

工程塑料的发展方向

陈永东 杨桂生*

(上海杰事杰新材料股份有限公司, 上海, 201109)

提要 从聚合工艺、合金共混、填充、增强复合的制备技术等方面简要论述了今后工程塑料,特别是改性复合型工程塑料的主要发展方向。

关键词 工程塑料, 合金, 共混, 茂金属催化剂, 纳米材料

工程塑料是指一类可以作为结构材料,在较宽的温度范围内承受机械应力,在较为苛刻的化学物理环境中使用的高性能的高分子材料。工程塑料的发展水平已成为衡量一个国家工业发达水平的重要指标之一。工程塑料的定义范围随着树脂工业的发展而改变,一般可分为复合型工程塑料和结构型工程塑料两大类。结构型工程塑料包括聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、改性聚苯醚(mPPO)和聚酯(PBT与PET)等通用工程塑料及聚酰亚胺(PI)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PSF)和液晶聚合物(LCP)等特种工程塑料。复合型热塑性工程塑料(Engineering Thermoplastic by the Composite Method, CETP)是指采用ABC(Alloying、Blending、Compounding)等技术,通过简便的加工工艺,对通用塑料进行改性,使之实现工程化和高性能化^[1]。工程塑料一般具有较高的模量和强度,能代替金属、木材和水泥作工程结构件,广泛用于电子电气、交通运输和机械仪表等领域部门。下面从聚合工艺、合金及共混复合的制备技术等方面简要论述今后工程塑料的发展。

1 新工艺、新催化剂的出现不断在工程塑料的家族中增加新的成员

近十年来,聚合工艺上最鼓舞人心的成果是在茂金属催化剂及其工艺方面取得的重要进展^[2~4]。

茂金属催化剂是由Kaminsky在1976年发现后发展起来的一类新一代烯烃聚合催化剂。由于茂金属催化剂与传统的齐格勒-纳塔催化剂相比,在催化剂活性、单体选择、聚合物立构规整的控制方面具有独特的优势,因此,由这种新型催化剂聚合工艺得到的高分子材料具有许多独特的性能,许多传统意义上的通用树脂由于采用茂金属催化剂反应而成后,由于分子立体结构和聚集态结构的改变,在耐温、耐化学品和刚性等方面得到了显著的改善,从而在某些工程应用领域成为五大传统工程塑料理想的取代品。

例如传统的PS树脂是由自由基或阴离子引发聚合,这样得到的是无规聚合物(atactic polystyrene, aPS)。由于缺乏分子结构的规整性,普通PS树脂的热变形温度较低,耐热性差和不耐烃、酯、酮等化学物品的侵蚀,只能作为通用塑料使用;而由茂金属催化体系合成的PS材料具有间规结构(syndiotactic PS),苯环在主链两侧交互排列,结构规整,具有一定的结晶性,因此sPS具有很高的熔点($\sim 270^{\circ}\text{C}$),优良的耐热性、耐化学品性,是工程塑料理想的取代品^[7]。例如在包装行业,由sPS制成的薄膜具有很高的拉伸模量,可与PET薄膜媲美;在电子电气行业,sPS能取代PBT和高性能PA等材料制造电器接插件;此外,在汽车工艺和其它领域,如高强度特种纤维的制造等,sPS也具有巨大的潜在市场。

另外,由茂金属催化剂得到的聚环己烯(polycyclohexene, PCHE)类共聚物与聚碳酸酯PC相比同样具有优良的耐热性和极佳的透光率,然而吸水性却大大的低于PC,将来无疑是PC在CD及其它光学信息存贮系统及光学透镜、医疗仪器等方面最强有力的竞争者^[8]。

我国科学家用生物发酵技术制得长碳链二元羧酸,由此制备合成尼龙1212,开辟了工程塑料单体来源的新途径。

* 通讯联系人。

2 复合型工程塑料的发展具有迅猛的势头^[9~12]

开发新型结构型工程塑料具有研发投入大、周期长、产业化前景不可预见等原因,70年代以来对现有树脂改性成为国际上发展工程塑料的主要方法,这种方法制得的工程塑料称之为复合型工程塑料(见表1)^[1]。

表1 结构型和复合型工程塑料的比较

项目	结构型工程塑料	复合型工程塑料
组成	单一	多元
开发及产业化周期	10年~15年	几个月~2年
灵活性	小	大
投入产出比	1:1	1:3~10
性能价格比	低	高
典型实例	PA	玻纤增强PP

通用塑料如PE、PP、PS等热塑性塑料由于具有原料易得、价格低廉,容易加工等优点,促使人们努力寻求通过填充、增强和交联发泡等方法提高它们的力学性能和耐热性,以满足工程应用领域的要求,取代结构工程塑料。

例如,长、短玻璃纤维增强的工程级PP正与尼龙、聚酯和聚甲醛在泵壳、汽车定时皮带外壳和空气滤清器外壳的应用方面相竞争。在日本的汽车上已成为占主导地位的塑料,在欧美也明显地取得了一席之地。正在开发中的工程级PP具有更高的结晶度,能够更好的平衡强度和耐热性,而且成本低、质轻、耐热性高且可回收,正在取代工程塑料生产整个仪表板结构件。

工程级的PS塑料具有超高冲击强度,其缺口冲击强度值接近ABS,并且保持着强韧性和外观质量,在要求冲击强度,光滑表面和强韧性的应用方面有望取代工程塑料,尤其是ABS。工程级PS的主要市场是计算机及其外围设备,例如美国的Xerox公司就将由mPPO制的激光打印机外壳改为用结构发泡的PS制造。此外玻纤增强的PS也是一个可能增长的领域,有可能用于工业泵和阀门器具等。

加拿大的Du Pont公司采用反应混料工艺,并在HDPE母料中添加一种填充剂,生产出一种Zermid树脂。其特点是在低温时其构件在应力下不会有分层现象。这种Zermid混合料正取代聚甲醛(POM)用于制造一种食品加工机的传送斗,因为在灭菌工艺中POM会产生有害物质。

上海杰事杰新材料股份有限公司,于1993年向国家经贸委申报了万吨级复合型热塑性工程塑料的高科技产业化项目,以市场为导向,从器件、构件的结构、功能、使用环境和期望寿命出发,利用高分子科学、材料力学、流变学、材料显微学等原理对材料进行分子设计和微观形态学设计,通过共混、合金化和复合材料化,实现通用树脂的高性能化,达到材料替代的目的,首次提出了CETP的概念;不仅如此,还发现并提出了在中国的气候环境下,复合型工程塑料的实际使用寿命与实验室人工老化试验结果之间的关联性。几年来已取得了令人瞩目的成绩,成功的开发出AS合金增强材料,PC/ABS合金,PP/EPDM/Talc三元共聚物,PBTP合金及其增强材料,PA合金及其增强材料等新品种,设计开发出汽车专用工程塑料与合金,抗静电超韧注塑箱包专用料,光纤松套管PBT-924工程塑料,空调器贯流风叶专用料等,这些产品均达到国际先进水平,广泛的应用于汽车、家电、光纤通讯等领域,且形成了万吨级销售规模,为工程塑料的国产化、产业化进行了有益的探索和尝试。

3 高分子合金技术及理论研究的发展^[13~21]

复合型热塑性工程塑料是工程塑料发展的主要方向,但由于发展迅速,产品开发一直走在理论研究的前面。目前,对大多数合金化和复合化的机理缺乏全面系统的认识,尤其对诸如反应增容、反应器合金等复杂的过程尚没有基本的理论。因此,关于高分子合金技术、机理和工艺过程的准确描述将是工程塑料发展过程中十分重要的研究课题。

3.1 IPN 技术

自60年代初Millar首次提出互穿网络聚合物(Interpenetrating polymers network, IPN)的概念以来,IPN技术一直是高分子材料改性的热点问题。IPN是指两种或两种以上高分子链相互贯穿,相互缠结的混合体系,通常具有

两个或多个交联网络形成相互分离结构。这种交联即可以是化学交联,也可以是物理交联。其中至少有一种聚合物是在另一种聚合物存在下合成或交联的。按网络结构的类型不同,IPN 可分为互穿网络结构(I 型)、半互穿网络结构(II 型)和表观互穿网络结构(III 型)三类。I 型是典型的化学交联结构,III 型是典型的物理交联结构,II 型则介于两者之间。

物理交联的 III 型 IPN 在常温下高分子链形成物理网络,有很好的力学性能。而在一定温度下物理网络解离变成粘流态,可用普通的注塑、挤出模压等工艺加工,因此是一种极有发展前途的高分子合金材料。

目前,最常用的是 I 型 IPN。但近年来迅速发展的高功能、高性能聚合物有很多属于 II 型或 III 型 IPN。因此可以预见 II 型和 III 型 IPN 将会有较快的发展。

3.2 原位复合技术

原位复合技术又称分子复合技术。它是 70 年代末由美国空军材料实验室的 G·Husman 首先提出的。该技术以热致性液晶高分子为增强剂,通过适当方法分散于无规线团结构的柔性高分子材料中,就地形成微纤结构,达到增强基体力学性能的目的。由于所形成的微纤直径小、比表面积大,能与基体有效接触,所以材料的性能不受界面性能影响,是一种在分子级水平上复合而获得高强度材料的方法。原位复合材料可用机械混合、熔融混合、溶液混合等多种方法制得,可用注塑、挤出等方法成型加工,易于工业化,其发展前景十分可观。

目前,用高分子液晶聚对苯酰胺和聚对苯二甲酰与 PA6、PA66 共混;PET/PHB 液晶共聚酯与涤纶树脂共混,都已获得成功。对原位复合材料的相容性和相分离行为、流变行为、结晶行为、结构形态、微纤形成机理等理论问题的研究,也已取得很大成果。今后迫切需要研究的是如何将高分子液晶与通用高分子材料共混,以降低成本,扩大应用面。

3.3 反应性增容

高分子合金分为相容与不相容两类。前者的形态结构以单相存在,宏观上只有一个 T_g ,其性能介于两组分之间,符合加和性原理,因此通常可根据体系中各组分的质量分数来预测其性能。而后者微观上是相分离的,其性能不仅依赖于体系中各组分的比例,更取决于两相的形态结构和相间的界面状况。反应性增容法就是为解决这一问题而设计的。反应性增容通常是在挤出机中进行的。按其反应形式分为三类:(1)利用带官能团的组分在熔融共混时就地形成接枝共聚物或嵌段共聚物;(2)加入至少能与其中一种共混组分起反应的聚合物,通过共价键或离子键起增容作用;(3)加入低分子组分起催化作用,使共混物的形成与交联反应同时进行。目前采用最多的是第一种类型,所涉及的官能团组分主要有酸酐、羧酸、胺、羟基化合物、环氧化合物、离子基团等。实践证明,反应性增容技术是改善界面状况和两相间粘合力的有效途径之一,而且简便易行,是高分子合金技术的发展方向之一。

3.4 纳米材料及其在聚合物改性中的应用

纳米材料是指平均粒径在 100nm 以下的材料。其中平均粒径为 20nm~100nm 的称为超细粉。纳米材料具有相当大的相界面面积,它具有许多宏观物体所不具备的新异的物理、化学特性,既是一种多组分物质的分散体系,又是一种新型的材料。纳米材料的研究是从金属粉末、陶瓷等领域开始的,现已在微电子、冶金、化工、电子、国防、核技术、航天、医学和生物工程等领域得到了广泛的应用。近年来将纳米材料分散于聚合物中以提高高分子材料的研究也日益活跃,并取得了许多成果。

纳米材料加入高聚物中,可使高聚物材料的性能得到很大的提高,在高聚物中加入纳米材料是制备高性能、高功能复合材料的重要手段之一。纳米材料具有许多新奇的特性,它在塑料中的作用不仅仅是补强作用,而且还能赋予基体材料其他新的功能。如:由于其粒子尺寸较小,透光率好,将其加入塑料中可以使塑料变的很致密,特别是半透明的塑料薄膜,添加纳米材料后不但薄膜的透明度得到提高,韧性、强度也有改善,且防水性能大大增强。另外,纳米材料还可用来制造抗紫外辐射透明涂料、功能纤维添加剂、粘接剂和密封胶以及油漆防老化添加剂等。

4 结语

随着电子电气、通讯、汽车等行业的迅速发展,热塑性工程塑料的开发与生产将越来越受到人们的关注,特别是通用塑料改性后而使物理力学性能的提高,使其能够作为复合型工程塑料而应用于各个工业领域。填充、增强

共混等改性技术使“合金”和“复合材料”的概念深入人心。通用工程塑料功能化,特种工程塑料实用化,通用塑料工程化的趋势没有改变。

工程塑料工业的迅猛发展始于 50 年代末,我国自那时起就开始致力民族工程塑料产业的发展,从聚酰胺开始,进行了艰苦的努力,尼龙 1010 是我国科技工作者对世界塑料工业的奉献。但我们应看到,我国塑料与钢铁的体积比只有世界平均水平的 1/3,每人年均塑料消耗量仅为世界平均水平的 1/5,工程塑料在塑料工业中的比例只有世界平均水平的 1/10。我国结构型工程塑料的研究工作仅落后于国际同行 3~5 年,但工业化水平落后至少 20 年。目前,传统的结构型工程塑料—五大通用工程塑料,没有一种产量达到万吨级水平。工程塑料的应用水平已成为国民经济很多部门的瓶颈制约。

复合型工程塑料具有开发及产业化周期短、投入产出比大、性能价格比高、灵活性强等优点,不仅是国际工程塑料的发展方向,而且尤其适合中国国情。我们完全可以抓住机遇,迎头赶上。

5 参考文献

- 1 杨桂生 · 工程塑料应用, 1995, 23(3) : 1
- 2 Kaminsky W, Sinn H · Adv Organomet Chem, 1980, 18: 99
- 3 Kaminsky W, Sinn H, et al · Macromol Chem, Rapid Commun, 1983, 4: 417
- 4 陈伟 · 合成树脂及塑料, 1996, 13(4) : 1
- 5 Mikell K · Plastics Technology, 1995, 41(2) : 44
- 6 Mikell K · Plastics Technology, 1996, 42(9) : 46
- 7 山本田一 · 化学工业时报(日), 1996, (1) : 19
- 8 Modern Plastics, 1998, (11) : 28
- 9 Reents W D · Plastics World, 1995, 53(11) : 92
- 10 Grande J A, Modern Plastics, 1998, (11) : 147
- 11 中国塑料信息, 1999, (4) : 28
- 12 Modern Plastics, 1998, (4) : 57
- 13 Plastics Eng, 1999, (4) : 46
- 14 Modern Plastics, 1999, (4) : 118
- 15 张福强 · 塑料科技, 1994(6) : 16
- 16 宋国君, 舒文艺 · 材料导报, 1996, 4: 56
- 17 Plastics Eng, 1998, (5) : 39
- 18 徐伟平, 黄锐 · 中国塑料, 1997, 11(5) : 15
- 19 高超 · 现代塑料加工应用, 1998, 10(6) : 48
- 20 高歌, 孙洪海, 于晓强 · 塑料工业, 1999, 27(1) : 1
- 21 李海鹏, 李卓美 · 塑料工业, 1999, 27(1) : 9

Developing Trend of Engineering Thermoplastics

Chen Yongdong, Yang Guisheng

(Shanghai Genius Advanced Material Co., Ltd., Shanghai, 201109)

Summary The development, application and trend of engineering thermoplastics, especially compounding engineering thermoplastics, were reviewed.

Key words Engineering thermoplastics, Alloying, Blending, Metallocene catalyst, Nanometer material