增加了对空心塑料部件的需求, 比如发动机空气管理系统中的进气管。需要可耐受更高温度的吹塑成型 PA66 复合物。各 PA6 生产商都开发了相应的产品。除了热稳定性和表面质量, 易于加工是重点, 以使得大批量生产得以稳定地实施, 例如三维吸入式吹塑成型。这类产品包括杜邦公司的 Zytel BM70G20HSLX, Radici 公司的 Radilon A BMV 200 HHR3800NER 和朗盛公司的 Durethan AKV320ZH2.0。朗盛目

前在开发一种新型的吹塑成型的玻璃纤维增强 PA66 复合物, 其稳定性基于前面提到的 XTS 2 系统。该复合物旨在耐受至少 220 °C 的连续工作温度。

大批量生产用的热塑性复合材料^[5] 连续纤维增强的热塑性复合材料针对轻量化汽车应用的批量生产。朗盛的 Tepex 尤其适合, 这也是目前唯一的适合批量生产的此类复合材料。尽管半加工复合材料最初是用于前端塑料部件的局部增强, 但是它们现已用于座位的外壳和扶手、煞车脚踏板、电池座、车载信息娱乐装置和模块的托架、车身底座嵌板和后保险杠等。针对国际汽车生产商的紧凑型车辆的门板模块托架将成为未来的应用。每辆车有 4 个门板模块, 相比钢制部件将使车重减轻 5 kg 左右。朗盛每年可提供的门板模块托架复合坯的数量可达到七位数。

采用中空玻璃珠减重^[5] 采用中空玻璃珠增强 PA6 和 PA66 是轻量化设计的有效手段之一。中空玻璃珠可显著减小复合物的密度。例如朗盛 Durethan TP132-011 开发了一种填充 30% 的玻璃纤维和中空玻璃珠混合物的 PA6 复合物, 相比填充实心玻璃珠的同类 PA6 复合物, 前者使密度降低了 12%, 由此带来的好处是充填压力的降低和流动性的提高。

电动汽车: 未来市场^[5] 纯电动汽车要获得较大的市场份额还需要一些时间。但是, 各种各样的混合驱动系统——从轻度混合动力到全混合动力和插电式混合动力——无不揭示 PA6 和 PA66 在电动汽车领域中应用是可以期待的或已经实现了的。除了轻量化设计材料, 防火材料也扮演着重要角色, 也归因于更高的电压和电力输出。例如电池系统的组件和电力电子设备, 还有许多连接器和插头连接。

索尔维推出全新聚酰胺材料^[6] 2017 年 10 月 23 日, 索尔维高性能聚酰胺事业部推出了全新的耐高温聚酰胺材料 Technyl® Red S, 该产品专门为在 200 °C 连续高温条件下工作的汽车应用而研发, 如涡轮增压发动机的进气歧管、增压空气冷却器、气缸盖。该公司全球业务部汽车市场经理 Didier Chomier 表示 “全新的 S 系列材料得益于 Technyl® HP 在汽车领域的成功应用, 过去 7 年间已有 4 000 多万辆汽车采用了该技术。Technyl® Red S 能够提高汽车零部件在高温下的耐老化性能, 而且不会影响零部件的性能, 也不会增加加工成本。” Technyl® Red S 采用了创新配方, 不仅能够连续耐受 210 °C / 1 000 h 或 200 °C / 2 000 h, 而且还具备高抗冲击性、耐酸性、高流动性、出众的表面质量和优异的焊接性等优异性能。

在引擎盖下应用的高热稳定尼龙 66^[7] 朗盛一种新型的无铁热稳定系统旨在将尼龙 66 的连续工作温度提高到 230 °C 以上。以前的 XTS 系统保护尼龙达到 200 °C。新产品线的第一个产品是 35% 玻璃增强等级 Durethan AKV35XTS2。朗盛此举在于应对使引擎盖下的塑料部件承受更高热负荷的更高效的内燃机。据该公司称, 新尼龙提供了一种替代昂贵的热稳定特种热塑性塑料, 如全芳香和半芳香尼龙和聚苯硫醚。可能的应用包括带有集成中冷器的空气进气模块或涡轮增压器附近的空气管道。朗盛称, 在 230 °C 经过 3 000 h 后, 拉伸强度和弹性模量的降低几乎是无法测量的。与具有相同玻璃纤

维含量和包含旧的热稳定系统的 Durethan 尼龙 66 复合物相比, 新的等级具有更好的流动性和表面质量。Lanxess 还在开发具有更高或更低的玻璃含量的其他牌号以及用于涡轮增压器组件的吹塑级产品。

针对要求苛刻的汽车用途的新型工程材料^[8] 索尔维 Performance Polyamides 推出两种针对汽车热管理系统的新型 Technyl 尼龙产品。其中一个新产品是 Technyl Blue D 218CR V33, 它是尼龙 66/610 共聚物, 具有极高的抗水解性和抗路盐性。其主要的直接应用是散热器端罐、机油滤清器外壳和废气再循环系统 (EGR) 换热器。该产品与 Technyl Blue 大家庭中的两个现有的 Technyl 尼龙 66 的系列产品归为一类。依据玻璃纤维含量的不同, 新牌号具有“极高抗水解性”, 在其之下是 Technyl Blue G2 等级 (高抗水解性的) 和 Technyl Blue 34NG 等级 (抗水解性的)。据报道, 三者均在强腐蚀性冷却剂 (热水/乙二醇混合物) 条件下具有耐热老化性。与标准尼龙 66 相比, 在 130 °C 经过 1 000 h 后, Technyl Blue 34NG 的拉伸强度保持率提高了 15%, Technyl Blue G2 提高了 30%, 新的 D 218CR V33 提高了 60%。相对于具有竞争力的特种聚合物, 三者都可提供高流动性和良好的制品表面质量。另一个新产品是 Technyl Red S 高耐热性尼龙 666^[6]。

还有一种新产品是橙色的 Ixef 1524 聚芳香酰胺 (PARA, 也称为 MXD6 尼龙), 50% 玻璃纤维增强的无卤阻燃级, 适合电动汽车充电连接器。尽管玻璃纤维的含量高, 但其对厚度为 0.5 mm 的壁厚具有高流动性, 支持高喷射速度和短加工周期。它兼具高刚度和高韧性, 阻燃性达到 UL94 V-0 (0.4 mm)。另一个 Ixef PARA 新品级是黑色的 Ixef 3012, 其含有 55% 的碳纤维和玻璃纤维, 针对在轻质条件下提供高强度和高韧性而开发。它的高流动性允许成型长而薄的制件, 这些制件不需要涂漆, 针对汽车、航空航天和消费等领域的应用。它还具有导电性和高耐蠕变性, 潜在应用包括汽车排气口鳞片、汽车节流阀体杠杆、无人机部件、运动摄影机的固定部件和悬臂梁扣件。

德国科隆的舒曼 (A. Schulman) 公司研制的引擎舱隔离壁, 其材料为 30% 玻璃纤维增强的尼龙复合物 Schulamid RD6 GF30, 相比 30% 玻璃纤维增强的尼龙复合物 Schulamid 6 GF30, 前者因为使用聚烯烃改性, 获得了更低的密度, 使得引擎舱隔离壁的质量从 148 g 下降到 136 g——降低了 9%, 同时, 拉伸模量从 5 000 MPa 提高到 6 600 MPa, 断裂应力从 100 MPa 降低到 90 MPa; 另外, 新材料可在更低的模具温度和熔融温度下加工, 其吸水率也更低。除了密度更低之外, Schulamid RD6 GF30 对非极性热塑性弹性体 (TPE) 的黏结性更佳。塑料门栏材料一般是 20% 滑石粉填充的聚丙烯复合物, 比如舒曼公司生产的 Polyfort FIPP 20 T, 但使用空心玻璃珠填充的聚丙烯复合物 Polyfort PPC MGB 6 RD, 使密度从 1.05 g/cm³ 减小到 0.9 g/cm³——降低了约 15%, 简支梁缺口冲击强度由 6.5 kJ/m² 提高到 7 kJ/m², 屈服伸长率不变, 而且熔体体积流动速率从 7 cm³/10min 提高到 10 cm³/10min, 更有利于加工。Polyfort PPC MGB 6 RD 还能提升耐刮擦性, 比起 Polyfort FIPP 20 T,

Polyfort PPC MGB 6 RD 使划痕可见性明显降低 (依据 PV3952 大众耐划伤试验标准, ΔL 从 2.44 降低到 0.55)^[9]。

新型尼龙配混料^[10] DowDuPont 特种材料公司推出了两种新的电气/电子品级材料。Zytel LT70G35EF 是含有 35% 玻纤的激光可透过的黑色尼龙 66, 适用于汽车电子产品。它不再需要将透明件激光焊接到黑色部件——现在, 被连接的两个部件都可以是黑色, 这是汽车客户所希望的。另外, 在暴露于 85 °C 和 90% 相对湿度之后, 其电性质仍是稳定的。

适用于无人值守设备连接器的阻燃尼龙 66^[7] 总部位于休斯顿的 Ascend 高性能材料公司新推出一种未增强的阻燃尼龙 66, 为无人值守的电器连接器设计, 以提供额外的安全砝码。据报道, Vydyne FR350J 在不超过 3 mm 的各种厚度下都具有 960 °C 的灼热丝起燃性温度 (GWIT)。各种厚度成型件的最终产品测试 GWIT 均达到 750 °C。根据 UL 746A, 该材料还在热线点火试验 (HWI) 和高电流电弧点火试验 (HAI) 达到 PLC 0 等级。此外, 该复合物的电气性质相对温度测试 (RTI) 为 130 °C 并达到 UL94 V-0 (低至 0.4 mm)。Vydyne FR350J 还具有很好的熔体流动性, 充模压力较低。该复合物加工窗口宽, 可着色、颜色稳定。

新型尼龙/PET 复合物^[11] DowDuPont 特种材料公司推出了两个新的电子/电气等级产品。一个是 Rynite FR533NH, 是该公司的第一个无卤 PET 化合物, 针对 IT 设备, 如充电器、变压器、继电器、开关和无人值守家用电器用电机。据报告, 它含有 33% 玻璃纤维, 具有改进的加工流动性和比含卤 PET 更低的密度, 这使它成为一个更经济的解决方案。杜邦表示, 它还拥有“市场上最长期的热暴露性能”。另一个新产品是 Zytel LT70G35EF, 是含 35% 玻璃纤维的激光透明黑色尼龙 6 材料, 适用于汽车电子。使用这种材料后, 不需要将透明部件激光焊接到黑色部件, 现在连接的两部件都可以是黑色的——这正是汽车客户想要的。此外, 它的电性能暴露在 85 °C 和相对湿度 90% 后仍是稳定的。

巴斯夫成功开发首款半透明 PA^[12] 巴斯夫成功开发出全球首款可透过大部分光线的半结晶聚酰胺 Ultramid® Vision。这种材料同时具备极高的透光率和较低的光散射率, 因而可用于生产面向化学腐蚀环境的半透明和全透明部件。此外, 这款独特的聚酰胺 (PA) 还具有优异的耐紫外线、耐高温、耐刮擦和阻燃性能。Ultramid Vision 可用于众多应用领域, 尤其适合目视检查部件、照明和灯具设计。它为非结晶态脂肪族聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC) 和苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 等常用材料提供了一种用途广泛的替代方案。新款聚酰胺目前已可全球供货。

Ultramid Vision 的物理性质和热性质类似于无增强的传统 PA6 材料, 但出色的视觉特性则远远超过后者。普通半结晶态标准聚酰胺在 1 mm 的厚度下就接近不透明, 看上去十分模糊; 但对于采用 Ultramid Vision 制造的部件, 即使壁厚达到几毫米, 视线仍可轻松穿透。甚至在高温和高湿度环境下, 这些部件的雾度和透光率也与常温时几乎无异。

除无色透明的基本款材料 B3K un 以外, Ultramid Vision

还可为客户提供不同散射率的高透光率定制材料,包括特殊颜色产品。同时,Ultramid Vision 还可使用基于聚酰胺的色母粒进行着色。另外,高透光率的 Ultramid Vision 还可与其他聚酰胺材料结合用于多组分注塑成型工艺,轻松生产出各种包含透明/照明部位的多功能部件。

得益于均衡的性能,包括良好的物理性质、加工性能、耐刮性、耐化学性以及极具吸引力的价位,Ultramid Vision 为其他全透明和半透明材料提供了一个理想的替代方案。它还具有优异的紫外线耐受性,适合应用于日光直射。紫外线耐受试验采用常规加速风化试验方法,针对室内和室外风化条件进行测试。此外,对于防晒霜、清洁剂、溶剂、脂肪和油类造成的应力开裂,Ultramid Vision 同样具有出色的耐受性。

用于水管理的尼龙^[13] 帝斯曼工程塑料公司已经推出了多种新的水处理品级,如水加热系统、水表、卫生产品、家用电器和热水接头等。EcoPaXX 尼龙 410 系列的新品级适合长期与水接触。ForTi Ace WX51-FC 是一种基于尼龙 4T 的 30%玻纤增强 PPA,具有 160 °C 的高玻璃化转变温度。它是为饮用水应用而开发,可长时间暴露在 100 °C 及以上。在长时间暴露于 100 °C 以上的热水之后,注塑部件仍显示优异的熔接强度保持率。

紧固件用快周期尼龙^[14] 据报道,所谓的新一代尼龙 66 复合物突破了先前重负荷品级的周期限制,使生产紧固件和类似部件的注塑机能够满足产品性能要求,同时提高生产率。Teknor Apex 公司旗下产品 Chemlon 102HI BK001 是针对紧固件应用的一套新的尼龙复合物的首个产品,并将在 NPE2018 上首次亮相。新复合物具有与现有的重负荷品级 Chemlon 104H 相同的性能;但在浇口冻结时间测试中,102HI BK001 达到恒重的时间比行业基准提高了 15%,并且在脱模过程中不对表面美观性产生任何影响。此外,在客户使用高空化工具进行的商业规模生产中,Chemlon 102HI BK001 的结晶速度加快。经过长时间的运行,新材料的性能始终超过了具有竞争力的产品。

赢创计划投资 4 亿欧元提高 PA12 产能^[15] 德国赢创工业集团近日宣布,公司正计划建立一个新的高性能聚合物聚酰胺 12 (PA12) 生产装置,将 PA12 整体生产能力提高 50% 以上。赢创表示,此举是高性能聚合物在汽车、石油和天然气行业以及 3D 打印领域的需求实现强劲增长。赢创将投资 4 亿欧元在德国马尔打造最大的 PA12 生产基地,预计将于 2021 年初投入运营。根据赢创的预测,全球 PA12 市场年增长率超过了 5%,远高于全球经济的增长速度。特别是在 3D 打印的专业应用,增长率将达到两位数。

工程塑料在枪支应用中提供强度、耐热性和尺寸稳定性^[16] 近年来,聚合物在枪支市场上越来越受欢迎。塑料用于各种枪械部件如存储盒、接收器和导轨等部件,除了轻量化外,还提供了降低后坐力、耐腐蚀、可维护性、成本效益和设计自由度。未来,复合材料生产商 Conventus Polymers 将聚合物进一步应用于各种枪械部件,包括手枪架、下部接收器、上部接收器、弹匣、前部瞄准具、导轨及其他应用。为

了为枪支客户提供解决方案,Conventus Polymers 利用其在其他高性能市场(如井下石油和天然气)的专业知识,这些环境下的温度和压力可能非常高。公司主要产品类别为:特种聚酰胺、玻璃纤维及碳纤维增强复合材料、长玻璃及长碳纤维增强复合材料。在尼龙领域,该公司是替代常规玻璃填充聚酰胺(PA) 66 的新型材料的领先开发商,主要是面临性能限制的枪支行业的标准持有者。Conventus 推出了短玻璃纤维 PA6/12 和聚邻苯二甲酰胺(PPA) 等树脂,具有较低的吸湿性和较高的模量。例如,在喷枪组件中,这些类型的材料通过对传统尼龙缺乏稳定性的干旱和潮湿环境提供抗性而起到重要作用。该公司还推出了用于高温部件的聚苯硫醚(PPS) 和聚醚醚酮(PEEK) 材料以及长纤维增强复合材料,以解决短纤维增强尼龙 66 的抗冲击和蠕变性能问题。Conventus 与一家制造商合作,定制了一种独特的材料:长碳纤维增强 PA66 树脂。可以提供高模量、出色的抗蠕变性和强度,而不会影响短碳纤维的耐冲击性。这是通过使用长碳纤维和独特的冲击改性组合来实现的。标准的长玻璃增强树脂不能提供足够的强度。Conventus 最近的创新产品是具有定制军用标准颜色的新型长纤维技术和具有定制颜色的软触聚合物。这些产品已被广泛用于弹匣和头盔部件,如导轨。该产品组合还包括全系列短玻纤增强尼龙以及各种颜色(如沙漠棕褐色和暗土色)的冲击和非冲击 PA66 和 PA6。

1.2 聚碳酸酯(PC)

全球的聚碳酸酯(PC) 消费量在过去三年已经表现出令人满意的增长。之前预计全球 PC 市场 2016 年超过 400 万 t。按 4% 的年均增长率 2021 年将达到 500 万 t。这些数据不仅显示出 PC 塑料贸易的美好前景,也表明新的应用已经补偿了其在光学数据存储介质应用方面的下滑——在繁荣的 2006~2008 年,该应用占到 PC 需求量的 25%~30%,而目前跌至 8% 左右。PC 作为一种高性能的塑料,不仅在一些大的应用领域使用,而且也在各种各样的细分领域使用。2016 年最大的消费领域是电子电器工业,占比 34%;消费品、家电、包装和医药制造业等共占比 26%;汽车和建筑业各占比 19%、13%。2016 年全球最大的 PC 消费国是中国,占了 PC 消费量的 38%,欧洲、中东和非洲地区占比 25%,北美自由贸易区占比 15%,日本占比 7%,其他亚太国家占比 15%^[17]。

LED 照明系统——一个增长的市场^[18] LED 作为经济光源在世界范围内得以快速发展,并代替传统光源应用在交通、建筑、街灯和显示设备上。原因之一是 PC 的热稳定性、透明性、设计灵活性和轻质,不管是以颗粒物,还是片材和薄膜作为原材料。它可取代诸如玻璃、金属和热固性塑料等材料。其典型的注塑成型应用包括 LED 灯罩、光学器件、聚焦元件和导波管等。PC 薄膜允许平整、紧凑的部件设计,例如 LED 背光显示屏。PC 片材被用来制作使光线偏转、散射和反射的大面积部件。其中一个应用的新发展是 LED 办公照明,如科思创公司的 Makrolon SX Shark。该片材的一面是弯曲的微棱光学原件,另一面是光滑的。因此,它既是高透光又是高光散射的,从而可用于无眩光的明亮灯光。利用 Makrolon LM 可

获得全系列光管理薄膜, 其对光进行散射 (扩散膜) 或选择性引导、偏转, 或者作为反射膜提高照明单元的效率。PC 的设计自由度也被用于生产几何复杂但轻质的 LED 散热片。合适的导热和阻燃品级均可得到。如 Makrolon TC8030, 其热导率为 $20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 只要不要求高热导率它就能取代金属铝材料。

3D 打印——一个未来的市场^[18] 未来有望有效地利用增材制造工艺进行复杂和独立塑料部件的批量生产。因此科思创目前正建立针对不同工艺的各式各样的长丝、树脂和粉末。另外, 该公司已经在德国勒沃库森建成一间 3D 打印实验室, 专门用于与合作者一起开发和测试材料解决方案。基于科思创的 PC 长丝具有很好的热稳定性和硬度, 用它们制备的 3D 打印产品被用于照明和工业外壳组件以及其他要求高强度的热工作条件。

塑料排气装饰件^[18] 双酚 A 和双酚-三甲基环乙烷 (BPTMC) 合成的共聚 PC 在汽车引擎、医疗和安全技术等方面应用占据了重要位置。例如, 科思创的产品 Apec (PC-HT) 被用于生产汽车头灯等热载荷部件、消毒杀菌系统的过热蒸汽消毒壳体部件、安全头盔上的阻燃性护目镜。特制材料也获得了新的应用, 之前因为这些应用要求苛刻的使用条件而不会考虑使用塑料。举例来说, 新型的可电镀 PC-HT (耐高温 PC) /ABS 共混物 Apec 150 PG, 其用于生产铬电镀的极端热应力组件。该材料是专为德国汽车零部件供应商 Gerhardt Kunststofftechnik 公司设计的, 目的是在汽车排气饰件上以塑料代替不锈钢, 这种饰件材料的维卡软化温度 (B 法) 为 146°C , 这不仅满足热指标, 而且为部件几何结构、功能集成和颜色等方面带来更大的设计灵活性。

热塑性复合材料^[19] 连续纤维增强热塑性复合材料 (CFRT) 是 PC 较新的应用方向。CFRT 用于移动电子设备的外壳部件, 比如平板产品、手提电脑和智能手机等, 可使这些产品更薄、更轻同时更坚固。科思创 (Covestro) 已经开发了合适的单向碳纤维增强的载带和片材, 适合在短周期内的经济的弹性批量生产。相比传统的复合材料, 这些材料具有合适甚至最佳的比强度。它们具有引人注目的有机细纹表面和凉爽的触感, 还有望在汽车轻量化方面应用, 例如车门饰件、座椅靠背、汽车车身零件以及巴士、赛车和卡车的内/外装饰件。

汽车工程方面的主要趋势, 比如电动汽车、自动驾驶和汽车内饰个性化, 将会扩展 PC 在汽车上的应用范围。外观设计中的热塑性塑料将开辟先进的解决方案, 例如电动汽车, 这一点被科思创与汽车行业设计学生和合作伙伴共同开发的汽车概念所强调。轻质 PC 玻璃窗周围与透明的 A 柱无缝连接可保证没有任何盲点的无阻碍视野。汽车轻量化新概念是德国 Hella KGaA 公司于 2016 年的 K 展上提出的, 不同照明功能被集成在车身的前部和后部。头灯和尾灯被无缝地安在受照面。该新概念建立在全像显示 Bayfol HX 薄膜的基础上。这可使各种照明功能都整合到车身上, 为光运用作为一种设计元素提供了新的可能^[19]。

用于柔性船舱的船用级 PC^[20] 科思创推出一系列用于柔性船舱的船用级 PC 玻璃材料。这些特殊制造的 Makrolon 船用级 PC 具有玻璃般的无皱外观。Makrolon PC 板材将清晰度与耐用性相结合, 在水面上提供清晰、无阻碍的视野。这些低变形、高抗冲击的产品可以使用市售的重型缝纫机缝合或黏合剂进行黏合。据称它们可以承受最恶劣的环境, 包括盐暴露和阳光照射。Makrolon Marine 5 PC 板材的优点包括: 5 年期限的微裂纹、黄变和破损保证, 最高的耐候性能, 高光学性, 长期清晰度和低光学失真, 防止磨损、紫外线和化学侵蚀的双面硬涂层, 可缝制, 能够在平面和曲面应用中使用, 厚度有 1.5 mm 和 2.0 mm 。Makrolon VR 是一种高光学透明度的乙烯基材料的替代物, 针对平板和曲面应用, 具有双面增强的耐候性, 耐黄变, 其可缝性和切割性均提高——超过重型 PC, 具有可卷性——对有限的空间来说是理想选择, 厚度可薄至 1 mm , 还有 5 年期限的破损保修。

使用 PC 制造的 A 类车窗^[21] 用于别克 GL8 和 GL8 AV MPVs (多用途汽车) 的双组分注射成型 PC 后窗使用了意大利 HRSflow 公司的两个热流道系统。其中一个热流道系统针对透明的第一组分, 另一个热流道系统针对以深色 PC 进行的围绕边缘的无缝二次成型。这两个系统集成可编程的 Flexflow 浇口技术, 从而使得生产者获得 OEM 对这些零部件所要求的优异的表面质量。成型尺寸为 $1200 \text{ mm} \times 460 \text{ mm}$, 这是目前该类产品的最大尺寸。Flexflow 有助于保证车窗具有较高的装配精度, 可用于具有最小翘曲变形和非常严格的公差 of 的无故障装配。PC 车窗的质量 (3 kg) 比玻璃车窗减轻大约 40%。这两个热流道系统是 HRSflow 开发出来的, 每个系统都有一个带有 10 个伺服电驱动的锥形阀喷嘴的热流道分流管。用来控制顺序注射过程的 Flexflow 技术, 可以精确地协调每一个单独驱动的针头到工艺中, 并以可选择的速度打开和关闭针头。这使得熔体在单个热流道喷嘴中的流动和整个模腔内的体积流量都能得到绝对精确的控制, 从而使熔体均匀地填充。由于温和地开启和关闭针头, 没有出现意外的压降或温度及流速的变化。最后的结果是获得没有相关光学缺陷的 A 类成型表面。

1.3 聚甲醛 (POM)

汽车工业、医疗科技和电子电器设备仍然是工程塑料聚甲醛 (POM) 是增长区域。POM 在食品和饮用水接触方面的应用也越来越多了。具有改善滑动摩擦性能的新型材料正进入其他使用领域。POM 作为一种工程塑料具有良好的力学性能和高尺寸稳定性, 还有出色的滑动摩擦磨损行为。由于 POM 的结晶性高, 它在未增强工程塑料中具有最高的硬度和强度。通常使用均聚 POM 和共聚 POM。均聚 POM 的力学强度和抗疲劳性都很高, 而共聚 POM 的耐碱性和耐燃油性更高。

最重要的 POM 生产商包括位于日本东京的宝理塑料 (Polyplastic), 位于美国达拉斯市的塞拉尼斯 (Celanese), 位于美国威灵明顿市的杜邦公司 (DuPont) 和位于韩国首尔的韩国工程塑料公司 (KEP)。因为对 POM 的需求不断增长,

到 2018 或 2019 年 POM 的产能有望达到大约 200 万 t/a。如表 1 所示,其中大约有 60~70 万 t/a 的 POM 产能来自中国(不含台湾),占上述总产能的 35%~40%。第二大生产者欧盟,其产能大约是 32 万 t/a,占总产能的 18%~20%。韩国工厂的 POM 产能大约是 25 万 t/a,美国的 POM 产能大约是 18 万 t/a,日本和马来西亚的 POM 产能总共大约是 28 万 t/a,泰国的 POM 产能超过 10 万 t/a,中国台湾的 POM 产能是 7 万 t/a^[22]。

表 1 2018 或 2019 年 POM 预计产能(单位:万 t/a)

Tab 1 Expectation of POM capacities by the year 2018/2019

中国	欧盟	韩国	美国	亚洲其他地区(日本、 泰国、中国台湾、马来西亚)	沙特阿拉伯
60~70	32	25	18	45	6

欧盟 POM 产能被三个国家划分:德国的 POM 产能是 20 万 t/a,荷兰的 POM 产能是 10 万 t/a,波兰的 POM 产能大约是 2 万 t/a。巴斯夫(BASF)已经宣布在 2018 年第二季度停止在德国 Ludwigshafen 生产 POM,其与韩国科隆(Kolon)在韩国金泉市合资共建了一家名为 Kolon BASF innoPOM 的有限公司,并将生产 POM,预计 2018 年下半年达到产能是 7 万 t/a。这将使得欧洲的 POM 产能下降到 28 万 t/a^[23]。

如表 2 所示,汽车工业是 POM 最主要的应用领域,POM 被用作传递单元(燃料)的组件材料,以及油(水)箱锁、泵、座椅系统以及电动车窗系统的车门区的零部件。一辆中型尺寸的汽车包含大约 3~6 kg POM 零部件。除了汽车工业,近年来医疗技术成为 POM 进一步和持续的市场增长点。

表 2 POM 主要应用领域

Tab 2 Main areas of application for POM

应用领域	汽车工业	消费品	电子电气	医疗技术	建筑	传递技术	其他
占比/%	25	25	20	5	5	5	20

宝理塑料的 POM 在齿轮和轴承市场获强劲增长^[24]。日本宝理塑料报告说,全球对其高滑动级的 Duracon POM 树脂的需求强劲,这些树脂是基于公司领先的降噪技术。这些材料专为视听、办公自动化系统、家用电器和汽车零部件的塑料齿轮和轴承而设计。根据宝理塑料的数据,Duracon POM 在日本 POM 树脂市场的份额约为 60%,在全球市场的份额约为 30%。降噪等级约占 Duracon POM 总销量的 6%。在结晶树脂中,POM 而不是 PA 和 PBT 等树脂被用于大多数齿轮应用,因为它在 60~80 °C 的温度范围内具有优异的强度和刚度,这是办公自动化和汽车领域的典型应用。宝理塑料的高滑动等级包括 Duracon POM NW-02,这是一种通用材料,同时拥有聚乙烯(PE)合金和 PE 非合金的优点。它是适用于各种条件和应用的高滑动牌号中销量最高的,并应用于包括办公自动化和汽车在内的许多行业。

针对技术组件的新材料^[25]。KEP 公司推出了新型均聚 POM——Kepital H100,具有宽广的使用温度范围,更耐热老化,更好的颜色稳定性,更耐磨,更高的抗蠕变性。其特别适用于生产塑料齿轮。抗冲击 POM Kepital TE-22S 和 TE-23S 更好地平衡了力学性能和焊缝强度,这两种牌号产品最突

出的是硬度。高抗冲击的 Kepital 系列产品中的 ST-30、-50、-60 和 -70 提供了最佳的冲击韧性和最高的绍尔 A 硬度。因此,这些材料填补了 POM 和热塑性聚酯弹性体(TPE-E)之间的差距,根据类型可代替 TPE-E。典型应用区域包括对抗冲击、牢固性、耐久性和减震隔音有要求的部件,比如紧固件、扣件、传递系统、弹簧件和密封件等。

针对食品接触容器的 POM^[23]。宝理塑料开发了新型的 POM,符合欧盟关于食物或饮用水接触的产品的相关法规。一种是注射型 POM,另一种是挤出型 POM。M90-57 WK2001 适合食物或饮用水接触容器的标准注射成型。M270-57 WK2001 具有高流动性能。EX-09 WK2001 具有高黏度,适合标准挤出成型。在日本、美国和亚洲,POM 材料 Duracon 已被用在与食物或饮用水接触的产品上。现在又增加了上述新 POM 材料,宝理想要进一步扩大 Duracon 的市场。这些材料不仅具有良好的力学性能和可成形性,而且与现有的 Duracon 产品相比一样好甚至更好。

针对摩擦学应用的内润滑 POM^[25]。KEP 公司旗下产品 Kepital TX-21 包含特殊的润滑添加剂,均匀而细小地分散在 POM 基体中。因此 Kepital TX-21 具有比传统 POM 更好的耐摩擦磨损性。其典型应用包括在干燥环境甚至重载荷下使用的机械部件,如应用在食品工业的塑料传输链,此种情况下出于卫生原因不得使用外润滑剂。除了传递技术和食品工业,针对其他应用的需求也在增长,如举窗板、标签传送过渡轴、鼓、齿轮和针对汽车应用的滑动键等。

1.4 热塑性聚酯(PET 和 PBT)

琥珀色 PET 瓶:回收挑战和机遇^[26]。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在包装中的应用有了巨大的增长,这可以归因于材料可提供轻量化选项、独特的容器设计、清晰度、通过添加特殊添加剂和/或多层结构带来货架寿命、可回收性。不幸的是,在今天的市场只有非彩色和淡蓝色的 PET 瓶提供高回收价值。这是因为有色 PET 瓶有其再利用的限制,因此价值要低得多。

多层 PET 瓶以及含有对回收有影响的添加剂(如氧气清除剂和紫外线吸收剂)的瓶子,很容易混入,取料机必须设法识别和移除它们。因此,许多希望通过生产真正可回收的瓶子来支持可持续发展计划的品牌所有者回避了一些技术方面的开发,这些技术开发可能会给他们带来合适的重量或更长的保质期。他们意识到,这些技术将给 PET 回收器带来问题,进而损害他们希望购买的回收 PET(rPET)的类型,以供自己再利用。将这些有问题的瓶子再加工成 rPET 用于其他用途是很糟糕的,因为这种材料为回收设备提供了更低的经济回报。此外,有色瓶子(除了那些浅蓝色和某种程度上是绿色)提供很低的回报。任何一种颜色都不足以开发出独特的颜色流。

对于美国的 PET 啤酒应用,大约会产生 4 500 t 透明、绿色和琥珀色瓶子。这远远低于回收产品经济生产甚至是专用琥珀色 rPET 产品线所需的数量。然而,如果制药和啤酒用的琥珀色 PET 包装的使用量增加,回收者最终将面临为这种材

料找出路的需求。

有趣的是, 一个有意义的琥珀色 PET 啤酒瓶市场可能成为其他有色但有问题的 PET 瓶的回收出口。已知后处理熔融过程所导致的过度黄变的瓶子也可能会加入到琥珀色流中。因此, 有机会为有问题的 PET 瓶创建一个现在还不存在的市场。同样, 需要进行严格的性能测试, 以了解这些类型的非有色 PET 瓶的加入可能会对这种琥珀色的循环流产生怎样的影响。现在是时候开始解决这个问题了。其目标是如何在未来最好地处理琥珀色的瓶子流, 这样琥珀色可以提升而不是降低取料机的运行价值。

用于多层 PET 瓶及薄膜的新型“可回收”阻隔聚酯^[27] 在德国慕尼黑举办的 Drinktec 2017 展会上, 展出了一种用于瓶类和薄膜的新型 PET 阻隔型聚酯。Verian 高阻隔聚酯 (HBP) 是由树脂生产商索尔维专业聚合物与注塑机械和模具制造商 Husky 联合推出的。Husky 在其 HyPET HPP5 型多层注塑成型系统上使用了上述新树脂, 在 72 腔模具 8.7 s 的周期内生产出 17 g 碳酸饮料预制件。三层系统将 Verian HBP 的薄阻隔层夹在内外两层 PET 之间。据说该材料处于开发的最后阶段, 将于 2017 年下半年开始生产。索尔维指出, Verian HBP 是以聚羟基乙酸化学为基础的, 是“可回收的”, 并将“为 PET 瓶和薄膜提供新一代的持续包装解决方案”。市场上有一种乙交酯阻隔型聚酯——Kuredux PGA (聚羟基乙酸), 来自 Kureha 美国公司。这种优质材料对氧气、二氧化碳、水分、气味/芳香化学品都具有高阻隔性。据 Kureha 称, 该材料是可堆肥的, 类似于纤维素。

年产 120 亿 PET 瓶罐的可口可乐应对循环经济再出新举措^[28] 如今, 食品和饮料包装成为现代生活重要组成部分, 而减少包装对环境的影响是全球共同面临的课题。对于年产 12 亿个瓶子和罐子的软饮料巨头可口可乐公司来说, 更显责任重大。2018 年 1 月 22 日, 可口可乐公司宣布, 将重塑可持续包装的全球战略, 目标到 2030 年, 实现公司所用包装的 100% 等量回收和再利用。为实现 100% 的回收目标, 可口可乐方面表示将与瓶装伙伴持续投入研发创新包装保护地球环境, 到 2030 年, 计划在包装原料中再生材料的平均使用比例能够达到 50%, 希望能促成新的饮料包装全球标杆。在塑料循环闭合经济圈的过程中, DEMETO 项目和可口可乐公司有着共同的利益。DEMETO 项目旨在为 PET 开发一种工业规模级别的基于微波的化学解聚工艺。这项技术由瑞士公司发明, 能有效强化塑料的解聚反应 (水解), 以微波辐射作为高能催化剂。该技术减少了反应时间, 简化了 PTA 提纯步骤的复杂性, 并采用连续过程提高了生产率, 替代了目前发展水平下典型的批量处理过程——以 PET 废塑料作为输入, 产生的输出包括这类塑料的原始构建 EG 和 PTA。与机械回收不同, DEMETO 技术可以完全回收 PET, 无需降解。

新型 PET 电气配混料^[29] DowDuPont 特种材料公司推出了新的电气/电子级材料。Rynite FR533NH 是公司首款用于 IT 设备的无卤 PET 配混料, 用途如充电器、变压器、继电器、开关以及无人值守的家用电器中的电机。它含有 33% 的玻璃

纤维, 比卤化 PET 配混料具有更好的流动性和更低的密度, 从而成为更经济的解决方案。它还拥有市场上最好的长期热暴露性能。

美国军事研究人员使用回收 PET 进行 3D 打印^[30] 美国陆军研究实验室 (ARL) 和美国海军陆战队正在探索如何使用可回收塑料制作战场上士兵可能用到的 3D 打印部件。ARL 研究人员 Nicole Zander 博士和合作者 Marine Capt. Anthony Molnar 使用 100% 从瓶子中回收 PET 生成 3D 打印长丝, 不进行任何化学改性也不使用添加剂。从其他回收塑料和增强长纤维中生产长丝的研究也在进行中。该长丝是在 Thermo Scientific Process 11 同向转双螺杆挤出机上生产的。据说 Thermo Scientific Process 11 是最小的可伸缩双螺杆挤出机 (11 mm), 与全尺寸复合挤出机的所有工艺变量相匹配, 但其物理尺寸足够小, 可以安装在桌面上。ARL 的 Zander 说, 回收 PET (RPET) 被证明是一种可行的新原料, 打印部件的力学性能与商业长丝制成的部件相当。由回收聚酯制成的托架在一定负载下失效, 与商业 ABS 长丝打印的托架相似。“就力学性能而言, 大多数用于熔丝制造的聚合物的本体体积强度在 30 ~ 100 MPa 之间。回收聚酯的平均强度为 70 MPa, 因此它可能是一种合适的 3D 打印原料。”她说。Zander 和 Molnar 正在建造一个移动回收设施, 使士兵能够将塑料重新用作 3D 打印的原料。

为汽车及电气/电子开发的金属-塑料黏合技术^[31] 宝理塑料开发了一种技术, 该技术可改善汽车及电气/电子行业复合材料零件的金属-塑料之间的黏合, 而无需对金属嵌件进行预处理。金属-塑料直接黏合是一种典型的金属嵌件成型工艺。在传统工艺中, 金属嵌件和塑料通过将熔融塑料通过注射成型牢固地结合到已经过适当表面处理的金属嵌件上。这些金属-塑料复合材料结合了金属 (高刚性、导电性) 和工程塑料 (低密度、电绝缘) 的特性。然而, 尽管许多因素 (金属嵌件、塑料、模具结构、注射成型参数等) 通常会产生不利影响, 并妨碍稳定黏合, 但通过其 Quick-40 技术, 宝理塑料已经在金属-塑料之间的黏合方面取得了进展。Quick-40 工艺利用金属嵌件的快速加热和冷却, 仅通过注射成型工艺即可实现金属-塑料的直接黏合, 而不需要对金属进行任何特殊的表面处理。然而, 使用的塑料必须具有界面亲和性、表面可转移性 (流动性) 和低收缩等性能, 以实现良好的黏合。为此, 已开发出针对此工艺的聚苯硫醚 (PPS) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 等级。Quick-40 工艺的关键组成部分是一种亲合性改善添加剂, 它使金属-塑料之间的界面具有增强的兼容性, 并促进对金属表面的最大黏附力。宝理塑料的金属黏附等级分别为 1135MF1 和 940MA 和 940ma (针对 PPS 和 PBT)。其他金属黏合等级还有 1150MF1 和 930MA, 提供更多的功能。宝理塑料指出, 模具温度对黏合有很大的影响。该公司设计了最佳的成型条件, 以达到良好的表面转移性和低模具收缩率, 同时线性膨胀率接近金属。

2 特种工程塑料

2.1 液晶聚合物 (LCP)

为下一代通信设备引入的低介电性液晶聚合物^[32] 宝理

塑料推出了一系列用于下一代通信设备的低介电液晶聚合物 (LCP)。Laperos E420P 是低介电系列中的首个产品, 具有固有的高耐热性、力学性能、耐化学性、高流动性和低翘曲性, 适用于电缆、天线和电路板中使用的薄膜和连接器。由于对低介电材料的需求不断增加, 宝理塑料开发了该 LCP 系列, 以满足 5G 和 V2X 电信对自主汽车和高速高频传输组件的需求。Laperos E420P 采用填料和配方技术相结合的方法, 在 1~20 GHz 频段内实现垂直于流动方向测量的小于 3.0 的低介电常数。此外, 介电损耗切线在整个频带上是稳定的。该材料还可满足连接器应用中的小型化要求和日益复杂的设计。它可用于表面贴装技术 (SMT) 工艺, 宝理塑料补充说。该公司计划扩大其产品组合, 以包括紧凑型微调连接器用的更低翘曲变形、更高耐热性和更高流动性的牌号。宝理塑料报告说, 在使用该公司的连接器模具进行试验时, 新牌号的保压压力低于传统牌号的。

2.2 聚醚醚酮 (PEEK)

英国威格士 Victrex PEEK 可提高齿轮的效率。相比金属齿轮, PEEK 齿轮的质量减轻了 68%, 惯性矩也降低了 78%。从而提高响应性并降低能耗, 有利于降低二氧化碳排放。还可减少 50% (3 dB) 噪音和振动。航空航天制造业面临着—项挑战, 就是在不影响功能及不增加成本和质量的前提下, 增加新飞行器的安装空间。对聚芳醚酮 (PAEK) 类聚合物的针对性增强能使注射成型 PEEK 部件得以设计和生产, 从而巩固部件的数量, 同时也简化和加快生产过程。已开发出来的 PEEK 复合材料 Victrex AE250 采用的是混合成型工艺, 该工艺提供以分钟为周期 (不像热固性材料是以小时为周期) 的连续性生产过程^[33]。

索尔维推出高强注塑级 PEEK Zeniva® ZA-600 CF30^[34]

索尔维推出新的 30% 碳纤维增强、可用于植入性器械的、射线可穿透的聚醚醚酮 Zeniva® ZA-600 CF30。作为索尔维品类不断丰富的医疗保健解决方案家族的新成员, 该材料具有与皮层骨相近的模量, 这意味着与未改性 PEEK 相比, 这意味着, 与植入金属不同, Zeniva® ZA-600 CF30 PEEK 可以通过保持周围骨组织的正常应力来帮助植入物最大限度地减小骨密度。Zeniva/za-600 CF30 PEEK 的强度是未改性 PEEK 的两倍, 是脊柱、髋关节和膝关节置换术用结构性、承载性、植入性医疗器械用材料的理想选择。这种质量使设计人员能够减少植入设备的大小和规模, 使其侵入性降低。与未改性 PEEK 一样, Zeniva® ZA-600 CF30 聚合物还具有出色的抗蠕变性和耐长期疲劳应变的能力。同时也具有未改性 PEEK 固有的射线可穿透性, 与不能通过 X 光、CT 扫描、MRI 和其他医疗成像方法实现植入器械和融合物可视化的植入性器械用金属解决方案相比, 具有明显的优势。Zeniva® ZA-600 CF30 PEEK 在美国符合 ISO 13485 和 cGMP 要求的专门工厂生产, 并经 ISO 17025 实验室测试。它是索尔维 Solviva® 生物材料系列的一部分, 为骨科、心血管、脊柱和其他应用领域的植入器械提供了更为广泛而又丰富的选择。

索尔维推出了三款用于 3D 打印的变革性特种聚合物长

丝, 目的是将增材制造 (AM) 推向新台阶。这三种长丝基于该公司的高性能 Taspire® PEEK 和 Radel® PPSU 聚合物。三种长丝中的两种使用了高性能 Ketaspire® PEEK: 一种是纯 PEEK, 另一种是 10% 碳纤维增强 PEEK。这两种 PEEK 长丝都可与印刷层很好地融合, 实现高的零件密度并提供优异的零件强度, 包括在 z 轴方向。第三种新长丝是基于 Radel® PP-SU。此外, 这种高性能 PPSU 材料还可实现出色的层融合, 为 3D 打印部件提供高透明度、优异的伸长率和韧性。索尔维还在进一步开发一种 NovaSpire® PEKK 基粉末, 该聚合物将以增材制造在航空航天和医疗保健领域的应用为目标。“索尔维的新 AM 长丝标志着增材制造和特种聚合物技术之间的重要融合, 这是实现高端 3D 打印承诺所必需的。”添加剂业务经理 Christophe Schramm 表示^[35]。

2.3 聚砜类

索尔维的 PPSU 聚合物助力 Hegen 创新型母乳喂养系统^[36] 索尔维旗下产品高性能聚亚苯基砜 (PPSU) 聚合物赋予原材料独特性能, 帮助新加坡 Hegen 有限公司成功开发出革命性的可堆叠方形压合扭启式婴儿奶瓶设计, 这是全球首款获得专利的无螺纹盖。与传统聚合物或玻璃相比, 索尔维的 PPSU 给 Hegen 公司的产品带来独特的安全性、耐久性和舒适性。通过消除传统螺旋盖, Hegen 的 PCTO™ 设计让家长可以很方便地按压或扭开瓶盖且不会造成泼洒。Hegen 还将其 PCTO™ 设计用于一种手动吸乳器, 妈妈们只需用一个容器就可解决“挤奶-存储-喂乳”的整个过程。通过使用全套产品, Hegen 的奶瓶可以在不到 5 s 的时间内从储存容器转变为奶瓶, 省去了将母乳从一个容器转到另一个容器的不便。索尔维的 PPSU 为 Hegen 的产品设计提供了一个安全、防破碎的选项。这种材料是一种天然琥珀色的透明聚合物, 耐污渍、不吸收气味、不含人造色素及邻苯二甲酸酯或双酚 A (BPA)。索尔维的 PPSU 也符合美国食品和药物管理局食品接触应用标准, 获准用于与食品接触。索尔维 PPSU 固有的不黏特性确保天然母乳珍贵的营养在喂奶过程中完全输送给婴儿。索尔维 PPSU 使得 Hegen 的奶瓶在 -20~180 °C 范围内保持可靠的性能。因此可用洗碗机洗涤, 并能耐受 1 000 次灭菌周期且不会影响其韧性或冲击强度。

索尔维推出革命性医用微管材料 Veradel® HC A-301 PESU^[37] Apollo Medical Extrusion 公司向市场推出采用索尔维医用等级 Veradel® HC A-301 NT 聚醚砜 (PESU) 制成的单腔和多腔医用微管。Apollo 生产门类繁多的导管、内镜和腹腔镜等器械用微管。Apollo Medical Extrusion 公司高级加工经理 Jonathan Jurgaitis 表示, “该材料性能优于聚碳酸酯, 比聚醚酰亚胺 (PEI) 更透明, 还可以制成不锈钢无法实现的多腔微管形状。” Jurgaitis 进一步补充道, Apollo 的一家客户需要用不锈钢先切割成管子, 再焊接在一起制成的部件, Apollo 用 Veradel® HC A-301 PESU 一步法即可制成, 为客户节约了大量的加工时间和成本。“PESU 虽然不是专门用于替代不锈钢结构件, 但为那些不适合使用不锈钢材料的场合带来了更为灵活的设计选择,” 索尔维特种聚合物全球事业部医疗保健业

务经理 Jeff Hrivnak 指出, “该材料所具有的高流动性非常适合挤出具有复杂几何形状的薄壁微管, 且刚度居索尔维所有聚砜聚合物之首, 这也解释了为什么索尔维看到了市场对 Veradel® HC A-301 PESU 作为医疗器械革命性材料具有巨大潜力。”索尔维的医用级 PESU 聚合物符合 ISO 10993 关于细胞毒性、刺激性和急性全身毒性的生物相容性标准, 并且可以汽蒸灭菌, 能耐受化学消毒剂。

SMACO 公司刮齿器采用轻质、可灭菌的索尔维 Radel® R-5100 NT PPSU^[38]。SMACO 公司选择索尔维旗下产品 Radel® R-5100 NT PPSU 塑造一种更符合人体工程学的创新性的新式刮齿器的机头, 旨在降低牙医手部疲劳。SMACO 为其刮齿器的机头寻求一种轻质聚合物而不是金属, 以避免手部疲劳, 用户通常会体验到较重的设计。然而, 许多其他医疗级聚合物无法承受刮齿器所要求的灭菌技术。RADEL® PPSU 可承受超过 1 000 个高压灭菌器循环而不会显著损失性能。这种异常坚韧的聚合物还比聚砜 (PSU) 或聚醚酰亚胺 (PEI) 具有更出色的抗冲击性和耐化学性。此外, 该材料还通过了 ISO 10993 生物相容性标准的认证。

2.4 聚邻苯二甲酰胺 (PPA)

取代金属的高温 PPA^[27] Evonik 公司推出了一种新的高温 PPA, 其牌号为 Vestamid HTplus TGP3717。Vestamid HTplus TGP3717 可提供很好的耐化学品性和尺寸稳定性。由于具有高结晶度, 该树脂可承受 135 °C 下的机械应力; 其玻璃化转变温度为 155 °C (311 F)。它在 120 °C 下能保留原始弹性模量的 85%。Vestamid HTplus 线是专为替代金属而开发的。

为机载传感相机外壳/镜头筒开发的芳香族聚酰胺树脂^[39] 日本工程塑料供应商 Unitika 推出了一种新型 PPA, 专门针对机载传感相机外壳和镜头筒。该产品具有高尺寸稳定性和低粉尘产生的特点。该公司在提供高分辨率移动摄像机所用的等级方面已经有了广泛的业绩记录, 并利用其在这一领域的专业知识为要求苛刻的汽车应用开发了等级。当前最新的汽车已经在后视镜应用中和行车记录仪中使用了视景摄像头, 这些应用上已使用了 PPA, 但是更高性能的传感摄像头对塑料外壳的性能提出进一步的要求, 从而开发出新的等级。除了传统的低吸湿性、高强度和耐化学性要求外, 包含传感功能的混合型视图摄像机还需要高的尺寸稳定性。Unitika 还预计, 未来每辆车使用的摄像头数量将显著增加, 因此市场将要求降低成本和提高生产效率 U-polymer PS-7020 用于机舱内部, 具有 160 °C 的玻璃化转变温度、低吸湿性, 即使在高温和极低的各向异性的条件下, 尺寸变化也很小。同时, 高耐热等级 XECOT XD367A40 适用于外部安装的全景摄像头, 除了低吸湿性和尺寸稳定性外, 它还具有热塑性树脂所具有的极高的耐化学性。

参 考 文 献

- [1] Kunststoffe Int, 2017 (10): 20-22.
- [2] Kunststoffe Int, 2017 (10): 22.
- [3] Kunststoffe Int, 2017 (10): 24.
- [4] Kunststoffe Int, 2017 (10): 25.

- [5] Kunststoffe Int, 2017 (10): 26.
- [6] 耐200 °C 高温! 索尔维推出全新聚酰胺材料 [EB/OL]. [2017-10-24]. <https://www.adsalecprj.com/Publicity/MarketNews/lang-simp/article-67028236/NewsArticle.aspx>.
- [7] Plast Technol, 2018 (1): 75.
- [8] Plast Technol, 2018 (2): 28, 30.
- [9] Kunststoffe Int, 2018 (3): 21-24.
- [10] New nylon & PET electrical compounds [EB/OL]. [2018-01-23]. <https://www.ptonline.com/products/materials-new-nylon-pet-electrical-compounds>.
- [11] Plast Technol, 2018 (2): 72.
- [12] <https://www.basf.com/cn/zh/company/news-and-media/news-releases/global/2017/10/p-17-327.html>.
- [13] New nylon, PPA & PPS grades for water magement [EB/OL]. [2017-12-27]. <https://www.ptonline.com/products/materials-new-nylon-ppa-pps-grades-for-water-management>.
- [14] Plast Technol, 2018 (3): 92.
- [15] 赢创计划投资 4 亿欧元提高尼龙 12 产能 [EB/OL]. [2018-04-11]. <http://www.cppia.com.cn/cppia1/gcs12/20184974317.htm>
- [16] MOORE S. Engineering thermoplastics deliver strength, heat resistance and dimensional stability in firearm applications [EB/OL]. [2017-11-20]. <https://www.plasticstoday.com/materials/engineering-thermoplastics-deliver-strength-heat-resistance-and-dimensional-stability-firearm/88317842858012>.
- [17] Kunststoffe Int, 2017 (10): 28.
- [18] Kunststoffe Int, 2017 (10): 30.
- [19] Kunststoffe Int, 2017 (10): 31.
- [20] Marine-grade PC for flexible boat enclosures [EB/OL]. [2017-12-18]. <https://www.ptonline.com/products/materials-marine-grade-pc-for-flexible-boat-enclosures>.
- [21] Kunststoffe Int, 2018 (3): 32.
- [22] Kunststoffe Int, 2017 (10): 35.
- [23] Kunststoffe Int, 2017 (10): 36.
- [24] MOORE S. Polyplastics reports strong growth for polyacetal in gear and bearing markets [EB/OL]. [2017-09-06]. <https://www.plasticstoday.com/materials/polyplastics-reports-strong-growth-polyacetal-gear-and-bearing-markets/103545477257440>.
- [25] Kunststoffe Int, 2017 (10): 37.
- [26] SCHLOSS F. Amber PET bottles: recycling challenges and opportunities [EB/OL]. [2017-10-04]. <https://www.plasticstoday.com/packaging/amber-pet-bottles-recycling-challenges-and-opportunities/183258147357587>.
- [27] Plast Technol, 2018 (2): 71.
- [28] 年产 120 亿 PET 瓶罐的可口可乐应对循环经济再出新举措

- [EB/OL]. [2018-06-27]. <https://www.adsalecprj.com/Publicity/MarketNews/lang-simp/article-67030416/News-Article.aspx>.
- [29] New nylon & PET electrical compounds [EB/OL]. [2018-01-23]. <https://www.ptonline.com/products/materials-new-nylon-pet-electrical-compounds>.
- [30] Plast Technol, 2018 (5): 14.
- [31] MOORE S. Metal-plastic bonding technology developed for automotive and electrical/electronics [EB/OL]. [2018-05-21]. <https://www.plasticstoday.com/automotive-and-mobility/metal-plastic-bonding-technology-developed-automotive-and-electricalelectronics/133215246358794>.
- [32] GOLDSBERRY C. Polyplastics introduces low-dielectric liquid crystal polymers for next-gen communication devices [EB/OL]. [2018-04-13]. <https://www.plasticstoday.com/materials/polyplastics-introduces-low-dielectric-liquid-crystal-polymers-next-gen-communication-devices/201343560358577>.
- [33] Kunststoffe Int, 2017 (10): 43.
- [34] Solvay unveils Zeniva® ZA-600 CF30 PEEK, a high-strength, injection moldable polymer for implantable devices [EB/OL]. [2017-11-29]. <https://www.solvay.com/en/press-release/solvay-unveils-zeniva-za-600-cf30-peek-high-strength-injection-moldable-polymer>.
- [35] Solvay specialty polymers takes additive manufacturing to the next level [EB/OL]. [2018-04-24]. <https://www.solvay.com/en/press-release/solvay-specialty-polymers-takes-additive-manufacturing-next-level>.
- [36] Solvay's PPSU polymer enables innovative breastfeeding system from Hegen [EB/OL]. [2017-07-25]. <https://www.solvay.com/en/press-release/solvays-ppsu-polymer-enables-innovative-breastfeeding-system-hegen>.
- [37] Solvay and Apollo Medical see growing interest in Veradel® HC A-301 PESU's potential as a game-changing material for medical microtube designs [EB/OL]. [2017-12-06]. <https://www.adsalecprj.com/Publicity/MarketNews/lang-simp/article-67028794/NewsArticle.aspx>.
- [38] Solvay's Radel® PPSU combines light weight and sterilizability for a more ergonomic dental scaler from SMACO company [EB/OL]. [2018-02-22]. <https://www.solvay.com/en/press-release/solvays-radel-ppsu-combines-light-weight-and-sterilizability-more-ergonomic-dental>.
- [39] MOORE S. Aromatic polyamide resin grades developed for on-board sensing camera housings/lens barrels [EB/OL]. [2018-01-14]. <https://www.plasticstoday.com/automotive-and-mobility/aromatic-polyamide-resin-grades-developed-onboard-sensing-camera-housingslens-barrels/77893630558104>.

(本文于 2019-03-21 收到)

光固化聚酰胺酸前驱体+热酰亚胺化 聚酰亚胺 3D 打印有新策略

近日,中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室王晓龙研究员团队和江南大学机械学院刘禹教授团队合作,在原 DLP 3D 打印聚酰亚胺基础上,开发出一种适用于高性能聚酰亚胺增材制造的紫外辅助直书写工艺。

研究人员建立了一种新型的“光固化聚酰胺酸前驱体+热酰亚胺化”新策略,提出利用 UV-辅助直书写打印技术完成高性能聚酰亚胺的直接三维复杂成形,实现了相关的材料制造与装备工艺技术创新。该策略不仅适合本研究体系下的聚酰亚胺前驱体制造,同样适合其他聚酰亚胺体系,由此能够实现所有通用聚酰亚胺前驱体的增材制造。该 3D 打印聚酰亚胺材料的机械性能、耐热性及热机械性能在领域内首次达到传统聚酰亚胺材料的 80% 以上,尺寸收缩率仅为 6%,与 FDM、SLA 等主流 3D 打印技术相当。在获取高性能聚酰亚胺材料基础上,研究人员进一步实现了其他打印技术如 SLA、DLA 等无法做到的多种可定制构件制造,如曲面聚酰亚胺成形、弹簧及单支悬空件自由结构、耐高温聚酰亚胺导线等。

聚酰亚胺是特种工程材料,广泛应用于航空、航天、微电子、纳米、液晶等领域。然而对于聚酰亚胺开展复杂成形与数字加工极为困难,造成其应用对象受限。因此,发展高性能、适用于 3D 打印的聚酰亚胺墨水材料将具有广泛应用潜能。近年来,国内外已有数篇关于 3D 打印聚酰亚胺的报道,但其要么成形后尺寸收缩太大,要么与传统聚酰亚胺材料性能相差较远。因此,高性能聚酰亚胺增材制造正在成为国内外 3D 打印及装备领域面临的重要挑战和研究重点之一。