

工业评述

2017~2018 年世界塑料工业进展 (III) *

朱永茂¹, 杨小云¹, 王文浩¹, 刘 勇¹, 李 汾², 刘 菁², 闫超群², 李丽娟³

(1. 上海欧亚合成材料有限公司, 上海 201512; 2. 山西省化工研究所 (有限公司), 山西 太原 030021;
3. 天津市合成材料工业研究所有限公司, 天津 300220)

摘要: 收集了 2017 年 7 月~2018 年 6 月世界通用热固性树脂工业的相关资料, 介绍了 2017~2018 年世界通用热固性树脂工业的发展情况。按酚醛树脂、聚氨酯、环氧树脂的顺序, 对它们的产量、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: 酚醛树脂; 聚氨酯; 环氧树脂

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2019.05.001

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5770 (2019) 05-0001-0013

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

ZHU Yong-mao¹, YANG Xiao-yun¹, WANG Wen-hao¹, LIU Yong¹, LI Fen²,
LIU Jing², YAN Chao-qun², LI Li-juan³

(1. Shanghai European-Asian Synthetic Material Co., Ltd., Shanghai 201512, China;

2. Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Taiyuan 030021 China;

3. Tianjin Synthetic Materials Industry Research Institute Co., Ltd., Tianjin 300220, China)

Abstract: Based on the collection of information on the world's general thermoset resins industry from July 2017 to June 2018, this paper introduced the developments of the world's general thermoset resins industry from 2017 to 2018. In the order of phenolic, polyurethane, epoxy resin, it introduced 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: Phenolic Resin; Polyurethane; Epoxy Resin

1 酚醛树脂

1.1 原料生产和市场概况

2017 年度日本苯酚总需求 67.4 万 t, 其中内需 62.7 万 t, 出口 4.7 万 t, 酚醛树脂所需苯酚为 13.0 万 t, 占内需苯酚量的 20.7%。

中国 2017 年度苯酚生产总量 198.7 万 t, 生产能力为 246.2 万 t, 需求量为 226.9 万 t, 进口 28.2 万 t。其中, 酚醛树脂需用苯酚为 89.0 万 t, 为苯酚需求量的 39.2%。

亚洲 2017 年度苯酚生产总量 574.3 万 t, 生产能力为 691.5 万 t, 需求量为 590.9 万 t。其中酚醛树脂所需苯酚为 169.8 万 t, 占需求量的 28.7%。

全球酚醛树脂所需苯酚量为: 2016 年 341.6 万 t, 2017 年 348.3 万 t (2017 年比 2016 年增长 2.0%)。2017 年全球苯酚总需求量为 1 031.3 万 t, 用于酚醛树脂的苯酚为其总量的 33.8%, 2017 年全球苯酚总生产量为 1 250.0 万 t^[1]。

1.2 产品生产和技术发展动态

截至 2018 年, 中国酚醛树脂工厂约近 200 家, 总产能约 180 万 t/a, 但多数工厂产能偏小, 在 1 万 t/a 左右或不足。

2018 年中国酚醛树脂装置全年开工率预期约在 70% 以上, 产量达 130 万 t。酚醛树脂生产企业主要分布在山东、江苏、辽宁和浙江四省市, 规模以上企业数量所占比重为 64.2%。而华南、华中、东北工厂约占 35%, 剩余西北等地区产能极少。

中国酚醛树脂产业进口量一直比较稳定, 在过去十年中, 进口量维持在 9~12 万 t 之间, 而出口量则有逐年递增的趋势。2018 年中国酚醛树脂进口量约在 10 万 t 左右, 有进一步缩减趋势。而出口量 2018 年预期同样在 10 万 t 左右的水平。

需求方面, 我国已成为酚醛树脂的消费与生产大国, 伴随着国内汽车、冶金、消费电子、航空航天等产业的快速发展, 酚醛树脂的消费量在相关的应用领域内还将保持快速增长的势头, 近年来我国酚醛树脂行业的产量保持 10% 左右的增长速度, 高于同期世界酚醛树脂行业产量的增长速度。

未来需求增长领域, 酚醛树脂复合材料被广泛应用到各高端领域。随着中国高铁不断扩建、轮船飞机等军工不断发展以及汽车销量连年提升, 酚醛树脂复合材料用量将继续突飞猛进。玻璃钢、轻芯钢、绝缘层压材料及碳纤维等复合材

* 本文酚醛树脂部分由朱永茂、杨小云、王文浩、刘勇撰写; 聚氨酯部分由李汾、刘菁撰写; 环氧树脂部分由李丽娟撰写。

表 1 2018 年度全球苯酚设备能力 (万 t/a)^[1]Fig 1 Global phenol production equipment capacity (10⁴t/a)

公司名	设备能力	公司名	设备能力	公司名	设备能力
Shell	31.5	三菱化学	28.0	MPS (新加坡)	31.0
Ineos Phenol	56.0	日本合计	67.0	FCFC (中国台湾)	48.0
Advan6	43.0	燕山石化	19.0	信昌化工 (中国台湾)	40.0
Altivia	30.0	高桥石化	12.5	长春化工 (中国台湾)	30.0
SABIC	31.3	天津石化	22.0	锦湖 P&B (韩国)	67.5
Olin	27.5	吉林石化	9.4	LG 化学 (韩国)	60.0
美国合计	219.3	中国蓝星	7.5	PTT (泰国)	50.0
Ineos Phenol	130.0	建滔化工	38.8	Deepak 及其他 (印度)	9.5
Versalis	30.0	利华益集团	22.0	亚洲合计 (除日本、中国大陆外)	351.0
CEPSA	45.0	长春石化	35.0	Kayan (沙特)	24.0
Borealis	19.0	中石化三井化工	25.0	Petro Rabigh (沙特)	9.2
DOMO	17.0	西萨化工	25.0	前东欧俄罗斯	37.7
Novapex	12.0	台湾化纤	30.0	中南美	23.5
西欧合计	253.0	中国海油	22.0	南非	4.0
三井化学	39.0	中国大陆合计	268.2	其他合计	116.7
				总计	1 275.2

料普遍具有质量轻、强度高、耐腐蚀性好等优点,以前主要用于航空航天及军工等尖端领域,随着生产工艺的逐渐成熟,这些昔日的高端材料也将逐渐在民用各行业得到推广应用。大部分复合材料的生产都会用到酚醛树脂,这将提振酚醛树脂的消费。酚醛泡沫耐热性好、难燃、自熄、低烟雾、耐火焰穿透,且价格低廉,比传统的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯等泡沫塑料具有更大优势,因而越来越受到人们的重视。近年来该行业发展很快,中国绝热节能材料协会统计,未来将会广泛地用中央空调风管用酚醛板,外墙外保温用酚醛板,属于 A 级防火保温材料。

根据中国下游需求的集体增加,预期未来五年内国内酚醛树脂产能将扩大至约 230 万 t/a 以上,增长率 27.78%。近年来,圣莱科特南京工厂 3.6 万 t/a 酚醛树脂一期项目建成投产,迈图镇江工厂年产 8 万 t 酚醛树脂也将于今年建成投产。太尔南京工厂也计划扩建酚醛装置。外资企业在国内的市场份额将由目前不足 20% 逐步增大。这对国内企业或将形成一定威胁,但可逼迫国内企业提升生产技术和产品质量,对我国酚醛树脂产业的转型升级有一定益处。

国内从事酚醛树脂生产的企业有近 200 家,但产能在 1 万 t/a 以上的企业不足 30%,且生产工艺比较落后,研发技术水平不高,很多企业根本没有研发和创新能力。产能过剩将是不得不面对的事实,国内酚醛生产企业开工率将进一步拉低。另外一个很致命的问题是大部分中小企业没有污水处理等环保设施,随着国家对环保监管的日益严格,预计在未来 5 a 内将有很多中小企业被关停整顿,没有核心竞争力且没有能力配置环保设施的企业将退出酚醛市场或被有实力的大企业收购整合。行业企业由小而分散逐步向大而集中发展^[2]。

2015 年全球酚醛树脂市场规模估值为 93 亿美元,预计 2016~2025 年的复合年增长率预计为 5.4%。交通运输领域对摩擦材料和橡胶的高需求引起了人们对轻质耐用的酚醛化合物的浓厚兴趣,促进了行业增长。

1.2.1 产品情况

热塑性酚醛树脂成为市场主导,占 2015 年近 50% 的份额。这些树脂可用作常规高固体清漆,或通过与油冷混合或与各种其他油反应而用作船用和维修涂料。

热塑性酚醛树脂还具有优异的耐火和耐腐蚀性以及高残碳,预计将推动其在多个工业领域的应用。预计该领域的用量年均复合增长率约为 3.7%。

相反,对于甲阶酚醛树脂,由于它们在泡沫塑料、纤维黏合剂和磨料中的广泛应用范围,预计它们将以更高的速度增长。该树脂的大部分用作

生产刨花板的水溶液。

浸渍装饰层压板也是由甲阶酚醛树脂制成,满足新兴经济体对美学家居产品的需求。固体甲阶酚醛树脂是主要的细分市场,占 2015 年收入份额的近 80%。

塑料工程行业利用树脂固体粉末、块状物或颗粒物来进行不同的木材黏合应用,例如刨花板或华夫刨花板。预计亚太地区新兴经济体的木工和家具行业将保持增长,为制造商提供有利可图的机会。

1.2.2 应用情况

酚醛模塑料有望成为增长最快的应用,由于其抗腐蚀和耐热性能,从而提高产品生命周期和电气应用的效率。预计该部分的复合年增长率将达到 4.4% 左右,到 2025 年将占 18% 以上的份额。

木材黏合剂很可能在不久的将来保持其主导地位。北美是全球木材黏合剂的主要消费区域。随着美国和加拿大对住宅空间需求的增加,预计该地区将对该领域的应用进一步产生需求。

其他应用,如绝缘和层压,预计也将是保持快速增长的细分市场。由于消费者可支配收入的增加,特别是来自新兴经济体的消费者可支配收入的增加,对耐久性和美观产品的需求预计会增加,这为先进的树脂体系提供有利可图的机会。

1.2.3 区域情况

亚太地区的消费量估计最高,原因是终端应用行业的扩大以及人们对该产品在各种应用中的低成本效益意识不断提高。亚太地区占 2015 年总体产量份额的三分之一以上,预计也将成为增长最快的地区。

在汽车行业推广轻质复合材料的严格监管框架以及人口迅速增长和快速城市化等宏观经济因素也有助于推动亚太地区的经济增长。来自北美和欧洲等发达地区的主要制造商正在将生产基地转移到东南亚的新兴经济体,以便利用低成本劳动力和庞大的资源池。

由于最近几年终端应用行业的饱和以及 GDP 增长率下调, 发达地区本身预计将以较慢的速度增长。拉丁美洲预计仍将是一个重要且增长迅速的地区, 由于经济发展良好, 区域和出口需求增加以及拥有低成本劳动力和技术, 其增长率很高。

1.2.4 竞争态势

该行业主要参与者, 如 Momentive Specialty Chemicals, Sumitomo Bakelite Co. Ltd., Georgia-Pacific Chemicals, Kolon Industries Inc. 和 BASF SE。其他参与者如 Owens Corning, Arclin Inc., Olympic Panel Products LLC, Ashland Inc., DIC Corporation 和 Hexcel Corporation 也有相当大的影响力。

这些公司正积极致力于产品开发、合作、联盟以及采用一些其他举措, 以获得竞争优势。巴斯夫最近扩建并现代化了其韩国生产工厂, 在路德维希港将产能提高了近两倍。Momentum 和 Kanoria Industries 等其他公司已成立合资企业, 在印度建设新的生产工厂^[3]。

据 2016 年统计, 日本酚醛树脂生产 9.394 万 t, 其中用于汽车、运输业 2.917 万 t, 建筑、住宅 2.063 万 t, 电子机器 0.852 万 t, 钢铁行业 1.110 万 t, 出口 0.790 万 t, 其他 1.662 万 t。模塑料生产 2.648 万 t, 其中用于电子机器部件 1.368 t, 重电机部件为 2.759 t, 电气机器部件 4.107 t, 车辆部件 11.823 t, 厨房器具、杂项为 898 t 和出口 5.523 t。

住友电木有限公司开发了 SUMIKON PM-5245, 它是一种酚醛树脂成型材料, 在成型时尺寸精度优异, 在产品使用时尺寸稳定性好。使用 PM-5245, 可以通过填料的最佳混合几乎消除各向异性。近年来, 在高速和高负荷环境下使用的部件也在增加, 并且需要具有高滑动性和高强度的材料。该公司还开发了 Vyntec 系列 (CF8021、CF8030), 利用酚醛树脂自身优良的耐热性赋予各种固体润滑剂的滑动性, 即使在热塑性树脂不能应用的高速旋转和高负荷环境下的条件, 也可以避免由于摩擦热造成的熔融来使用^[4]。

1.3 酚醛树脂合成和复合材料性能分析以及应用研究

印度加尔各答大学高分子科学与技术系 Biswas 等^[5]研究了与标准商品树脂相比, 生物基试剂对用于印刷油墨的工业树脂性能的影响。在该研究中, 尝试从天然资源中开发出一种低挥发性有机物的生态友好型树脂, 以保持印刷油墨应用的质量和所需性能。瓜尔胶是一种天然多糖, 用于代替配方中的季戊四醇。在酯交换反应过程中, 它用于合成印刷油墨用的松香改性酚醛树脂。采用季戊四醇, 还合成了常规松香改性酚醛树脂用作比较。具有多个羟基的瓜尔胶能够生产具有更高分子量和高溶剂耐受性的树脂, 这使得生态友好型树脂成为具有优异印刷质量的印刷油墨的潜在黏合剂。使用各种分析技术表征改性树脂, 以发现多糖对最终性能的影响。还进行了详细的动力学研究以证明反应机理的合理性。

巴基斯坦伊斯兰堡空间技术研究所材料科学与工程系复合材料研究中心 Shaheryar 等^[6]研究了含石墨烯纳米片和石墨粉的杂化碳纤维-酚醛基复合材料的力学和热学性质。制造含

有石墨烯纳米片 (GNP) 的碳纤维-酚醛基 (CF-P) 复合材料以改善机械和热性能。作为比较, 还将微米级热解石墨粉 (GP) 掺入 CF-P 复合材料中。碳纤维的加入量保持恒定在 60%, 而 GNP 的量在 0.1%~0.3% 之间, GP 的量在 1.0%~3.0% 之间。GNP 通过紫外-臭氧处理功能化以改善其在基质中的分散, 而所有复合材料通过手工铺层方法制造并且通过扫描电子显微镜、冲击、弯曲、热重分析和烧蚀测试来表征其性能。与含有 GP 的 CF-P 复合材料相比, 含有 0.3% GNP 的复合材料在烧蚀、弯曲和冲击测试方面显示出相当大的改进。最后, 根据文献中的可用数据讨论了复合材料的烧蚀机理。

印度坎普尔理工学院先进纳米工程材料实验室 Kumar 等^[7]研究了石墨片填充酚醛-碳纤维复合材料的静动态力学分析及其与界面相互作用参数的相关性。该研究涉及石墨片 (GF) 对特定和具有挑战性的复合材料 (即酚醛-碳纤维 (PC) 复合材料) 性能的影响。这类材料通常会大规模使用, 但本文中的研究试图详细解释石墨对复合材料性能的影响。结果表明, 杨氏模量呈现增加趋势, 但拉伸强度和层间剪切强度随着 PC-GF 复合材料中 GF 含量的增加而减小。动态机械热分析 (DMTA) 显示, 在 PC-GF 复合材料中添加 10% 和 40% 的 GF 时, 储能模量 (E') 分别增加约 42% 和 139%。复合材料的损耗模量 (E'') 在仅加入 10% GF 时显著提高 (接近 145%)。此外, 还使用从 DMTA 获得的数据评估复合材料的各种界面相互作用参数, 如缠结密度 (N)、增强效率因子 (r)、填料对复合材料模量的有效性、相间黏附系数 (A) 和纤维体积校正因子, 并与复合材料的机械性能相关联。

印度安娜大学陶瓷技术系 Kumaresan 等^[8]研究了 Ag 掺杂莫来石作为聚苯并恶嗪基质高介电和抗菌增强剂。该文描述了高介电常数硅铝酸盐的发展及其作为聚苯并恶嗪基质增强剂的应用, 以得到高介电和抗菌纳米复合材料。最初, 发现莫来石的介电常数值随着莫来石晶格中 Ag 含量的增加而增加, 并且当掺杂摩尔分数 5% 时达到最大值 14.9。来自抗菌测定的数据还表明, 抑制区随着嵌入银而扩大, 因此摩尔分数 10% 的 Ag 掺杂的莫来石表现出最高的抗菌性质。由于摩尔分数 3% 的 Ag 掺杂的莫来石 (MA3) 具有更好的介电性能, 因此在其表面改性后, 各种质量分数的 (MA3) 嵌入到聚苯并恶嗪基质中。在所得到的纳米复合材料中, 1.5% 的缩水甘油基官能化的 MA3/聚苯并恶嗪不仅在热性能、介电性能和电导率方面显示出显著的增强, 而且还分别对大肠杆菌和绿脓杆菌显示出 11 和 12 mm 的抑制区。增强的热性能、介电性能和抗菌特性将使该材料成为印刷电路板应用中的合适候选材料, 特别是在寒冷气候条件下。

印度安娜大学陶瓷技术系 Kumaresan 等^[9]研究了二氧化铈掺杂的莫来石增强聚苯并恶嗪纳米复合材料具有改善的紫外线屏蔽和热机械性能。该文研究了不同摩尔分数的二氧化铈 (Ce) 掺杂莫来石样品 (CM0-5) 的紫外线 (UV) 屏蔽性能。莫来石的紫外线屏蔽性能随着二氧化铈的增加而增加, 并且 CM5 在 300 nm 处达到 78% 的屏蔽倾向是该研究有吸引

力的结果之一。基于其高屏蔽趋势的表现,选择 CM5 并用缩水甘油基封端的硅烷进行功能化。随后,用所得的官能化二氧化铈掺杂的莫来石 (FCM) 增强聚苯并恶嗪 (PBZ) 基质,以构建 FCM/PBZ 纳米复合材料。还对 FCM 在性能影响 (例如 UV 屏蔽和 FCM/PBZ 纳米复合材料的热机械性能) 中的影响水平进行了详细研究。经分析,确定 1.5%FCM 增强的 PBZ 纳米复合材料在 300 和 200 nm UV 区域分别产生 89% 和 78% 的屏蔽效率。进一步研究表明,与纯 PBZ 基质和其他 FCM/PBZ 纳米复合材料相比,它的残炭率提高了 34%,拉伸强度提高 24.81%,玻璃化转变温度为 162 °C。这些结果表明,具有高 UV 屏蔽性能的 Ce 掺杂的莫来石可用作增强剂以增加聚合物材料的 UV 屏蔽倾向,这具有工业意义。

土耳其伊斯坦布尔博格齐基大学化学系 Özalp 等^[10]研究了苯并恶嗪阳离子开环聚合的区域选择性。由于其独特的结构特征,过去几十年中,聚苯并恶嗪在工业界和学术界引起了越来越多的关注。1,3-苯并恶嗪单体的开环聚合机理和聚合过程中的区域选择性仍需进一步阐明。在这项研究中,通过量子力学工具使用密度泛函理论 (DFT) 研究了两个甲基取代的苯并恶嗪衍生物 3,6-二甲基-3,4-二氢-2H-苯并[e][1,3]恶嗪 (pC-m) 和 3,5,6,7-四甲基-3,4-二氢-2H-苯并[e][1,3]恶嗪 (345TMP-m) 的开环聚合机理。计算表明,在亲核试剂存在下,pC-m 可在重排其中间体苯氧基产物时产生酚类聚合物。然而,345TMP-m 的聚合产生苯氧基和酚类聚合物的混合物。345TMP-m 上的额外甲基在防止 pC-m 中观察到的 π 堆积相互作用和减少通过电子给予产生酚类聚合物的屏障方面具有双重作用。

日本 DIC 株式会社研发部 Arita 等^[11]研究了具有炔丙基的新型苯并恶嗪的合成及固化产物的热分解验证。由各种二羟基芳族化合物合成了具有两个炔丙基的新型单苯并恶嗪。在动态黏弹性试验中,固化树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 超过 350 °C。在热重分析测试中,观察到优异的耐热分解性。因此,固化树脂表现出下一代功率器件所需的优异物理和化学性质。确认了其高水平的化学和物理耐热性。此外,该固化产物在很宽的温度范围内保持高弹性模量。通过检查作为原料的各种二羟基芳族化合物的结构与每种固化产物的模型结构的键断裂活化能的计算结果之间的关系,分析了具有炔丙基的新型苯并恶嗪的优异性能的原因。

日本大阪工业科学技术研究所 Matsumoto 等^[12]研究了增韧酚醛树脂的结构控制。作者描述了增韧酚醛树脂的研究内容,包括使用各种原料或改性剂控制树脂的化学结构的方法以及通过添加填料来控制复合材料的结构的方法。作为通过使用各种原料或改性剂来控制酚醛树脂的化学结构的方法,介绍了两种方法:1) 使酚核之间的键合距离长于一般酚醛树脂的亚甲基长度;2) 将具有低弹性模量的热塑性树脂加入到酚醛树脂中以控制改性剂的分散结构。另外,作为通过添加填料来控制复合材料的结构的方法,介绍了三种方法:1) 使用在制造印刷电路板时产生的压碎的端部材料或冲压废料;2) 使用由粉煤灰制成的人造沸石;3) 使用有机蒙脱石作为

纳米复合材料的填料。

日本住友电木有限公司企业工程中心 Shudo 等^[13]用分子动力学模拟研究交联酚醛树脂的结构-力学性能关系。使用拟反应算法对酚类和交联剂构建的交联酚醛树脂进行原子分子动力学模拟,以便从原子论的角度理解其中的结构-机械性质关系。拉伸模量由单轴拉伸变形下的应力-应变曲线的线性弹性区域表征。对模量和原子间相互作用之间的关系分析表明,键相互作用,特别是伸长轴的键取向,对应变范围 $0 \leq \varepsilon \leq 0.05$ 的拉伸模量有主要影响,而长程相互作用包括氢键和在特定区域的应力-集中则没有影响。

泰国曼谷朱拉隆功大学石油和石化学院 Niyomsin 等^[14]研究了用于响应和可逆功能水凝胶的聚(丙烯酸)与苯并恶嗪基超分子交联剂。聚(丙烯酸) (PAA) 几十年来已被用于水凝胶。本文论证了通过应用超分子交联剂开发响应性和可逆性 PAA 水凝胶的方法。 N,N' -双(3,5-二甲基-2-羟基苄基)甲胺衍生物,即所谓的苯并恶嗪二聚体,是良好的模型交联剂。在第一步中,设计在末端具有羟基 (OH) 的苯并恶嗪单体 (Bzx) 的偶氮苯,以通过酯键与 PAA 交联。在第二步中,通过使用酚来开环 Bzx 产生 Bzx 二聚体,其两个二聚体填充结构允许金属离子作为客体物质掺入。基于这一概念,基于偶氮苯的 Bzx 二聚体交联的 PAA 通过偶氮苯基团在紫外光下的顺反构象变化显示出光响应性功能水凝胶以及通过金属超高分子 Bzx 二聚体而显示出可调凝胶硬度。目前的工作展示了基于超分子交联剂开发具有可调性质的水凝胶的简单方法。

波兰波兹南理工大学化学技术与工程学院 Klapiszewski 等^[15]研究了木质素磺酸镁和木质素硫酸盐的活化:对在磨料中具有潜在应用的酚醛树脂基复合材料性能的影响。木质素磺酸镁和木质素硫酸盐被不同的氧化剂活化,用于生产磨料组分中的酚醛树脂复合材料。通过傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、动态机械热分析 (DMTA) 和反相气相色谱 (IGC) 分析氧化材料的物理化学性质。基于使用扫描电子显微镜 (SEM) 获得的观察结果评估含有所研究产品的模型磨料复合材料的均匀性。氧化产物的 FTIR 和 XPS 分析表明,活化过程主要导致羰基的形成。IGC 技术用于评估所研究的生物聚合物的表面能和酸碱性质的变化。酸碱性质的变化表明,作为电子供体的更多基团出现在材料的氧化表面上。DMTA 研究表明,含有用 H_2O_2 氧化的 5% 木质素磺酸镁的模型复合材料具有最佳的热机械性能。基于该结果,可以提出天然聚合物氧化的假设机制。使用这种氧化产物可以改善磨料制品的热机械性能。

1.4 结语

全球酚醛树脂市场的未来机会存在于木材黏合剂、模塑料、层压板、绝缘材料、纸浸渍、涂料、酚醛泡沫以及复合材料等应用方面。该市场增长的主要驱动因素是增加使用阻燃、耐热的材料以及在最终用途中具有耐腐蚀性。对酚醛树脂行业产生直接影响的新兴趋势包括生物基酚醛树脂的开发以及酚醛树脂在需要防火、低烟雾和低毒性的应用中的渗透

性增加。

2 聚氨酯

在 2017~2018 年间, 世界经济形势多变, 全球贸易摩擦加剧, 再加之中美贸易战、环保风暴多方原因影响, 中国聚氨酯行业经历了不平静的一年。一些主要聚氨酯原料如二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、多元醇价格波动幅度较大, 下游行业普遍增速放缓, 使得聚氨酯市场增速放慢。受经济环境、产品结构调整以及环保的多重压力, 主要原材料价格波动极大, 使下游的制造行业雪上加霜, 竞争压力持续扩大。

2017 年中国聚氨酯 (PU) 产品消费量约 1 110 万 t (含溶剂), 较 2016 年增长 6%。其中 PU 泡沫消费 435 万 t, PU 软泡应用增长较稳定, 冰箱、冰柜及冷链依然是 PU 硬泡最大的应用领域, 而太阳能热水器用硬泡出现负增长 (-10%)。2017 年我国氨纶产能 74.35 万 t, 产量 59 万 t, 产量比 2016 年增长约 10%。2017 年合成革浆料消费约 190 万 t, 与 2016 年基本持平。我国是全球最大的 PU 鞋底原液生产国, 2017 年总产能约 117 万 t, 国内消费约 58 万 t。2017 年 PU 弹性体消费约 99 万 t, 其中 TPU 增速最快, 超过 25 万 t。2017 年 PU 涂料产量约 195 万 t, 溶剂型涂料受到限制的同时, 水性 PU 迎来高速发展的机会。PU 胶黏剂和密封剂 2017 年消费量约 75 万 t。

2.1 全球投资近况^[16-22]

目前世界经济处于波动阶段, 聚氨酯行业中许多大小企业也在不断整合重组, 以提高企业自身优势。聚氨酯在各行业的应用增速远远超过其他产品。自 2016 年下半年开始, 聚氨酯原料价格开始增长, 尤其是异氰酸酯由于装置检修、事故或厂家控货等原因价格呈爆发性增长, 甚至出现供应紧张的局面, 异氰酸酯项目的投资明显增多、加快。MDI 是异氰酸酯中需求增长最快的产品。

巴斯夫重启德国路德维希港一体化工厂 30 万 t/a TDI 产能, 并将比利时安特卫普生产基地 MDI 产能由原来的 56 万 t/a 增加至 65 万 t/a, 同时还计划分步将盖斯马尔的 MDI 产能从 30 万 t/a 提高到 60 万 t/a。

科思创在异氰酸酯的投资方面, 不仅放弃在 2017 年底关闭西班牙塔拉戈纳 17 万 t/a MDI 装置的计划, 还将德国布隆斯比特闲置的 TDI 装置改造成 MDI 生产装置 (此处 MDI 产能将达到约 40 万 t/a)。在聚氨酯产品的投资方面, 科思创计划扩大西弗吉尼亚马丁斯维尔的 Texin TPU 的产能, 使其在北美的 TPU 产能增加 25%; 科思创还在扩大全球聚氨酯分散体产能, 以满足全球水性聚氨酯不断增长的需求, 其德国多马根新的生产设施已投入生产, 巴塞罗那的生产设施进行扩产, 这些都大幅提升了其在欧洲的生产能力。科思创还在中国建造新的生产设施, 并计划恢复在美国的生产, 同时进行升级改造和扩产。

陶氏和沙特阿美的合资公司 Sadara 的异氰酸酯和多元醇工厂的 MDI 产能达 40 万 t/a, TDI 产能达 20 万 t/a, 聚醚多元醇产能达 40 万 t/a。该公司开始规模化生产液态聚合 MDI,

已成为目前世界上最大的单线聚合 MDI 工厂。陶氏还收购了科慕公司在美国得克萨斯州的苯胺工厂, 将苯胺业务合并到陶氏的北美 MDI 业务产业链中, 为陶氏聚氨酯业务未来增长提供苯胺技术。

三井化学公司与印度公司合资组建的产能为 8 kt/a 的生物基多元醇工厂, 用印度的非食用蓖麻油作为主要原料生产和销售生物基多元醇。三井化学 & SKC 聚氨酯有限公司 (简称 MCNS) 在印度南部安得拉邦投资 730 万美元建厂, 生产产能为 1.3 万 t/a 的聚氨酯组合物, 用于汽车和家电行业。MCNS 在墨西哥投建的 2 万 t/a 聚氨酯系统料新工厂竣工, 产能增至 72 万 t/a, 此举有望扩大 MCNS 在中美洲和南美洲的市场占有率。

Euro Chem 和中国化工将合作在俄罗斯图拉地区的 Euro Chem 公司工厂建设俄罗斯第一个聚氨酯综合体项目, 项目包括环氧丙烷、丙二醇、多元醇、MDI 和 TDI 产品。

异氰酸酯方面的投资还有: 万华斥资 11.2 亿美元在美国路易斯安那州新建 MDI 生产工厂; 伊朗当地公司与瑞典国际化工公司共同出资 3.75 亿美元建设 Karoon 项目, 其 MDI 产能 4 万 t/a, 成为伊朗首家 MDI 供应商; 韩国韩华化学公司重启了其在韩国丽水的 3 套 5 万 t/a TDI 生产线。

多元醇产品方面的投资还有: 沙特阿拉伯国家石油公司 Aramco 公司斥资约 1 亿美元收购 Novomer 公司的 Converge 多元醇业务, Novomer 公司使用 CO₂ 与环氧丙烷 (PO) 反应来制备多元醇, 采用这种可再生含量约 40% 的多元醇与异氰酸酯反应来制备聚氨酯; 斯泰潘位于波兰的聚醚多元醇厂完成扩建, 并完成了欧洲研发中心和技术服务中心改迁工程, 同时该公司还将扩建美国乔治亚州聚醚树脂装置, 扩建后产能提高 20%; 英威达在荷兰弗利辛根的制造工厂增加 Terate 和 Terrin 多元醇的产能; PTTGC 着手其在泰国的环氧丙烷项目, 另外还包括一套 13 万 t/a 多元醇和一套 4 万 t/a PU 系统料装置; 匈牙利 MOL 集团将与克虏伯公司合作建设聚醚多元醇和丙二醇工厂, MOL 还将与赢创和克虏伯公司合作建造一套过氧化氢法制备环氧丙烷 (HPPO) 一体化装置, MOL 集团将成为中欧主要的聚醚多元醇和丙二醇生产商; Rampf Eco Solutions 和 KeilAnlagenbau 在迪拜建立了一家多功能工厂, 从硬泡保温废料中提取多元醇。

聚氨酯产品的投资主要有: 三菱化学加快推进生物基聚氨酯业务发展, 将在海外建成年产量 100 t 的生产基地, 预计 2025 年产量达到 1 万 t/a, 该公司还对荷兰 3D 打印线材生产商 Dutch Filaments BV 进行了业务收购; 胶黏剂制造企业 Pidilite Industries 购入印度普纳 CIPY 聚氨酯公司 70% 的股份; 亨斯迈收购北美喷涂聚氨酯泡沫 (SPF) 绝缘系统制造商和分销商 Demilec, 生产全套基于 MDI 的 SPF 配方产品; 韩国 Logos 公司计划在印度南部建立制造厂, 用于生产聚氨酯/环氧树脂地坪; 伊士曼美国工厂建成聚氨酯挤塑线, 用于漆面保护膜和窗膜业务; 亨内基收购 OMS 打造聚氨酯机械龙头企业。

异氰酸酯投资方面, 万华宁波公司将六亚甲基二异氰酸

酯 (HDI) 产能由 1.5 万 t/a 扩大至 5 万 t/a; 亨斯迈计划增加上海 MDI 产能 24 万 t/a; 福建省石化集团在福清市建设 80 万 t/a MDI 项目和 20 万 t/a TDI 装置扩建项目。

多元醇的投资方面, 国都化工 (昆山) 总投资 9 000 万美元, 在宁波建设 8 万 t/a 聚醚多元醇及 2 万 t/a 聚合物多元醇 (POP) 项目; 吉林神华聚源化工 40 万 t/a 聚醚项目试车成功; 句容宁武新材料公司计划在江苏镇江的现有工厂内建造一座新的多元醇工厂; 山东元利科技在重庆建设 3 万 t/a 1, 6-己二醇项目。

陶氏化学在张家港基地投资 3.64 亿元扩建 12 万 t/a 组合聚醚多元醇工厂, 项目预计 2019 年左右竣工。

陶氏杜邦特种产品业务部将投资约 4200 万美元, 用于扩充深圳工厂产能。此次扩能投资将安装三条全新的生产线以实现产能扩充, 包括: 杜邦™ Zytel® 聚酰胺尼龙 (PA)、杜邦™ Zytel® HTN (高温尼龙)、杜邦™ Zytel® 特种尼龙以及杜邦™ Hytrel® 热塑性聚酯弹性体。这是杜邦首次在亚太区具备 Hytrel® 热塑性聚酯弹性体材料的生产能力。

路博润将在上海松江启用新的复合生产线和新的挤塑生产线。

韩国 SKC 将投资 350 亿韩元在南通工业基地设厂, 增加聚氨酯生产设备, 生产无尘组件和机动车辆所需的聚氨酯化学品。

百耐特 (新兴) 新材料科技有限公司总投资 3 亿元的聚氨酯环保轮胎项目, 计划年产聚氨酯环保轮胎 120 万套。这种新型绿色轮胎具有高耐磨、抗刺扎等特性, 主要用于矿山、港口、油田等特殊场所。

科思创将在台湾彰化县工厂扩大 TPU 的生产能力, 使其产能从 1.8 万 t/a 提高到 2.3 万 t/a。

中远关西涂料化工 (珠海) 有限公司拟投资 1 200 万元扩建 2.5 万 t/a 水性涂料生产项目, 产品主要包括水性丙烯酸类、水性聚氨酯类和水性环氧树脂类涂料。

2.2 聚氨酯应用^[23-26]

1) 3D 打印材料

在 3D 打印领域, 打印材料始终扮演着举足轻重的角色, 因此材料是 3D 打印技术发展的重要物质基础, 材料的缺乏一直是目前 3D 打印行业推广的障碍。聚氨酯材料因具有优异的强度、刚度、韧性, 耐冲击、耐磨损、耐疲劳, 且可根据需要进行性能调整, 可满足多方面的应用要求, 它作为一种性能优越的 3D 打印材料已在 3D 打印领域得到应用。3D 打印产业受到了国内外越来越广泛的关注, 将成为下一个具有广阔发展前景的朝阳产业。

科思创大举进军 3D 打印市场, 在德国总部的实验室, 开发用于保险丝、激光烧蚀和光固化成型 3D 过程的聚碳酸酯和聚氨酯。

上海 3D 打印材料公司 Polymaker 利用科思创的 TPU 开发了 U1000 和 U0174D 两种 3D 打印新材料, 这两种材料具有较高的机械强度、层黏合性和耐热性, 可以在几乎任何热塑性挤出型 3D 打印机上打印, 是为满足 3D 打印最终用途零件在

一般制造业、医药、汽车、航空航天和其他行业日益增长的需求而开发。

Adanc3D 材料公司开发了一种新型 TPU——AdSint TPU80shA, 弹性极佳, 可供选择性激光烧结 (SLS) 工艺使用, 可用于大多数打印温度 < 100 °C 的打印机。它具有高达 600% 的断裂伸长率、优良的耐化学药品性和耐磨性, 可用于鞋底、骨科模型、软管、管材、密封件和轮等。

杜邦推出两种不同硬度的 3D 打印材料: 邵 D 硬度 40 的 Hytrel® 3D4000FL 和邵 D 硬度 60 的 Hytrel® 3D4100, 具有高柔韧性、高耐热性和耐化学腐蚀性, 同时兼具高强度和持久性。

北京化工大学和山东玲珑轮胎联合开发出 3D 打印聚氨酯轮胎 (规格为 165 70/R12), 是国内首次通过 3D 打印的方式制备出标准规格的聚氨酯轮胎。该轮胎采用 TPU 材料, 通过熔融沉积法 (FDM) 完成 3D 打印, 其内部为正六边形空心结构, 针对免充气轮胎。

2) 体育及运动产品

体育及运动产品是聚氨酯的传统应用领域, 随着人们对舒适度、使用性能和环保要求的提高, 这类产品也一直在进行改进。

欧洲杯官方用球采用科思创 Impranil 系列聚氨酯材料制成, 由阿迪达斯出品, 该款足球具有非凡弹性和卓越的防水性能。

巴斯夫聚氨酯运动地坪提高了运动场地的安全性和耐用性, 同时达到国家安全和质量标准的严格要求。如 Elastan 和 Elastocoat 无需使用溶剂或重金属成分, 对环境可能造成的影响极低, 使用安全且持久耐用。

亨斯迈的创新 TPU 材料中, AVALON65AB 和 Irogra-nA65P4324N 具有良好的表面效果, 高耐磨性、柔韧性出色, 且具有极佳的止滑性, 是理想的鞋底制造材料; AVALON90AHT 和 AVALON95AHT 具有极佳的抗紫外线性能和耐黄变性能, 适用于运动鞋和训练鞋。

邓禄普推出的回力球拍在中心部位使用了巴斯夫发泡 TPU (E-TPU) Infinergy, 轻质高弹, 显著提高了球拍的运动性能和耐用性。

陶氏化学推出高性能环保型 VORAMER 无溶剂跑道胶黏剂, 不含有毒挥发性溶剂, 无刺激性气味, 符合环境要求。该产品还拥有良好的施工性能, 黏接力强, 铺设效率高, 同时耐老化性能优异, 适用于校园体育场馆跑道、休闲步道等。

巴斯夫和上海都佰城共同推出采用 E-TPU 的新型地坪结构, 具有高回弹性能, 提高了安全性, 其不含任何重金属, 无需使用溶剂, 满足了国内市场对符合国家安全和环保标准要求的运动地坪不断增长的需求。

3) 汽车用聚氨酯

2017 年中国汽车年产量超过 2 880 万辆, 随着中国汽车工业的发展, 预计 2021 年中国汽车年产量将达到 3 000 万辆以上。按照 300 kg/台汽车改性塑料保守使用量, 未来 5 年内汽车改性塑料行业年复合增长率超过 26%。聚氨酯是汽车用主要工程塑料之一, 保守使用量将达到 25 kg/辆, 汽车工

业的发展可以促进聚氨酯及其改性技术的进步与发展。

巴斯夫发布采用 TPU 包覆成型的车门把手, 与其他热塑性塑料的黏合性极佳, 且触感柔软, 耐高温和减震性能良好。另一款采用 MDI 制造的 Elastoflex 记忆绵巴士座椅具备更优异的缓冲性能, 其低气味的特性让狭小的车体空间仍可维持良好空气。Elastollan 用于电动汽车充电线缆, 其具有出众的耐磨性、机械强度、灵活性及耐化学性, 可延长电动汽车充电线缆的使用寿命, 确保电动汽车充电稳定安全。

路博润推出的无卤阻燃型 TPU 产品可为新能源汽车客户提供高质量且持久耐用的充电线缆, 具有高机械性能、VW-I 的优异阻燃性和可卷绕的柔软性, 耐用性比 PVC 和 TPE 好且更不易开裂。在同样性能的前提下, TPU 材料的线缆护套厚度可减少 40%, 满足各种充电桩电缆要求。

亨斯迈成功开发了独特的 MDI 体系的座椅系统, 大幅度降低了汽车座椅系统的总挥发。亨斯迈开发的用于改善生产效率和性能的新 TPU 材料, IrogranA78P4766 和 IrogranA89P5012DP 具有出色的物理机械性能、阻燃性极佳、易于加工处理和配色, 适用于各种电动汽车和混合动力汽车的充电电缆; IrogranA92P4637 和 IrogranA85P4394 具有极佳的耐候性和耐热性, 易加工, 应用于汽车防爆制动系统。

汽车零部件供应商 Denso Corp 在其产品中使用生物塑料, 包括蓖麻油基聚氨酯和淀粉制成的聚碳酸酯。该聚氨酯树脂更加便宜, 而且能够承受的温度高达 150 °C, 显著减少熔化或者成型时产生的气体量。

4) 涂料、密封胶、胶黏剂

伴随环保风暴持续加码, 涂料领域以水性化为核心的环保涂装升级成为各企业发展的必由之路。科思创开发了应用于大型交通工具的创新型高性能双组分水性聚氨酯涂料解决方案——易喷涂水性聚氨酯涂料技术。太原机车与华豹涂料合作将科思创的该技术应用于韶山电力机车和和谐机车的维修中, 全天候的特性使喷涂工作更高效, 维修周期和效率不变, 性能得到了极大的提升。科思创新开发一种含 65% 再生碳的生物基聚氨酯分散体 (PUD) Impranil, 该产品碳排放减少, 稍作改变就能使传统的 PUD 发挥高性能。美国宣伟涂料公司 (Sherwin Williams) 推出一款具有独特的耐受发热轮胎沾污性能的水性地坪涂料 Aquadmor WBU, 用于地坪和墙壁表面, 提供了与溶剂型系统相同或更好的耐化学品性、耐热轮胎污染和热轮胎剥离性能。湖北大学研制成功耐热性能大幅提高的硅改性超支化水性聚氨酯。南亚塑料公司的新型无溶剂的水性聚氨酯分散液, 使用丙烯酸酯单体替代丙酮来稀释制备聚氨酯预聚物, 用丙烯酸接枝改性水性聚氨酯, 使其拥有良好的机械强度、耐热性能和耐水性能。

万华化学推出专门用于双肩包涂层处理的水性聚氨酯乳液涂层, 该水性聚氨酯乳液涂层处理后无残留, 无有害成分挥发, 不会对身体有危害, 同时拥有极好的防水性, 应用该乳液涂层还能够确保双肩包长时间使用不劈裂, 并使手感有所提升。

路博润推出用于热熔胶的新型 TPU。不含增塑剂的 Pearl-

bond 300 TPU 系列, 具有低活化温度和对各种基材的优异黏合性能, 可用于技术纺织品、衬布、服装 (接缝带和热转印标签)、传送带、鞋类和其他应用。新的 Pearlbond 360 和 960 TPU 树脂具有耐湿性和耐微生物性能, 在室外应用中表现非常好。

科思创推出了基于纤维的增强聚氨酯, 专为复合材料设计的聚氨酯黏合剂 Desmocomp, 采用脂肪族异氰酸酯, 可应用于户外产品, 具有优异的防紫外线功能, 以及卓越的耐候性和耐化学性能。

5) 风电新能源

与传统材料环氧树脂相比, 新型聚氨酯材料具有更为优异的机械性能, 固化速度快, 加工性能好, 有机物挥发性低, 通过优化叶片设计, 聚氨酯材料能被制作成更轻、更长、发电能力更强的风机叶片, 实现更高的发电效率, 更低的发电成本, 这契合了全球风电行业的发展趋势。使用聚氨酯基体和长碳纤维或玻璃纤维增强材料制造风力涡轮机叶片是聚氨酯材料应用的新领域。

陶氏与 AksaAkrilikKimyaSanayii 的合资企业 Dow Aksa 碳纤维公司采用先进的工艺技术生产用于风机叶片碳纤维梁帽的层压板, 该层压板在较轻的质量下能够拥有所需的强度和刚度。科思创继推出长达 27.5 m、重约 6 t 的功率为 1.5 MW 高性能聚氨酯体系风力涡轮机叶片之后, 又推出长度为 55.2 m 和功率为 2 MW 的聚氨酯风机叶片, 其大梁和腹板采用聚氨酯灌注树脂和玻璃纤维制成。时代新材也研制出 2.2 MW 新型高性能聚氨酯风机叶片, 叶片长 59.5 m, 重约 13.5 t。

6) 其他产品

巴斯夫的 Elastopave 是一种可与砂石混合的聚氨酯黏合剂。采用了 Elastopave 的透气透水路面与混凝土或沥青路面相比, 大大小小的石块形成了众多相互连接的空腔, 提高了道路和公共空间的透水性。Elastopave 已在浙江、福建、云南、重庆和贵州等省市用于道路和公共空间建设。

巴斯夫的医疗产品包括采用 ElastollanTPU 的医用导管和医用充气床垫, 提升了患者的安全性和舒适度。ElastollanTPU 还用于消防软管, 其寿命更长、抗穿刺性和耐磨性更为出色, 巴斯夫与中科新松公司联合开发的工业用协作机器人中也采用了 ElastollanTPU。

Becton, Dickinson and Company 公开了一种用于医疗设备的 TPU, 由芳香族二异氰酸酯、聚合二醇及侧链支化的二醇扩链剂合成。该 TPU 具有优异的刚性和软化性能, 可制成膜、管以及其他形式医疗设备。

科思创还与德国亚琛工业大学和柏林工业大学共同合作, 研发二氧化碳应用于弹性体的低成本规模化环保生产工艺, 将约 25% 的预聚物生产用油用二氧化碳取代, 制得聚碳酸酯型聚氨酯。

美国北卡农业技术州立大学利用废弃的煤灰, 成功开发了轻量聚氨酯复合材料。这种新材料的生产过程不需要额外的热能, 可利用烧煤工厂的任何类型煤灰直接模塑加工, 在消除热能的同时降低了生产成本, 还可改善环境, 是一项清

洁技术,材料中煤灰含量高达 75%。

青岛华仕达研制成功聚氨酯 PERT 保温管材生产线,将内管、PE 发泡保温层和护套层一次性复合成形,并能连续不间断生产,同时也可以铜、铝、钢等各种材料的管材上进行发泡复合。

中科院化学所发明热塑性和热固性可互相转换的脲类聚氨酯材料(POU),该 POU 表现出优异的热自修复和可回收性,修复效率可高达 90%。

聚氨酯脲有望应用于新一代防弹衣及透明面罩、防弹背心、手足护甲和抗爆作战靴上,美国陆军研究实验室和麻省理工学院正在进行该项研究。

2.3 总结

2017 年全球聚氨酯产销量超过 2 000 万 t,中国的产销量超过 1 110 万 t,占全球总量的一半以上,全球几乎所有聚氨酯产业巨头均在中国建有工厂,聚氨酯的应用已经非常普遍,涉及国民生产生活的方方面面,中国名副其实地成为了聚氨酯生产和消费的超级大国。但无毒或低毒、低碳环保的原料、产品以及环保高效的生产工艺仍是研发的重点,高耐热、高动态性能以及高耐溶剂性能的聚氨酯材料依然是开发的难点。在汽车、航空航天、风电等领域应用较多的聚氨酯与玻璃纤维或碳纤维的高性能复合材料,以及早已商业化且仍在持续开发中的医用聚氨酯等新材料,中国技术仍然较为薄弱,依赖进口现象严重。随着近年来我国在原材料的开发、国产化方面取得的突破性进展,以及聚氨酯材料在新应用领域的推广和应用,尤其是聚氨酯 3D 打印材料研发的兴起,将为我国聚氨酯行业的发展注入新的活力和动力。

3 环氧树脂

2017 年 7 月~2018 年 6 月全球环氧树脂市场由于原料双酚 A(BPA)及环氧氯丙烷价格一路走高,价格不断攀升,液体树脂价格达到了 2009 年以来的新高。2017 年第 4 季度,随着原油价格走强,双酚 A 的原料苯酚价格大幅上涨,同时受下游 PC 新增产能的影响,双酚 A 的价格大幅上行,而环氧氯丙烷更是因为主要原料丙烯货源紧张、价格上涨,以及受到环保和甘油等价格的影响,涨价幅度超过 100%。自 2018 年 5 月后随着原油价格回调,利率上升,持续的贸易战和全球经济前景的不景气,全球环氧树脂的需求有所减弱,价格逐渐回落。

3.1 新产品^[27-36]

1) 环氧树脂

瀚森推出其最新的高性能环氧树脂分散体 EPI-REZ Resin 7720-W-50。与 EPIKURE 固化剂 6870-W-53 结合使用时,这种固体环氧树脂分散体的性能可与低于 50 g/L 挥发性有机化合物(VOC)的溶剂型体系相媲美。

该产品具有优异的产品稳定性和更宽的配方范围,因为它具有超低的 VOC 含量。可提供优异的附着力及优异的耐腐蚀性,更快的干燥和更长的适用期,适用于保护混凝土或砖石,以及各种金属基材。建议的应用包括:地板和墙壁的混凝土涂层,金属保护涂层,农业和建筑设备涂料,卡车,公

共汽车或铁路运输涂料和金属汽车零件和配件涂料。

瀚森还展示了一种新型混合环氧树脂/聚硅氧烷树脂 EPOSIL Resin 5550,可在保护涂层中提供卓越的性能。当与氨基硅烷交联时,含有 EPOSIL Resin 5550 的面漆具有出色的耐腐蚀性,更高的使用温度和抗涂鸦性能,同时具有出色的保光性和更低的黄变性。混合环氧树脂/聚硅氧烷涂料具有出色的耐久性,是含有游离异氰酸酯单体的传统脂肪族聚氨酯涂料的高性能替代品。该树脂可用于开发高价值应用的低黄变,不含异氰酸酯的特种涂料面漆,如防涂鸦涂料、干擦涂料、高温涂料(高达 315 ℃)以及用于新建筑的保护涂层,如机场、体育馆、桥梁、管道和海上平台。在新建筑中,基于这种树脂的面漆涂覆在富锌底漆上时,可以省去三层涂料体系中的中涂层,从而降低成本并节省时间。

复合材料制造公司固瑞特推出了一种新的低毒性环氧树脂层压体系 Ampreg 30,可用于海洋,风能和建筑业中的大型复合结构的制造。该产品的着眼点是手糊和真空袋压生产技术的健康和安全。固瑞特 Ampreg 30 是一种可改善采用室温固化和中温后固化工艺生产的层压板的力学和热性能的树脂基体。该层压体系可提供从快到慢的各种固化剂速度。它也有光反射技术(LRT)版本,可选择添加到树脂基质中,在每个工作期后通过紫外线照射检查污染物,减少工人接触化学品的风险,同时不改变层压体系的混合和处理性能或固化树脂的性能。

环氧树脂系列产品的制造商 Sicomin 公司已经获得了美国农业部(USDA)认证的生物产品标签,用于其 SR GreenPoxy 56/SD GP 505V2 产品,该产品生物基质量分数达到 52%。美国农业部认证生物基产品标签显示了产品的生物基含量,说明该产品是来自可再生来源的产品的一部分,例如植物、动物、海洋或林业。另外几种 Sicomin 产品也获得了该标签:SR GreenPoxy 33/SD 4999,SR GreenPoxy 56/SD Surf Clear 和 SR Surf Clear EVO/SD EVO MEDIUM,生物基质量分数分别达到 26%、36%和 30%,这类产品为可再生农业产品增加价值并减少对石油的依赖。

环氧体系供应商 Sicomin 公司新开发了 InfuGreen 810 灌注体系系统,最近获得了 DNV G1 认证。InfuGreen 810 是一种先进的树脂体系,室温下具有极低的黏度,其约 38%的碳含量来自植物来源。它可与各种固化剂一起使用,适用于小型到大型组件,包括厚层压板。该产品配方可用于注射或灌注技术生产零件,并且可以大批量工业生产。这种生物基产品迎合了复合材料行业绿色可持续性的未来发展趋势。

加利福尼亚州硅谷的 Carbon 公司在 NPE 2018 展会上推出了用于 3D 打印的新材料:环氧(EPX) 82。EPX 82 是一种高分辨率、高强度的工程材料,具有长期耐用性,其热变形温度为 115 ℃,冲击强度高,适用于要求强度,韧性和热循环耐久性平衡的应用。例如汽车和工业领域的连接器,支架和外壳。据报道,其力学性能与低玻纤填充的热塑性塑料(例如:20%GF/PBT,15%GF/尼龙)相当,并符合 USCAR-2 流体相容性标准。

2) 固化剂

卡德莱公司推出了一种用于环氧涂料的新型水性乳液型环氧涂料固化剂 NX-8401, 该产品完全不含溶剂, 黏度低, 易于用水还原, 可配制零和极低 VOC 含量的涂料。NX-8401 与各种环氧树脂分散体的优异相容性及其易于分散颜料和填料的能力使得用户在制备高性能水性环氧涂料时具备广泛的自由度。NX-8401 专为需要长效基材保护的防腐涂料应用而设计。基于 NX-8401 的涂层即使在薄的膜厚下也能提供卓越的防腐蚀性能, 并且对各种类型的基材 (例如喷砂和冷轧钢, 镀锌钢, 铝和混凝土) 具有出色的附着力。可以在室温或烘烤固化应用中使用典型的面漆技术 (如丙烯酸树脂和聚氨酯) 快速重涂, 该产品经短暂固化可快速形成良好的防腐性, 生产快速, 节省成本。而且, 快速重涂性不会以可加工性为代价。相反, 基于 NX-8401 的涂料无论使用何种环氧树脂分散体均具有较长的适用期, 降低了现场失效的风险。将环氧水性涂料作为面漆使用时 NX-8401 提高了配方柔韧性并改善了保色性。

3) 改性剂

BYK 公司推出了创新的黏度控制技术 (VCT), 为环氧树脂体系制造商带来了增值潜力。其基础是 Thixbooster 和 Thix-breaker 两种新的工艺添加剂, 该技术适用于配方本身以及涂料的生产、运输和应用。添加剂影响亲水性气相二氧化硅颗粒的性质, 因此有助于降低或调整高黏度双组分黏合剂, 密封和油灰材料以及保护涂层的初始黏度, 而应用黏度保持不受影响。除此之外, 它们还用于风力涡轮机的组件或快速原型设计。BYK-P 2710 (Thixbreaker) 专为环氧树脂和 BYK-P 2720 (Thixbooster) 设计。BYK-P 2720 是一种用于胺固化剂的流变助剂, 与亲水性气相二氧化硅结合, 增强双组分体系的流变性能。由于同步相互作用, 这两种添加剂可以在两种低黏度组分中创造出最佳的应用黏度。VCT 技术将配方的生产时间缩短了大约一半。配方的低黏度也具有物流效益, 液体配方可以用环保的 IBC 容器或油罐车运输, 而不是桶, 减少运输的工作量和成本。

印度研究人员开发了一种防腐蚀涂料, 通过使用羧基封端的改性环氧树脂提高了韧性。环氧树脂尽管对各种基材具有优异的黏合性, 但良好的耐腐蚀性和耐化学性不太适合高性能应用, 因为它们的延展性差。在本研究中, 合成了羧基封端的聚乙二醇己二酸酯 (CTPA) 和羧基封端的聚乙二醇琥珀酸酯 (CTPS) 改性剂, 然后用于改性双酚 A 环氧树脂以提高后者的韧性。

3.2 环氧树脂应用

2017 年下半年~2018 年上半年, 交通、建筑、电子及海上石油和天然气装置是全球环氧树脂应用开发的几个重要领域, 各大公司高性能的汽车胶和电子灌封胶, 胶黏剂, 建筑涂料以及防腐管道内衬涂料等产品不断推陈出新, 耐温、强度、防腐等性能进一步提升。

3.2.1 胶黏剂^[37-59]

1) 汽车

汽车制造正在转向轻量化设计, 除了传统钢板, 还出现了铝、热塑性塑料及碳纤维复合材料等。不同材料的混合使用均需借助粘接剂, 如照明装置, 挡风雨条, 玻璃, 碳、玻璃纤维复合材料, 金属和塑料部件的结构和弹性粘接等。2017 年汽车粘接剂市场规模为 43.3 亿美元, 预计 2022 年将达到 70 亿美元, 产量由 2017 年的 637 t 增加到 2022 年的 908 t。

Delo Industrial Adhesives 公司推出了用于汽车和电子电力产品的新型双组分环氧灌封胶 Delo-DUOPOX CR8031, 对各种塑料如 PA 或 ABS 表现出良好的附着力, 即使是 PE 塑料, 经等离子体预处理后, 压缩剪切强度也可达到 20 MPa。根据 Delo 的说法, 这种新型灌封复合材料具有 5% 的断裂伸长率, 硬而坚韧, 可承受高达 180 °C 的连续温度。即使在最高使用温度下, 或在 85 °C 和 85% 空气湿度下储存 1 000 h 后, 产品的力学性能仍然保持不变。此外, 它还耐油和燃料, 因此适用于发动机舱, 可用于灌封传感器和印刷电路板或用于密封外壳。该产品没有添加任何填料, 不存在填料沉降的风险, 因此灌封复合物不需要搅拌, 不会发生脱气, 从而使体系设计更简单。另外, 这种低黏度产品表现出非常好的流动性。也适用于半自动工艺。该产品可以在 80 °C 下 10 min 内热固化, 室温下固化 16 h 后即可实现其功能强度, 可在室温下储存。

Weicon 公司开发了一种新型双组分环氧胶黏剂 Easy-Mix HT 180, 可连续承受高达 180 °C 的温度, 甚至 230 °C, 最长可达 1 h。这种耐高温性对于完全固化后需要涂覆粉末涂层的部件的粘接非常必要。该胶黏剂具有高黏度和稳定性, 因此也适用于垂直应用。此外, 它具有耐振荡和抗冲击性, 适用期长, 在室温下固化, 固化后可以机械加工。该黏合剂特别适用于复合材料和金属的黏合, 并可在固化时进行点焊, 此外, 它还可用于塑料、陶瓷、玻璃、石材或木材, 并适用于桥接公差较大的场合。由于填料特殊, 可以制成至少 0.20~0.25 mm 恒定、可靠的粘接层。

PX628D 是一种双组分增韧环氧粘接剂, 用于结构粘接, 该粘接剂具有高强度, 可粘接许多基材, 包括铝、铜、黄铜、不锈钢, 甚至某些塑料, 如 ABS。这种无坍落环氧糊状粘接剂具有间隙填充能力, 在不锈钢上的粘接强度为 26 MPa, 操作时间约为 6~8 h, 室温下大约 48 h 内达到最大强度, 使用黑色树脂组分和白色固化剂, 用户可以看到两种组分是否混合均匀, 混合后的 PX628D 为灰色。

2) 电子

Panacol 公司开发了一种新型黑色环氧底部填充剂 Structuralit 8202, 专为芯片堆叠封装时效和球栅阵列 (BGA) 而设计。它是一种单组分黑色环氧树脂, 黏度低, 可以流入最窄的间隙。据 Panacol 介绍, 该产品的特点是热膨胀系数低, 玻璃化转变温度高。这使得 Structuralit 8202 在高温下稳定, 可以用于回流工艺。黏合剂在热影响下快速固化。因此它也可以在回流过程中固化。由于与大多数无铅焊料具有良好的相容性, 即使在与助焊剂残留物接触后, 黏合剂也能完全固

化。材料一旦固化,可提供优异的力学性能,在热循环过程中保护焊点。Structalit 8202 不仅符合 RoHS 标准,还符合电子级标准(低于 900 $\mu\text{g/g Cl}$)。

Master Bond 推出的 EP3HTSDA-I 是一种单组分环氧胶粘剂。这种 100% 固体配方胶黏剂具有理想的黏度和流动性,适用于芯片粘接,不会拖尾,并且可以轻松自动布胶。该产品可在 121 $^{\circ}\text{C}$ 下 20~30 min 固化或 149 $^{\circ}\text{C}$ 下 5~10 min 固化,室温下具有无限的使用寿命。该产品获得了 NASA 低排气认证,尺寸稳定,可承受热循环和冲击。它具有 200~220 N 的模具剪切强度,并具有超过 5.7~6.5 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高热导率。产品含有银填料,体积电阻率 $<0.001\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。在老化时仍保持导电性,并提供优异的防潮性和耐化学性。这种环氧树脂体系可以很好地黏附在金属、陶瓷和硅模上,工作温度为-62~204 $^{\circ}\text{C}$,适用于通信、航空航天、医疗、电子、汽车和国防工业。

Master Bond 的新产品 UV22DC80-10F 是一种单组分纳米二氧化硅填充的紫外线和热能双固化体系。这种触变性化合物在 23 $^{\circ}\text{C}$ 下的黏度为 8.0~12 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,它具有光学透明性,可在阴影区域进行固化。设计在 365 nm 下固化 10~30 s,UV 输出为 10~40 mW/cm^2 ,由于阴影效应而未固化的区域可以在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 30~60 min,该产品专为涉及热敏元件的应用设计,可在-51~177 $^{\circ}\text{C}$ 使用。其固化后具有出色的尺寸稳定性和优异的物理强度。与其他紫外光固产品相比,它具有更低的热膨胀系数(30~35) $\times 10^{-6}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。该产品是 100% 固体,不受氧气抑制,能够固化至约 1.3 mm 的厚度,589 nm 下的折射率 1.52。

Master Bond 公司开发了一种名为 Supreme 62-I 的无溶剂双组分增韧环氧体系。它可在-51~232 $^{\circ}\text{C}$ 使用,具有优异的韧性,拉伸强度 55~62 MPa,拉伸模量 3.1~3.4 GPa,可用于许多需要不同热膨胀系数基材结构黏合的应用,能够抵抗反复的热循环,高温下也能提供对各种酸、碱、燃料和溶剂的耐化学性。它可用作航空航天、电子、光学和专业 OEM 应用的黏合剂/密封剂。100 g 批次混合后具有超过 12 h 的工作寿命。固化时间 60~70 $^{\circ}\text{C}$ 下 4~6 h 或 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 下 20~40 min 或 125 $^{\circ}\text{C}$ 下 10~20 min。该化合物的伸长率为 5%~10%,肖氏 D 硬度为 75~85。固化环氧树脂的体积电阻率超过 $10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

Master Bond 的 EP39MAOHT 是一种室温固化体系,适用于要求严格的黏合、密封、涂层、灌封和封装应用。它具有良好的流动性、导热性、电绝缘性和耐高温性。其韧性降低了热循环时应力开裂的可能性,低放热使其特别适用于中型到大型灌封应用。该产品使用寿命 120~150 min,具有 1.30~1.44 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的导热性,同时保持优异的电绝缘性能,体积电阻率 $>10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$,60 Hz 下的介电常数为 4.8。它提供对水,燃料和液压油以及许多酸和碱的耐化学性,可在-73~204 $^{\circ}\text{C}$ 使用,非常适用于航空航天、电子、电气、光学和专业 OEM 行业。

3) 建筑

巴斯夫公司的建筑化学品部门推出了 MasterEmaco T 5000,一种耐化学腐蚀的修补砂浆和灌浆,该产品基于低气味、无溶剂,100% 固体环氧树脂体系。MasterEmaco T 5000 体系可以混合制成厚修补砂浆,适用修补厚度可达 10 cm。该体系还可以混合制得可流动的灌浆,用于较小设备的基板下。砂浆和灌浆的 7 d 强度分别为 76 和 69 MPa。

Flowshield ESD Conductive 是一种自流平,耐磨的环氧树脂地板面漆。该体系符合 BS 2050、ANSI/ESD S7.1、ANSI/ESD STM 97.1、ASTM F150 导电、IEC 61340-4-1 和 IEC 61340-4-5 对导电和抗静电产品的要求。可用于干燥工艺区域,其涂覆的地板可承受中重型脚,小车和托盘车的运行。典型用途包括电子、航空航天、汽车、印刷和制药厂的实验室、洁净室和设备测试区域。该产品卫生且易于清洁,外观美观、反光,具有无污染和无污垢的能力和高耐化学性。

Laticrete Drytek Moisture Vapor Barrier 是一种单涂层,100% 固体含量,液体施涂的双组分环氧树脂涂料,用于在 DRYTEK 衬垫,装饰性顶面材料和树脂涂料铺设前控制新旧混凝土板的水汽排放率。这种涂料可在 5 d 内涂在新混凝土上。其快速固化能力允许用户在 12 h 内施加地面材料或 DRY-TEK 衬垫。DRYTEK Moisture Vapor Barrier 与 DRYTEK 衬垫以及用于硬木、乙烯基、地毯和瓷砖的非水性黏合剂相容。

4) 医疗用品

Master Bond 推出了一种生物相容的双组分环氧树脂 EP62-1LPSPMed,适用于医疗电子应用,混合黏度为 150~300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。由于其黏度超低,具有优异的润湿性能,可以通过毛细管作用在紧密间隙或设备下方容易地流动,使得其成为底部填充、浸渍和孔隙密封应用的理想选择。固化时可先在室温下过夜,然后在 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 60~90 min。在 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化 3~4 h 将优化其性能。该产品通过了 USP VI 级和 ISO 10993-5 细胞毒性要求,可抵抗环氧乙烷、辐射和化学灭菌的重复循环,还具有优异的韧性,拉伸强度为 76~83 MPa,可承受机械冲击/振动,使用温度-269~204 $^{\circ}\text{C}$ 。

EP3HTND-2Med Black 是一种高强度,快速固化的环氧树脂,用于医疗器械的组装。它完全符合 USP Class VI 规范。这种单组分体系可对各种灭菌方法提供出色的耐受性,例如化学灭菌剂、EtO、辐射,尤其是高压灭菌。作为单组分体系,EP3HTND-2Med Black 不需要任何混合,并且在室温下基本上具有无限的工作寿命。该环氧树脂具有糊剂稠度,并且配制后固化时不流动,在 121~149 $^{\circ}\text{C}$ 加热时几分钟内固化。

3.2.2 涂料^[60-64]

1) 海上石油天然气管道

阿克苏诺贝尔推出了一种新型高强度环氧树脂涂料 Interzone 954GF,含有高含量的片状玻璃鳞片,可增强耐磨性和耐腐蚀性。该产品现已在欧洲上市,主要针对海上石油天然气和风能行业等领域。Interzone 954GF 符合海上腐蚀标准 NOR-SOK M501 Ed. 6 体系 1, 4, 7A 和 7B 要求。与典型的高强度玻璃鳞片环氧树脂涂料不同,Interzone 954GF 采用高纵横比的片状玻璃鳞片,可延长资产使用寿命,降低总体成本。In-

terzone 954GF 符合 NORSOK M501 Ed. 6 和 ISO 12944 修订版的性能要求, 后者涵盖了 Cx 海上环境的性能测试。这两个标准中的性能测试目前都基于 ISO 20340: 2009 中使用的循环腐蚀方法。

继在中东和东南亚推出 Hempaline Defend 环氧树脂衬里后, Hempel 涂料公司也在欧洲专门针对电力以及石油和天然气行业推出了新的 Hempaline 环氧衬里产品, 在具有挑战性和高腐蚀性的环境中保护钢材和混凝土等材质的重要设备免受腐蚀性化学品, 高温和磨蚀性使用条件的影响, 减少了资产离线维修的时间, 最大化生产正常运行时间。通过选择固化剂, 客户可以选定一种单涂层体系, 这种高强度的单涂层体系可使用户的资产只在 24 h 内恢复使用, 而不会降低性能, 该产品为 100% 固体, 不含 VOC 和低气味的溶液。罐底应用时可选择玻璃鳞片增强产品。

Axalta Coating Systems 公司推出了最新的耐高温, 耐腐蚀内管涂料 Nap-Gard 7-0016, 这是一种热固性环氧粉末, 可在高达 150 °C 的温度下提供出色的耐化学性, 目前石油和天然气运营商探索的环境具有更高的温度和硫化氢 (H₂S)、二氧化碳 (CO₂) 和其他气体污染物浓度。这些条件要求使用昂贵的金属铬合金以避免管道腐蚀和失效。Nap-Gard 7-0016 则是一种新一代高温涂料, 是保护管道内径的低成本替代品。该涂料可用于外部和内部石油、天然气和水管道, 具有单层、双层和多层应用选项。Nap-Gard 还提供防腐蚀解决方案, 可用于涂覆阀门、配件和钢筋。

Axalta Coating Systems 公司还推出了 Corlar LV PR 178 系列环氧底漆。该底漆旨在提供极强的附着力和出色的长期耐腐蚀性, 用于炼油厂、海上平台、建筑设备、金属加工和石油和天然气工业机械等领域中适当制备的基材。Corlar LV PR 178 系列是非常坚固耐用的底漆并具有优异的耐候性。该产品具有良好的熔体开放时间, 有助于提高客户的应用效率。Corlar LV PR 178 的挥发性有机化合物 (VOC) 含量低至 100 g/L, 不含 HAPS, 不含 BPA, 是一种环保型底漆。在 Corlar 环氧树脂或 Imron 聚氨酯面漆下使用时, Corlar LV PR 178 具有出色的黏合性能和工业用途的长期保护性。

2) 建筑

Sherwin-Williams Protective&Marine Coatings 公司推出了一种新型三组分有机富锌高固体环氧涂料 Zinc Clad 4100, 重涂时间短至 30 min, 以加快车间的吞吐量, 加快项目进度以及实现现场项目快速周转。Zinc Clad 4100 设计用于经过适当处理的喷砂钢, 提供阴极保护, 可在钢基材因涂层损坏而暴露的情况下降低腐蚀可能性。此外, 如果涂层受损, 则涂层具有自愈性。Zinc Clad 4100 由于其性能特点, 为桥梁, 高速公路和结构钢市场提供了扩展的应用机会。例如, 涂层符合结构连接研究委员会 (RCSC) 定义的滑动系数和抗蠕变性的 B 级要求, 用于美国所有州的滑移关键螺栓连接。它还满足 NEPCOAT 清单 B 对美国东北部公路桥梁钢的性能要求。适用于各种车间或现场应用, 包括桥梁和高速公路、体育场馆和运动场馆、钢铁制造车间、管道、驳船等船舶、钻井平台和

炼油厂。

Tikkurila 公司宣布推出一种新型高性能底漆 Temacoat HS-F。这种耐用的全季环氧涂料具优异的耐腐蚀性能, 快速的复涂时间以及对钢, 锌和铝表面的良好附着力。它可用于重型防护涂料市场中的建筑框架、桥梁、炼油厂、发电厂、输送机和其他结构钢和设备。Temacoat HS-F 底漆的体积固体质量分数为 80%, 因此与常规环氧底漆相比, 涂料的 VOC 含量较低。即使在低温 (低至 -10 °C) 下, 也能提供很短的干燥和重涂时间, 优势明显, 它可以全年使用, 扩大了应用的地理区域。这种高性能底漆可以将多种厚度薄膜应用于一层, 使得复杂结构的涂装过程更加容易。

Planiseal Traffic Coat FS 是一种 100% 固体、双组分环氧薄粘接覆盖层, 设计用作防水防滑的散播覆盖层。它具有低弹性模量, 使其足够柔韧以适应混凝土中的热运动。Planiseal Traffic Coat FS 的快速设置特性可帮助承包商在寒冷的温度下进行快速安装和快速的周转, 从而最大限度地减少交通中断。可用于延长新旧混凝土桥梁和甲板的使用寿命 (这些桥梁和甲板会受到磨损和氯化物侵蚀), Planiseal Traffic Coat FS 为室内和室外水平混凝土表面提供了防水功能, 可防止氯离子侵入、结垢和冻融损坏, 符合 VOC 标准。适用于 Planiseal Traffic Coat FS 的基材包括: 适当制备的混凝土: 至少 21~28 d, 结实, 稳定, 干燥或微湿以及高架混凝土板或甲板。当用作散播覆盖时, 使用两层 Planiseal Traffic Coat FS。第一层涂层施加到基材上时, 选择骨料 (约 48~96 Pa) 散播在上面。在第一道涂层固化后, 除去多余的骨料, 再施加第二层 Planiseal Traffic Coat FS, 然后再次骨料散播。每个涂层的固化时间在 23 °C 下仅为 3 h。

在工业地板市场甚至更多的装饰地板领域, 颜色稳定性和耐黄变性随着时间的推移显得尤为重要。基于环氧树脂的配方可能无法提供高耐老化性 (特别是直接暴露于紫外线的情况下) 并且可能导致表面逐渐变色发黄。Oxipol Srl 公司推出了一种新开发的高耐紫外线环氧专用聚合物涂层, 可保护暴露的表面, 耐紫外线, 防止地板防老化, 满足最高级别的稳定性要求, 该体系组成包括脂环族环氧树脂 Epilox® P22-00, 反应性稀释剂 Epilox® P13-30 和硬化剂 Epilox® M11-67 和 Oximid B-75。

3) 船舶

Hempel 公司为海上石油天然气行业推出了一种高性能、耐化学腐蚀的双组分储油液货舱环氧涂料 Hempadur 15600, 该产品可在高达 90 °C 的温度下提供对包括原油在内的碳氢化合物的耐受性。该涂料符合国际海事组织货油舱保护涂料性能标准, 具有环氧酚醛涂料出色的防腐性和耐温性, 仅涂两层, 就可以达到大多数货油舱规格所需的干膜厚度。该涂料固化后表面坚硬、光滑、易于清洁。此外, 这种涂层具有快速干燥和固化特性, 6 h 后可重新涂覆, 在干坞和维护过程中节省了更多时间和成本。可在低至 -5 °C 下使用, 在冬季工作条件下提供更大的灵活性。

Hempel 公司还推出了新型 Hempadur Ultra-Strength Fibre

47510 货舱涂料, 与巴拿马型散货船的货舱标准环氧涂层相比, 可降低高达 40% 的货舱维护成本。这种新一代货舱涂层专门设计用于承受散货船的货舱, 舱口盖和舱口围板所经历的恶劣条件。该产品提供了卓越的防腐蚀保护, 给业主和运营商提供了长期维修间隔, 以及造船厂和施工人员的应用简便性。该产品为自吸式, 双组分, 高固体纯环氧涂料, 可在低至 -5 °C 的表面温度下使用。其快速固化性使其可快速恢复使用, 从涂布到装载第一批硬货 (25 °C 下固化) 只需 3 d。该重型涂层采用 Hempel 的专利纤维技术, 具有出色的耐磨性、抗冲击性、抗裂性和抗化学侵蚀性, 并具有易于清洁的光滑表面。

4) 飞机

ASA 兰利研究中心开发了含氟化烷基醚的环氧树脂, 用作防虫涂料。这种坚固耐用的涂层的开发旨在提高飞机效率, 但也可用于需要减少昆虫残留物附着的各种应用, 例如汽车和风能工业。共聚环氧涂料负载有氟化脂族化学物质和纳米至微米级粒子填料。疏水和非润湿涂层可防止昆虫残留物的积累 (可导致自然层流扰动和空气动力学效率低下)。涂层以两种方式实现疏水性。首先, 氟化脂族化学物质是疏水性表面改性添加剂, 其优先迁移到暴露于空气的聚合物表面。其次, 颗粒填料的掺入产生微纹理表面, 其表现出优异的耐湿性。结合起来, 这两个因素增加了疏水性, 且易于形成超疏水表面。

5) 其他

在一项新研究中, 通过将质量分数 10% 的合成微胶囊掺入环氧-多胺涂层基质中来开发亚麻籽油封装的自愈合涂层。亚麻籽油封装的聚脲-甲醛 (PUF) 微胶囊的核心质量分数约 80%, 直径约 80 μm。通过电化学阻抗谱研究了嵌入式微胶囊对自愈合涂层抗腐蚀性能的影响。完整的自修复涂层与完整的纯环氧涂层一样表现出优异的防腐性能, 尽管在环氧基质中加入微胶囊导致了更高的吸水率。划痕自愈合涂层对微裂纹具有良好的愈合能力和缓蚀作用, 但仍不能恢复与完整涂层一样好的阻隔性能。分析划痕自修复涂层的失效, 可能的原因是在亚麻籽油膜和环氧基质和/或 PUF 微胶囊壳之间的界面处形成导电通路。

在一份新报告中, 通过测量水渗透和电化学阻抗谱以及扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱的表征研究了模拟土壤溶液中直流 (DC) 干扰对熔结环氧 (FBE) 管道涂层的性能影响。结果表明, DC 干扰的存在增加了水渗透到涂层中, 并降低涂层的耐腐蚀性。另外, DC 改变了涂层材料的分子结构。通常, 由于两个区域中 DC 感应电场的相反方向, 位于阴极区域的 FBE 涂层比阳极区域的劣化更严重, 这会影响水分子和化学离子的扩散和积累。

3.2.3 复合材料^[65-68]

1) 汽车

生产石墨烯材料的 Applied Graphene Materials (AGM) 公司与塑料复合材料制造商合作开发了超级跑车后挡板。该公司与 Magna Exteriors 公司和预浸料专业 SHD 复合材料公司合

作, 使用 AGM 石墨烯改性环氧预浸料开发 W Motors Fenyr Super Sport 的后挡板。SHD 于 2017 年 3 月推出一系列 AGM 石墨烯改性的预浸材料, 随后开发了 MTC9810 环氧预浸料体系。预浸料提高了扭转刚度, 层间剪切强度和层压板断裂韧性, 改善了材料的表面光洁度, 使用中的疲劳寿命以及湿、热条件下性能。

亚琛工业大学的亚琛一体化轻量化生产中心 (AZL) 表示, 他们在大型系列生产中首次实现了热固性和热塑性纤维增强塑料的无黏合剂黏合, 周期时间不到 3 min。粘接物为源于目前 BMW i3 的演示器, 其采用碳纤维增强环氧树脂外壳元件和玻璃纤维增强 PA6 罗纹结构。该工艺是与 BMW AG, KraussMaffei 合作的 OPTO-Light 研究项目的一部分。

2) 船舶

瀚森公司采用其环氧树脂体系和真空灌注技术制成了全世界首个采用全碳外壳的双体船顶。船舶制造商 DD-Compound 公司表示他们需要一种既能满足容器力学要求又能放热使用的树脂体系, 因为该工艺的关键是温度敏感。对于船舶复合材料市场而言, 这一过程具有革命性, 因为双体船的船体和甲板, 含有两种新的极轻型核心材料 (3D Core 和 DD-Compound Beams), 均要一次性注入。据报道, 这两家公司开发了一种新方法, 可以实现从经典手工层压到真空灌注的过渡。在构造全碳双体船的船体和甲板期间, 使用由 EPIKOTE MGS 树脂 RIMR 426 和 EPIKURE MGS 固化剂 RIMH 037 组成的瀚森树脂体系进行灌注。另一体系用于粘接。使用瀚森的 MTI 真空灌注, 可以确保所有纤维和芯材料在各层中完好浸渍。DD-Compound 公司称, 新的核心材料和瀚森树脂体系与灌注工艺相结合, 可使 DD-Compound 成品具有更高的强度, 质量减轻高达 30%。

3) 建筑

V2 T-Biscuits 是新推出的一种碳/玻璃纤维增强环氧复合层压板, 旨在修补预制混凝土 T 梁的法兰-法兰剪切连接器损坏。组成中的树脂基质是专用的环氧树脂, 可提供强度和耐化学性, 特别是对盐和汽油。采用的三轴碳纤维织物提供高强度, 而专用的纹理玻璃织物黏合在外表面上, 以提供额外的韧性和粗糙的黏合表面。该产品使用专用的航空航天复合材料制造技术, 将织物和树脂组合在一起制成复合层压板。

3.3 结语

2017 年下半年~2018 年上半年, 全球环氧树脂市场原料与成品价格不断上涨, 又创多年来新高, 市场利润趋好, 但受全球整体经济形势所限, 良好势头不易维系。新型高性能层压、灌封环氧体系以及高生物物质含量、水性等绿色环保环氧体系的开发成为厂商青睐的热点, 而环氧树脂应用技术配合了汽车的轻质高强, 电子产品的小型高功能以及建筑等设施的环保耐久要求, 不断精进前行。

参 考 文 献

- [1] 門馬宏晃. アジアを中心とした旺盛な需要, フェノール [J]. 化学经济, 2018 (3): 70-74.
- [2] <http://chem.chem99.com/news/29988251.html>.

- [3] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/phenolic-resins-market>.
- [4] 大西治. フェノール樹脂 [J]. プラスチックス, 2018 (1): 65-71.
- [5] BISWAS M, PAL A, DEY M. Influence of a biobased reagent on properties of industrial resin for printing ink application vis-a-vis comparison with standard commercial resin [J]. Polym Renew Resour, 2018, 9 (2): 59-74.
- [6] SHAHERYAR A, KHAN S, QAISER H. Mechanical and thermal properties of hybrid carbon fibre-phenolic matrix composites containing graphene nanoplatelets and graphite powder [J]. Plast, Rubber Compos-Macromol Eng, 2017, 46 (10): 431-441.
- [7] KUMAR R, KAR K K, DASGUPTA K. Static and dynamic mechanical analysis of graphite flake filled phenolic-carbon fabric composites and their correlation with interfacial interaction parameters [J]. Polym Eng Sci, 2018, 58 (11): 1987-1998.
- [8] KUMARESAN L, PICHUMANI P, ELLAPPAN S. Exploring Ag-doped mullite as high dielectric and antimicrobial reinforcement with polybenzoxazine matrix [J]. Polym Plast Technol Eng, 2018, 57 (5): 394-403.
- [9] KUMARESAN L, PICHUMANI P, ELLAPPAN S. Ceria doped mullite reinforced polybenzoxazine nanocomposites with improved UV-shielding and thermo-mechanical properties [J]. Polym Compos, 2018, 39 (6): 2073-2080.
- [10] ÖZALTIN T F, SATAK S, KISKAN B, et al. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines [J]. Eur Polym J, 2018, 105: 61-67.
- [11] ARITA K, SHIMONO T, OOTSU M. Synthesis of novel benzoxazines having propargyl groups and verification of thermal decomposition of cured products [J]. ネットワークポリマー, 2018, 39 (5): 200-211.
- [12] MATSUMOTO A. Structural control for toughening phenolic resin [J]. ネットワークポリマー, 2018, 39 (2): 73-83.
- [13] SHUDO Y, IZUMI A, HAGITA K. Structure-mechanical property relationships in crosslinked phenolic resin investigated by molecular dynamics simulation [J]. ネットワークポリマー, 2018, 39 (4): 163-171.
- [14] NIYOMSIN S, CHIRACHANCHAI S. Poly (acrylic acid) with benzoxazine-based supramolecular crosslinker for responsive and reversible functional hydrogel [J]. Eur Polym J, 2018, 105: 451-458.
- [15] KLAPISZEWSKI L, JAMROZIK A, STRZEMIECKA B. Activation of magnesium lignosulfonate and kraft lignin: Influence on the properties of phenolic resin-based composites for potential applications in abrasive materials [J]. Int J Mol Sci, 2017, 18 (6): 1-19.
- [16] 吕国会. 中国聚氨酯工业现状及展望 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16 (4): 1-5.
- [17] 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14 (5): 94-99.
- [18] 聚氨酯及其弹性体, 2017, 276 (6): 69-77.
- [19] 塑料工业, 2017, 45 (12): 147.
- [20] 聚氨酯及其弹性体, 2018, 280 (4): 74-80.
- [21] 聚氨酯及其弹性体, 2018, 281 (5): 74-80.
- [22] Sadara 异氰酸酯和聚醚多元醇工厂将于下季度投产 [EB/OL]. <http://info.21cp.com/industry/News/201704/1267193.htm>.
- [23] 科思创公司进军 3D 打印领域 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016 (5): 95.
- [24] 高品质聚氨酯——打造足球 * 飞行弧线 [EB/OL]. <http://info.plas.hc360.com/2016/06/020953565085.shtml>.
- [25] 聚氨酯及其弹性体, 2018, 279 (3): 75-80.
- [26] 巴斯夫 Elastopave® 聚氨酯黏合剂助力 G20 峰会 [EB/OL]. <http://info.plas.hc360.com/2016/05/200910563449.shtml>.
- [27] Polym Paint Colour J, 2018, 208 (4641): 38.
- [28] Pitture e Vernici, 2018, 94 (4): 45.
- [29] Reinf Plast, 2018, 62 (3): 123.
- [30] Reinf Plast, 2018, 62 (3): 119.
- [31] Reinf Plast, 2017, 61 (3): 140.
- [32] Plast Technol, 2018, 64 (8): 52.
- [33] Polym Paint Colour J, 2018, 208 (4639): 24.
- [34] Pitture e Vernici, 2018, 94 (3): 55.
- [35] Polym Paint Colour J, 2018, 208 (4641): 48.
- [36] Paintindia, 2018, 68 (5): 104.
- [37] 汽车黏合剂市场到 2022 年规模预计达到 70 亿美元 [EB/OL]. <http://news.chemnet.com/detail-2621085.html>. 2018-01-18
- [38] Adhes Adhes Sealants, 2018, 15 (2): 30.
- [39] Adhes Adhes Sealants, 2017, 14 (3): 38.
- [40] Adhes Sealants Ind, 2018, 25 (1): 26.
- [41] Adhes Adhes Sealants, 2018, 15 (2): 29.
- [42] Epoxy based, dual curing adhesive offering thixotropic dispensing profile [EB/OL]. <https://www.masterbond.com/newsrelease/uv22dc80-10f>. 2018-01-08.
- [43] Toughened two part epoxy withstands repeated thermal cycling [EB/OL]. <https://www.masterbond.com/newsrelease/supreme-62-1>. 2018-06-04.
- [44] Thermally conductive, electrically insulative epoxy delivers low exotherm for large castings and potting applications [EB/OL]. <https://www.masterbond.com/newsrelease/ep39maoht>. 2017-07-17.

(下转第 84 页)

些问题, 不仅影响节能效果, 甚至有可能对注塑机带来危害, 应当加强防范。例如: 1) 加装节能装置时, 应考虑电机的功率和转速, 考虑电机轴承的磨损承受力; 并确保电机较好的散热效果, 以免影响电机的使用寿命。2) 结合注塑机的实际生产工艺过程进行有针对性的设计, 小型注塑机的工艺过程可能相对简单, 但是精度可能要求高, 此时应当更严格把握节能装置的精确度, 避免对注塑产品的质量造成影响。3) 此外, 对于使用变频器进行节能改进的注塑机, 往往会出现电磁干扰的危害, 这时可以采用更换变频器中磁环材料、增加隔离变压器、接地、增加滤波器等手段降低电磁干扰, 在节能的同时尽可能延长注塑机的使用寿命^[9-11]。

5 结论

注塑机是塑料加工行业常用的机械设备, 传统的注塑机由于设计技术含量低, 只注重产品而忽略能耗, 导致了使用过程中产生的能量消耗也往往较大, 其中驱动控制系统和加热系统又是注塑机中能耗最大的两个部分, 采用节能技术进行改进, 可极大地降低注塑机的能耗。对于驱动控制系统, 改进传统的液压驱动模式, 使用变频器、伺服液压驱动、电液混合驱动等方式, 都可获得较好的节能效果; 对于加热系统, 传统的电阻式发热圈能耗大且加热均匀性差, 也逐渐被电磁感应技术、红外或远红外加热技术等取代, 耗电量低且加热效果好。此外, 对原有的注塑机系统进行改进时, 还需考虑实际情况, 注意改进过程中出现的问题, 既要保证注塑机的节能性又保证其使

用性。

参 考 文 献

- [1] 杜旭, 姜重然, 张明强, 等. 注塑机伺服电动控制系统的设计 [J]. 佳木斯大学学报 (自然科学版), 2012, 30 (2): 229-231.
- [2] 冯刚, 张朝阁, 江平. 注塑机驱动系统节能的研究现状及前景 [J]. 工程塑料应用, 2014 (3): 127-130.
- [3] 朱李平. 注塑机的节能控制与改造 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 12-25.
- [4] 林克伟, 徐开杰, 周才根. 注塑机液压系统节能技术的现状分析 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39 (8): 84-87.
- [5] 杜衡. 电液混合注塑机工艺过程控制及其参数优化研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2015: 5-56.
- [6] 陈凯. 基于水冷式电磁感应加热的注塑机温度控制系统研制 [D]. 西安: 西安工业大学, 2017: 5-14.
- [7] 温志英, 马菁菁, 张颖, 等. 电磁感应技术在注塑机节能改造中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40 (9): 57-60.
- [8] 毕宏伟, 陈明华. 节能减排在注塑机上的应用 [J]. 塑料, 2013, 42 (4): 49-51.
- [9] 李定川. SV300iS5-4 变频调速器在注塑机节能改造中的应用 [J]. 变频器世界, 2016 (8): 105-109.
- [10] 马瑞林. 变频控制在注塑机控制器中的应用 [J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43 (22): 61-63.
- [11] 温志英, 张锋杰, 鹿文军, 等. 注塑机电磁兼容测试的分析与研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36 (5): 64-67.

(本文于 2019-02-26 收到)

(上接第 13 页)

- [45] Electrically conductive die attach adhesive has very high thermal conductivity [EB/OL]. <https://www.masterbond.com/newsrelease/ep3htsda-1>. 2017-10-30.
- [46] Concr Int, 2017, 39 (11): 52.
- [47] Concr Int, 2017, 39 (5): 60.
- [48] Concr Int, 2017, 39 (5): 62.
- [49] Ultra low viscosity biocompatible epoxy for medical electronic applications [EB/OL]. <https://www.masterbond.com/newsrelease/ep62-1lpspmcd>. 2018-04-02.
- [50] Rubber World, 2017, 256 (3): 48.
- [51] PCE Int, 2018, 10 (1): 48.
- [52] Scand Oil Gas Mag, 2017, 45 (11/12): 61.
- [53] Coat World, 2017, 22 (9): 42.
- [54] Coat World, 2018, 23 (1): 20.

- [55] Coat World, 2018, 23 (2): 20.
- [56] Corros Manage, 2018 (144): 22.
- [57] Roads bridges, 2017, 55 (6): 64.
- [58] Pitture e Vernici, 2018, 94 (3): 71.
- [59] Corros Manage, 2018 (142): 24.
- [60] Paintindia, 2018, 68 (3): 177-178.
- [61] Corros Manage, 2018 (141): 13. 475102018 (1/2): 13.
- [62] NASA Tech Briefs, 2018, 42 (1): 34.
- [63] Paintindia, 2018, 68 (5): 106.
- [64] Corros Manage, 2018 (144): 13.
- [65] Reinf Plast, 2018, 62 (3): 107.
- [66] Reinf Plast, 2018, 62 (3): 124.
- [67] Reinf Plast, 2018, 62 (1): 26.
- [68] Concr Int, 2017, 39 (11): 53.