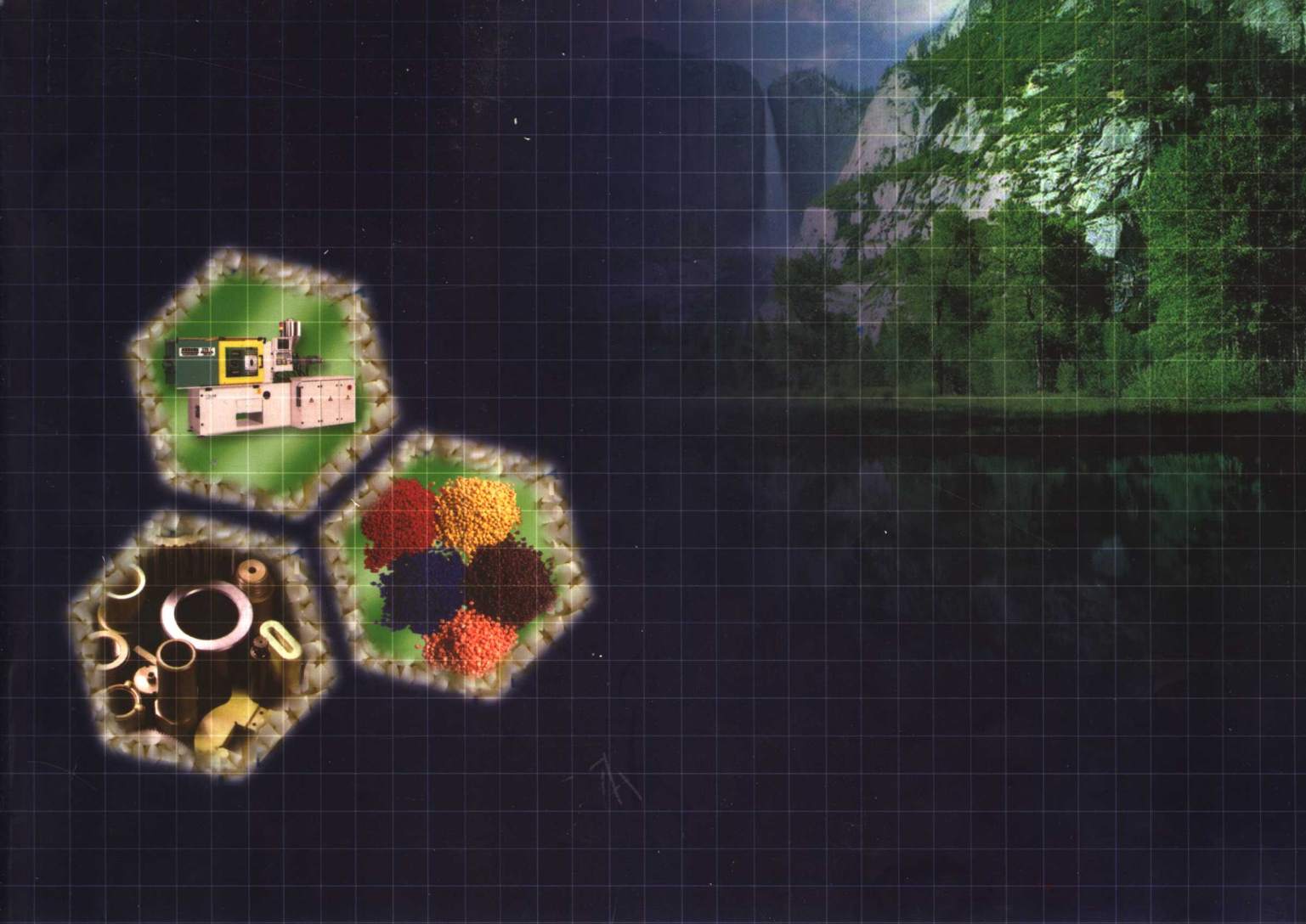




2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会

论文集



• 成都 • 2004年9月

主 办

中国工程塑料工业协会加工应用专委会
四川大学高分子材料科学与工程学院

编辑出版

《工程塑料应用》杂志社

序 言

金秋九月,来自全国四方的专家、教授、企业家、工程技术人员齐聚成都,参加“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”,这是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会的第五届年会。本届年会得到了中科院院士徐僖教授和四川大学高分子材料科学与工程学院的大力支持,在此首先表示我们深深的谢意,同时也向积极参与本次会议的同志们表示热烈的欢迎和衷心的感谢!

为配合本次会议,《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文,连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座,编辑出版了这本《论文集》。在这些论文中,既有对行业发展具有指导意义的专论、综述,也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果;既有高屋建瓴的理论性分析,又有丰富具体的技术实践。内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方方面面。

这百篇论文,紧密结合科研、生产实际,内容丰富翔实,技术水平较高,集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题,对塑料行业今后的发展大有裨益。这百篇论文,集中反映了我国塑料行业蓬勃发展的现状,展示了我国工程塑料加工应用领域的高新技术成果。它以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集,架起了一座相互交流、共同发展的桥梁。

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会自 1999 年 12 月在上海成立以来,每年都举办一次技术研讨会,历届研讨会都得到大家热情的支持和帮助。广大会员单位,以及全行业的有识之士踊跃投稿、积极参会,使得历届会议圆满成功,代表们对历届会议给予高度的评价,也为我们增强了信心。期盼大家一如继往,更望大家不吝赐教。让我们共同努力把协会活动搞得更好,为推动我国塑料行业的跨越式发展贡献力量。

中国工程塑料工业协会加工应用专委会

2004 年 9 月

目次

特邀报告

高分子材料绿色化技术探讨	徐 僖(1)
中国塑料市场概况	郑 恺(2)
聚合物成型加工过程中的形态控制技术	申开智 高雪芹 李又兵(7)
弹性体增韧改性聚合物的最新研究进展	魏 刚 黄 锐(11)
塑料标准化工作概况	陈家琪(18)
振动对 mLLDPE 加工影响的研究	周南桥 罗卫华 占国荣(25)

工程塑料

不同插层剂对环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料性能的影响	方少明 林治峰 周立明,等(28)
超细滑石粉改性 MC 尼龙的研究	叶邦格 姜 俊 胡 萍,等(31)
PET/蒙脱土纳米复合材料的增韧研究	李 阳 邵君鹏 沈 勤,等(33)
高性能聚苯硫醚砜复合材料制备初步探索	许双喜 杨 杰 王孝军,等(37)
几个高性能树脂基复合材料的研究	付绍云 张以河 潘勤彦,等(41)
无氨耐燃烧酚醛注塑料的研究与应用	银贵晨(44)
EPDM 增韧 PET 的研究	李桂娟 于宝洁 李 祎,等(46)
尼龙 6/蒙脱石纳米复合材料制备影响因素研究	余丽秀 王秋霞 丁雪心(49)
sPS/PET/SsPS-Zn/蒙脱土复合材料的研究	王 进 祝方明 黎华明,等(53)
原位插层聚合 PA6/OMMT 的性能	欧育湘 吕连营 吴俊浩(56)
特种工程塑料聚醚醚酮的开发与应用	崔小明(59)
防高能辐射的树脂/纳米铅复合材料的制备及研究	辛寅昌 吴海霞 安 骏(62)
浸渍吸附聚合合法合成聚氨酯/聚苯胺抗静电材料	邓建国 贺传兰 王建华(66)
PBT/HDPE 和 PBT/HDPE-g-MAH 共混体系形态和性能研究	聂景辉 戚嵘嵘 蒋 铨,等(69)
衰减 X 射线的树脂/纳米硫酸钡复合材料的研究	安 骏 周同娜 辛寅昌(72)
聚苯硫醚合金及其应用	周坤鲁(75)
尼龙 6/Kevlar 纤维复合材料的界面结晶效应研究	郑玉婴 王灿耀 傅明连,等(78)
PSU/PES-C 相容性对合金膜结构和性能的影响	罗川南 杨 勇(81)
尼龙 6/Kevlar 纤维复合材料等温结晶动力学及熔融行为的研究	郑玉婴 王灿耀 傅明连,等(84)

改性塑料

界面作用对 HDPE/POE-g-MAH/CaCO ₃ 三元复合材料韧性的影响	欧玉春 解廷秀 刘宏治(88)
PP/EPDM 共混物动态硫化的研究——剪切作用及硫化温度对共混物力学性能的影响	 杨 其 黄亚江 毛益民,等(92)

环保型无卤阻燃聚丙烯的研制	周 健(96)
注塑级透明聚丙烯专用料的研制与生产	孙玉梅 孙 伟 吴文固,等(99)
阻燃 ABS 及其耐热性研究	肖望东(102)
透明 PVC 厚片材的研制	张文栓 赵 辉 徐洪霞(105)
高性能热塑性硫化橡胶的应用	田洪池 米永存 曹建芳,等(108)
超声波结晶过程对 PP 热性能的影响	孙义明 邹小明 彭少贤,等(112)
熔融法制备 EPDM-g-GMA 及其对 PEN 脆韧转变的研究	李海东 程凤梅 罗 靖,等(115)
塑料用吸湿性消泡多功能母料的开发与应用	王仲文 王执中(118)
填料对吹塑聚乙烯微孔薄膜性能的影响	吴智华 刘志民 孟 兵(121)
用 BP 神经网络预测 ABS 性能	曹民干 朱锦杰(124)
PP/GF 复合材料界面研究	周长兰(126)
PP 双向拉伸土工格栅专用料的开发和装置化生产	丛培振 马 进(127)

加 工

全程振动注塑对 PP 力学性能影响研究	彭响方 刘 婷 许 超,等(130)
稀土磁性塑料注射成型技术研究	宋大余 刘 颖 叶金文,等(133)
缠绕复合材料固化工艺研究	陈利民 吴 东 毕赤毅(136)
PVC/木粉复合材料挤出发泡成型的研究	薛 平 贾明印 王 哲,等(138)
影响注塑制件内应力的因素	吴利英(144)
PET/PC 和 PET/PBT 共混物在附加剪切应力场中的相形态变化	
.....	陈 涛 牛艳华 姜向新,等(148)
关于扭矩流变曲线特性参数数学处理的几个问题	李 杰 刘 芳 夏 飞(152)
注塑模充填模式的快速模拟	余晓容 申长雨 陈静波,等(155)
注射成型数值模拟中的有限元节点优化方法	李海梅 余晓容 申长雨,等(159)
PET/弹性体/MMT 复合材料流变性能研究	李 阳 郜君鹏 沈 勤,等(161)
瓶用 PET 结晶性能的研究	卓俊谦(166)
利用分形评定无机粒子/高聚物体系的分散效果	李鸿利 吴大鸣 牟勇强(168)

应 用

碳纤维复合材料天线支撑杆的研制	靳武刚 白晓红(171)
工程塑料在汽车滤清器中的应用	张越帆 栾 纲 王鸣芳(172)
玻纤增强塑料加固环在电机换向器中的应用	李道德(174)
塑料在化工设备中的应用	陈孙艺(175)
几种大口径塑料排水排污管的分析与比较	张泽奎(179)
LDPE 塑料排水板处理软基的试验研究	马振民 邢立亭 裴现勇(184)
高精度玻璃纤维增强塑料线圈骨架成型技术	吴利英(187)

铝塑复合管生产工艺控制、质量问题和对策	邹向东(188)
湿法缠绕 PE 内衬水容器壳体用环氧复合体系	周文英 齐暑华 杨 辉,等(190)

测 试

PVC 材料及其制品的快速定性定量分析方法	周淑华 刘懿莉 周志诚,等(194)
纳米和微米 ZnO 对 PPESUK 复合材料性能的影响	邵 鑫 刘红华 薛群基,等(197)
聚苯硫醚的摩擦学性能	杨宝林 阎逢元 李 波(201)
材料试验机支撑夹具的改进	王祖贵 张 松 汤东林,等(205)

设备与模具

中国塑料机械的发展现状与开拓市场的几点建议	程 军 马世义 高 梅,等(207)
我国首台数码光盘精密注塑机的研制	黄步明(213)
大口径玻璃钢加砂管缠绕机微机控制系统研究	马 丽(217)
新型套管注塑模设计	贺 斌 田福祥(220)
超大型中空吹塑产品全冷却模具制造方法	艾 国 邱建成(222)
PUR-T 中腰注射模设计	俞芙芳 王志鑫(223)
巧用浇口解决注塑制品成型缺陷	唐顺军(225)
基于特征和面向对象的注塑模冷却系统设计的研究	秦一芬 吴崇峰(226)
埋地排水用金属增强螺旋波纹管特点、生产技术和设备	蒯一希 陈绍江 姬昱川(228)

市 场

氯化聚乙烯的生产应用及市场分析	李玉芳(231)
现代特种工程塑料技术发展的动态	刘廷华 黄瑞坤(236)
己内酰胺国内外发展状况	王静江 崔 欣(240)

综 述

基于纳米粒子改性塑料性能的研究	雷 毅 郭建良 余焱群(246)
聚酰胺的研究进展	李福成(250)
HIPS 的改性及其应用研究进展	李晓俊 刘 丰 刘小兰,等(251)
纳米 TiO ₂ 及其改性塑料的研究进展	曹建军 郭 刚 段小平,等(253)
纳米无机刚性粒子改性聚丙烯研究进展	黄婉霞 段小平 郭 刚,等(259)
武器装备用隐身结构复合材料研究进展	张振英 夏 敏(262)
我国聚氨酯泡沫塑料的发展近况	张慧波 孙向东 杨旭杰(266)
PP-R 管材的研究进展	张 星 郑玉婴 傅明连,等(269)
纳米塑料的生产及应用前景	李明 李玉芳(272)

动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体国内研究概况及进展	杨 其 周淑芬 刘小林,等(275)
碳纳米管的表面修饰及其在聚合物中的应用	黎沙泥 许向彬 李忠明,等(280)
聚苯硫醚共混合金的研究进展	马海云 殷锦捷(283)

讲 座

注射成型技术发展概况	申长雨 李海梅 高 峰,等(286)
注塑制品常见的缺陷及对策	李海梅 高 峰 申长雨(291)
注射成型工艺对制品质量的影响	李海梅 高 峰 申长雨(295)
挤出成型发展现状	高 峰 李海梅 申长雨(300)
塑料管材和板材的挤出成型	高 峰 李海梅 申长雨(304)
塑料管材和板材挤出常见缺陷及对策	高 峰 李海梅 申长雨(309)
塑料异型材的挤出成型	高 峰 李海梅 申长雨(313)
塑料异型材挤出质量控制及常见异常现象分析与对策	高 峰 李海梅 申长雨(318)
吹塑成型发展现状	李海梅 高 峰 申长雨(320)
注塑中的 CAE 技术(I):原理	李海梅 高 峰 申长雨(324)
注塑中的 CAE 技术(II):应用方法	李海梅 高 峰 申长雨(329)
注射成型中的 CAE 技术(III):应用实例	李海梅 高 峰 申长雨(334)

2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集

主 办:中国工程塑料工业协会加工应用专委会

四川大学高分子科学与工程学院

编辑出版:《工程塑料应用》杂志社

☆ ☆ ☆ ☆ ☆

专委会秘书处·《工程塑料应用》杂志社

地址:济南市 108 信箱

邮编:250031

电话:(0531)5816706, 5947355

传真:(0531)5947355

电子信箱:master@engplastics.net

网址:www.engplastics.net

出版日期:2004 年 9 月

高分子材料绿色化技术探讨(摘要)

徐 僖^{1,2}

(1. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065; 2. 上海交通大学高分子研究所, 上海 200240)

高分子材料具有许多其它材料不可比拟的突出性能,在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到了广泛应用,需要日益增多。环境保护要求发展与环境协调、高效益的高分子材料制备技术,解决废弃高分子材料白色污染问题,实施高分子材料绿色工程。

据报道,我国目前塑料、橡胶和化纤三大合成材料及制品产量皆已名列世界前茅,在自然环境中,大量废弃的高分子材料正在成为城市固态垃圾的主要来源之一,产生的白色污染亟待治理。

在 高分子材料制备方面,理想的绿色技术是在单体的选择、合成、材料的制备阶段就要考虑到材料使用后的可回收利用性,制备易于解聚、降解、可循环再生利用的高分子材料。研究新的聚合方法,在分子链中引入对热、光、氧、生物酶敏感的基团,为材料使用后的降解、解聚制造条件。注意发展线形热塑性、无毒高分子材料,尤其是聚烯烃材料;采用物理交联替代化学交联,改善材料的热塑性、加工流变性,为材料使用后的回收加工创造条件。发展可生物降解的高分子材料,研究淀粉、纤维素、甲壳素等天然高分子材料的结构、性能和应用。研究天然高分子和合成高分子材料的共混和复合材料的结构与性能,为制备高性能、价廉、可生物降解的高分子材料提供依据。

在废弃高分子材料的回收利用方面,理想的绿色技术是通过反应性加工(反应性挤出、反应性注射)、反应性增容以及采用高效、无污染的物理方法:如电晕、紫外线、电子束、 γ 射线、微波辐照及力化学方法等,改善混杂废弃高分子材料的相容性和加工流变性,制备有不同使用价值的废弃再生高分子材料(一级和二级回收)。研究再生高分子材料结构性能及使用历史,为确定能最大限度重复加工利用高分子材料提供依据。回收利用废弃高分子材

料的另一途径是通过聚合物的可控解聚和降解,从废弃材料回收有经济价值的单体、低分子量油脂及其它化学品(三级回收)。对无毒、热值高的高分子材料可以考虑用于制备洁净固体燃料,回收能量(四级回收)。

针对日益加剧的全球性环境污染和能源、资源枯竭,一些发达国家在废弃塑料一级回收方面[含重力分离(gravitational separation),在线分类(online sorting through x-ray, IR, visible spectra sensor),再加工添加剂(anti-degradation and anti-aging agent)的优选,再加工(reprocessing)和回收产品质量检测等]进行了许多研究工作,许多研究成果已成功用于聚对苯二甲酸乙二酯(PET),聚酰胺(PA6)、PA66、PC、PPO、ABS、TPE(thermoplastic elastomer),PS和PVC等高分子材料的回收利用。

废弃塑料二级回收的主要对象是城市固体垃圾(MSW)中的废弃塑料制品,另一是废弃汽车中塑料部件(每辆车含有约70~110 kg塑料制品,其中75%为热塑性塑料,25%为热固性塑料)。以塑代木,以MSW为原料制成的木材对铁钉纵向和横向拉拔力皆高于天然木材,对螺钉拉拔力较差。在汽车工业,在选材方面树立了“为回收利用而设计”的思想,在一些先进的生产厂已建立了废弃高分子材料回收利用技术。

废弃塑料三级回收是指通过热解或水解从废弃材料制取单体、低聚物等化学品。美国Eastman Kodak和Du Pont公司开发的回收技术对PET,PA和聚氨酯等一些缩合聚合物已能通过水解先使其解聚然后再缩合返回原聚合物。近年来,从废旧轮胎制取再生胶的意向已逐渐淡化,用于废胎回收利用的高效、经济和对环境无害的绿色生产技术仍在探索中,有人认为通过超声辐照使其脱硫,可能是一项比较理想可用于生产的途径。

中国塑料市场概况

郑 恺

(中国工程塑料工业协会, 北京 100084)

随着中国工业化程度和消费水平的不断提高, 合成树脂工业有了较大发展, 目前中国塑料年均增长率为 10%。最大的消费领域是包装材料, 占 22% (550 万 t), 日用和医药领域占 18.9% (472 万 t), 农用塑料和工业配套领域用量相当, 各占 18% (均为 460 万 t), 建筑领域占 16% (400 万 t), 其它领域占 7.1%。预计到 2009 年中国需求量将突破 6000 万 t 大关。表 1 列出 2002、2003 年我国合成树脂供需情况, 表 2 列出我国未来五大通用树脂的需求预测。

表 1 2002 年、2003 年树脂供需情况 万 t

品种	2002				2003			
	产量	进口量	表现消费量	同比增长/%	产量	进口量	表现消费量	同比增长/%
合成树脂	1366.5	1829.68	3131.5	15.47	1593.75	1907.29	3409.24	8.82
PE	354.73	455.9	809.67	12.67	413.2	469.02	880.78	8.86
PP	376.09	244.2	619.07	1.506	426.82	273.43	699.05	12.92
PVC	338.87	217.4	554.33	10.76	400.65	220.56	618.69	11.55
PS	167.23	162.75	292.72	12.1	170.27	156.42	326.67	10.5
ABS	35.75	163.76	196.55	11.3	50.9	179	211.8	9.2

表 2 未来五大通用树脂需求预测 万 t

年份	PE	PP	PVC	PS	ABS	总计
2004	1013.0	780.0	804.2	386.5	276.1	3259.9
2005	1130.7	869.3	942.4	438.2	316.8	3697.4
2006	1256.4	983.8	1104.4	496.7	363.6	4184.9
2007	1390.0	1063.7	1294.2	563.1	417.2	4728.2
2008	1531.7	1168.8	1516.6	638.4	478.7	5334.2
2009	1681.4	1279.2	1777.2	723.7	549.3	6010.8
2010	1839.1	1394.9	2082.6	820.4	630.3	6767.3

1 中国塑料制品业发展重点

中国塑料制品业的发展重点主要有以下几个方面。

(1) 化学建材和新型包装材料将是塑料工业快速增长的主要领域;

(2) 农用塑料仍占主导地位;

(3) 工程塑料及复合材料的生产和应用领域将不断扩展;

(4) 汽车、铁路用塑料会有明显增加;

(5) 医用塑料将异军突起, 成为最有发展潜力的市场之一;

(6) 重点大类制品如管材、型材、压延制品、薄

膜、包装材料等将逐步向规模经济方向发展;

(7) 废弃塑料回收利用和降解塑料将作为研究发展的重点。

2 工程塑料发展概况

与通用塑料相比, 工程塑料具有更优异的力学性能、电性能、耐化学药品性、耐热性、耐磨性、尺寸稳定性和耐候性, 工程塑料比金属材料轻, 成型时能耗小, 已成为当今世界塑料工业的发展中增长速度最快的材料。

中国工程塑料市场的发展虽然只有短短的 20 年, 但其增长速度却是惊人的, 几乎是以 GDP 3 倍的速度在逐年增长。表 3、表 4、表 5 分别列出我国工程塑料的需求、消费及近年来的用量预测。

表 3 我国近年来工程塑料的需求量 万 t

品种	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004 (预计)	平均增长率/%
PA	6.2	6.7	8.32	12	13.8	16.11	19.8	21.76
PC	8.7	13	16.4	21.3	36	48.36	62	39.33
POM	6.6	8.3	9.6	10.7	13	15.84	18.5	18.83
PBT/PET	2.4	3.6	4.1	4.4	5.6	7.27	9.6	26.6
MPPO	0.57	0.9	0.98	1.5	1.8	2.4	3.5	36.6
合计	24.47	32.5	39.4	50	70.2	89.98	113.4	28.62

表 4 国内工程塑料消费情况 kt

行业	PA	PC	POM	PBT/PET	MPPO	合计	比例/%
汽车行业	24.45	10.08	8.92	3.11	2.31	48.87	9.77
电子电气	36.17	43.85	31.64	35.26	9.44	156.36	31.27
机械行业	36.9	30.03	8.74	3.58	0.58	7.91	15.98
建材行业	-	30	-	-	-	30	6
轻纺行业	4.64	5.83	39.25	1.25	0.33	51.30	10.26
包装行业	14.14	12	-	-	-	26.14	5.23
光媒介	-	67	-	-	-	67	13.4
其它未统计行业	4.3	14.2	18.6	1.2	2.14	40.44	8.09
合计	120.68	212.99	107.15	44.2	15	500	100

表 5 国内五大工程塑料用量预测 万 t

年份	PA	PC	POM	PBT/PET	MPPO	合计
2004 年	19.8	62	18.5	9.6	3.5	113.4
2005 年	24	76	21.5	11.5	4.5	137.5
2010 年	50	120	30	20	7	227

3 综合分析

3.1 工程塑料是近期发展的重点

材料是技术进步和社会发展的物质基础与先

导,每一次科技飞跃必然伴随着材料的革命,现代高新技术更是紧密依赖新型材料的发展,材料科学成为人类文明和时代进步的主要标志。工程塑料制备、加工与应用将推动传统产业的技术进步和结构调整,使下游产品在节约能源、节省材料、增加功能、延长寿命,从而降低成本、适应环保等方面持续发展成为现实。因此,国家20世纪90年代末期制定了一系列政策,鼓励扶持工程塑料产业的发展;1997年、1999年中共中央、国务院、国家计委、国家经贸委、石化局都下发文件,确定了“工程塑料的生产技术及其装备和通用塑料高性能化”是我国今后几年高技术发展的重点,享受国家在项目资金、进口设备免税、贷款贴息、风险补助、开发资金投入等方面给予建设高新技术产业的优惠待遇。同时巨大的市场需求也推动着行业不断进步。据分析,中国工程塑料行业无论是材料设备、加工成型、应用市场开发,都将进入一个高速发展的阶段。

3.2 汽车工业将成为最大的潜在消费市场

目前,大多数汽车厂家都在力求提高时速、降低能耗、降低环境污染和制造成本,其主要对策就是更多地采用塑料件,以减轻车重和噪声,国际上已将专用塑料特别是工程塑料用量的多少作为衡量一个国家汽车工业发展水平高低的重要标志。中国汽车行业的塑料消费水平远远低于国外同类企业,在发达国家每辆汽车平均塑料用量已超过120 kg,占汽车自重的12%~20%,我国用量平均为78 kg,占汽车自重的5%~10%,工程塑料的消费比例则更低。PBT在汽车方面的应用中国只占7%,而日本、美国都在50%左右;中国汽车上PA平均用量只有2.5 kg左右,日本平均用量达12 kg,据说BMW要用到30 kg以上;PC在国外车灯、车身、仪表板、装饰件方面大量使用,而国内高档车产量少,平均用量只有1.13 kg/辆,每年PC用量不超过10 kt。

随着一些著名企业的加盟,中国汽车工业正在加速发展,材料消费结构也正在向国际化靠拢,目前一汽已建厂,采用PA加工进气歧管;二汽和其它几个厂家也有类似计划;汽车水箱拟采用PA制作,一旦采用,每年将增加10 kt以上的PA用量。车灯将采用PC(前照灯)和PBT(灯座)生产,取代以往的玻璃和酚醛树脂,据专家预计,2005年我国汽车工业将消耗塑料70万t,其中工程塑料9万t。

3.3 电子电气、通讯办公设备仍占主导地位

电子电气工业是我国发展最快的产业之一,并

已成为国民经济的支柱产业。中国正逐步取代日本,成为全球电子电器的加工制造基地。2001年进出口总额超过了1000亿美元,占全国对外总贸易额的24.6%,其中电脑类增长30.5%;通讯类增长53%;基础类增长18%;消费类增长20.1%。用量大、品种多、精度高是该行业使用工程塑料的特点。其产品结构正向着短小精薄方向发展。

目前在电气市场,工程塑料用量较大的产品主要是低压电器、接插件、节能灯、电脑外围设备、通讯设备、办公设备、小家电产品(包括家庭食品机械)。其中增长速度最快的是电脑显示器和手提电话以及手机电池。国内手机拥有量已居世界首位,是全球最有发展潜力的市场,2001年手机生产企业有28家,其中国内厂家11家,爱立信、飞利浦都将手机制造转包给中国公司,产量超过1亿只,摩托罗拉增资35亿,扩大天津生产基地。手机电池2001年产量也超过了1亿只。组装厂有三四百家之多,最大的生产能力达1000万只/a。在通讯办公设备方面,佳能准备在苏州建立工厂,据称年用塑料量可达4.8万t。节能灯市场前景看好,节能灯消耗国产PBT的50%,产品30%用于出口,由于制造成本低,销售价格只是国外同类产品的1/4,曾遭到过欧洲市场的倾销,但目前出口势头不减,这块市场如加以改造,在适当提高价格的同时提高产品质量,依然有可能与国外产品竞争,逐步扩大海外市场。随着中国人收入不断提高,消费品方面的需求增长也很快,小家电逐步在普及,电熨斗、电动剃须刀、榨汁机以及厨房机械的用量每年在大幅上升,VCD、DVD随着价格不断下降,农村的普及率也在上升。这为今后家电行业的发展开辟了新路。

3.4 机械行业以电动工具为主

在机械行业中,电动工具使用的工程塑料一直占有绝对的优势,约50%左右,但也如五金工具制造一样,受到回收料的冲击,此种现象在乡镇个体企业非常普遍,除关键部件外,大多数都采用回收材料加工制件。笔者认为,随着市场逐步规范,检验制度日趋完善,信誉机制和质量意识不断增强,这块市场的用量会大幅度增加。因为现在电动工具和五金工具大部分都用于出口,低质材料不会长期占据这块市场。

3.5 建材行业用量增长明显

化学建材是当代继钢铁、木材、水泥之后新兴的第四代建筑材料。塑料在建材中被广泛应用,除自

身性能优良外,节省能源也是关键。目前城市住宅建设是增长热点,塑料建材用量激增,仅异型材生产线国内就有近 3000 条,其中进口生产线 500 多条,加工能力 1500 kt/a 以上。工程塑料的应用主要以 PC 板材为主,暖房、采光走廊、穹顶、庭院照明、社区标示牌、路标、广告牌、灯箱、电话亭、自动售货机等均使用 PC 板,公路防噪隔板也使用 PC 板材加工。电器开关更加个性化与高档化,人们花费在室内装饰方面的费用正在逐年增高。在管件方面,随着塑料管材的使用率的增高,PA 将取代金属作为连接件。另外,铝合金内窗的隔热条将会大量使用 PA66,目前此类窗条生产厂正在国内兴建。

3.6 轻纺行业

纬纱管、拉链是轻纺行业工程塑料的主要使用对象,20 世纪 90 年代初,纬纱管 PC 用量占 PC 总用量的 40%,拉链占 POM 总用量的 50%,近年来用量有所下降,主要是受回收料的冲击。但近几年玩具、体育器材、钟表、眼镜、窗帘导轨、钮扣、卡扣市场增幅较大,用量成倍增长。玩具市场主要集中在东莞、深圳;钮扣市场主要集中在浙江;体育器材在上海、江苏较多。

3.7 包装工业前景看好

塑料包装材料以节省材料、节约能源、符合环保卫生等特性而成为开发的热点。高性能、多功能性、环保适应性的包装材料如:含高阻层的多层复合材料;抗菌保鲜材料;水产冷藏保鲜材料;防锈、防电磁功能材料;耐蒸煮和微波炉用耐高温材料;以及纳米复合包装材料、可降解包装材料、医用包装材料等正在被更为广泛地开发应用。近年来,包装材料用量增长较快,“九五”期间平均增长率为 14.6%,2001 年塑料包装总产量约 370 万 t,仅复合薄膜生产线就有 300 多条、BOPP 生产线 78 条、BOPET 生产线 15 条、BOPA 生产线 1 条(2001 年产量 3000 t),预计到 2005 年,我国塑料包装材料用量将超过 500 万 t。工程塑料目前在包装行业应用的还不太普遍,传统产品有 5 加仑水瓶、旅行杯、奶瓶、微波炉用具和家庭、餐厅食品包装容器等。但随着社会生活水平的不断提高,人们对包装的要求会越来越高,工程塑料在包装领域的用量会进一步加大。

3.8 光盘是单一品种用量最大的产品

目前光盘在中国的消耗量是所有工程塑料单一品种最大的产品,保守的统计,2001 年消耗 6.7 万 t(因一些地下工厂不能够统计完全)。国内现有光

盘生产线 400~500 条,每条生产线平均消耗 200 t/a,实际消耗量应为 8 万~10 万 t,其原因主要是:

(1)城市计算机普及率的提高。随着信息数字化发展,用于信息记录的碟片消耗量相当大,数码相机和刻录机的应用更增大了用量。

(2)由于近年来广电行业的发展,城镇和农村彩电拥有量大增,VCD、DVD 市场惊人,且 VCD、DVD 机和碟片的价格越来越便宜,几乎每个家庭都能买得起,这对光盘的市场是个极大的推动,2001 年光盘消耗量大约 12 万 t 左右。

4 行业概况

2001 年五大工程塑料实际用量为 50 万 t,比 2000 年增加 10.8 万 t,增长幅度为 26.9%,是 1999 年的 1.54 倍。我国加入世贸组织后,加工行业发展迅速,工程塑料的需求量不断增加,一方面体现在进口树脂量的增长,另一方面体现在国内工程塑料改性行业进入了一个快速发展的阶段,仅 2001 年在珠江三角洲一带,新上塑料改性生产线 190 多条,预计新增生产能力 60 万 t,其中用于工程塑料改性的生产线 40 条,可形成年产 8 万 t 的生产能力。近年来国外企业也纷纷来华投资建立改性加工厂,如 GE 在番禺建的掺混工厂三年内从 2.5 万 t/a 扩大到了 6.3 万 t/a,在上海又建了一套 2.5 万 t/a 的工厂,2003 年将扩建到 6 万 t;杜邦在深圳建立了 POM 改性工厂;普利万在苏州、DSM 在江阴、罗地亚在上海、日本宝理、旭化成在上海都建有改性工厂;台湾晋伦、耐特、长春、南亚、中刚、国桥、奇美、香港毅兴行等也都在中国建有改性厂,另外还有一些国外厂商计划在中国设厂,如拜耳、帝人、BASF、出光、三菱、旭化成、大日本油墨等,这些国外公司的进入,将进一步推进国内工程塑料的生产水平和技术水平的提高,同时也将进一步加剧国内的市场竞争。

4.1 尼龙(PA)

PA 在我国主要应用在机械电子行业,预计今后几年的消费增长率在 20% 左右,运动器械、交通运输和包装业的用量会有较大幅度的提高,尤其在铁路运输方面 PA 用量逐年增大,一汽已经建立了 PA 进气歧管的加工生产线,二汽也在筹建,其它厂也会相继采用 PA 进气歧管,这样 PA 在运输行业的应用会有一个较大的增幅。

除了 PA6 和 PA66 外,随着我国汽车工业的发展,一些长碳链 PA,如 PA11、PA12 的用量逐年增多,用量已超过 3000 t/a,原料全部依靠进口。为了

解决市场需求,国家已批准了一套 PA11 的生产装置的项目建议。同时我国自行开发的生物发酵法生产 PA1212 也已进入工业化开发阶段,经过改性后有望替代 PA11 和 PA12。目前,上海赛路化工一套 PA11 的中试装置的产品已通过欧洲的检测,正在国内厂家进行应用试验。

对 PA 工程塑料来说,重点是要加强跨行业部门的紧密合作,针对市场共同加快产品的开发应用步伐和助剂配套,制定工程塑料树脂的质量标准,解决品种单一和成本高等问题。

另外,由于大量进口 PA 回收料,加工改性后价格低廉,对于 PA 的市场冲击较大,例如制作脚轮和家具连接件的增强 PA,只卖到几千元一吨,阻燃增强的回收 PA 也只卖 1.3~1.6 万元一吨,使一些正规改性厂生产的产品利润空间极低,限制了企业发展,也使国产 PA 市场非常混乱,质量差异很大,有些制件工厂图便宜,以次冲好,制品的质量极不稳定,这些方面应引起足够重视。

4.2 聚碳酸酯(PC)

由于近几年来电子电器、计算机、通讯、建材等行业的快速发展,国内 PC 用量增长迅速,已超过 PA 的用量,成为工程塑料应用量最大的品种。目前绝大多数树脂依靠进口,其中 20% 用于合金改性材料;70% 加工制品;5% 是利用板材薄膜加工制品。

我国是 PC 开发最早的国家之一,早在 1958 年由沈阳化工研究院开发成功酯交换法生产工艺,1965 年在大连塑料四厂建成 100 t/a 生产装置。20 世纪 70 年代,又先后建成了不少光气法的小装置,1985 年国内生产能力为 2300 t/a,1989 年产量达到 2300 t,生产技术还曾转让到东欧。常州合成化工总厂 3000 t/a 光气法 PC 投产后,国内总生产能力达到了 5800 t/a。20 世纪 90 年代,在国际市场激烈竞争形势下,国内装置由于工艺落后达不到经济规模,产量逐年下降,许多厂先后停产。1998 年产量只有 225 t,2001 年产量为 2000 t 左右。

国内 PC 市场同样也存在回收料冲击的问题,由于 PC 主要依靠进口,所以对国内工程塑料企业影响远不如 PA 和 PBT 的大。目前国内有 7 家 PC/ABS 合金厂,但大都生产非阻燃合金,产量大约在 10000 t/a 左右。

最近,正在筹划建设一些 PC 的生产工厂,德国拜耳公司与上海氯碱公司投资建设的 100 kt/a 装置 2003 年开始建设,预计 2004 年完工。常州合成化

工总厂利用晨光化工研究院技术生产光盘用 PC 的装置也在进行改造。蓝星公司准备投资上马酯交换法 PC 工厂,产能在 10~50 kt/a。另外日本帝人 100 kt/a PC 装置也会基本与拜耳公司同期进行,日本出光也计划在中国投资建设 PC 生产装置。

4.3 聚甲醛(POM)

2001 年国内 POM 产量为 3900 t,云天化引进波兰技术建设的 POM 装置已试车成功并投入生产,并准备将生产能力扩建为 30 kt/a。吉林石井沟的老装置经改造后恢复了生产,中蓝上海溶剂厂、大庆甲醇厂和兰花科创集团的 POM 项目也在筹备当中,日本宝理南通工厂 60 kt/a 预计 2004 年建成,杜邦、旭化成在张家港 20 kt/a 的 POM 建厂项目已正式公布,投产日期大概与宝理公司相似。

POM 的填充、改性近年来研究开发的比较多,特别是增韧、耐磨方面,通常采用异氰酸酯、聚氨酯类弹性体和乙烯烴弹性体或 SBS、MBS 作为增韧改性剂,缺口冲击强度能有明显提高。目前,奥迪、捷达、桑塔纳汽车和长春拖拉机上都使用 TPU 增韧的 POM。一般耐磨改性添加 PTFE、硅油、 M_oS_2 、Cu 粉等,使 POM 的摩擦系数从 0.4 降到 0.1,加上 POM 具有优越的机械性能和化学性能,可以制作各种精密仪器,仪表部件以及轴承齿轮等,用途十分广泛。

4.4 热塑性聚酯(PBT/PET 等)

我国 PBT 树脂于 20 世纪 80 年代初开始生产,到目前为止,年生产能力已超过 335 kt,在五大通用工程塑料中是开发最成功的一个。PBT 市场增幅在 20% 左右,进口树脂和进口粒料占了大部分市场,国产 PBT 只满足中低档产品需求,大部分厂家开工不足。今后在发展 PBT 工程塑料时应着重在提高 RTI 值上下功夫,并在防析出产品品种、非卤阻燃体系、防翘曲品种以及表面改性方面做工作,形成多品种、高性能、高附加值、专用材料的配套产品系列。据称,三房巷集团 30% 玻纤增强 PBT 的 RTI 值已达到 130℃,与 VA10X 420SEO 基本一致。

PET 的耐热性和表面光泽度都高于 PBT,因此国外在汽车与电气上用量非常大,2000 年美国用于汽车行业的 PET 超过 140 kt,占总需求量的 50% 以上。我国 PET 工程塑料的工业化水平很低,目前为止还没有大规模工业化生产,只有少数几个厂有少量试产替代进口材料。另外,纳米材料改性 PET 在应用中取得了较好效果,并在生产装置上试车成功,正处于开发应用阶段。PEN 与 PET 某些性能相似,

是一种新型高性能工程塑料,但由于原料来源问题,短期内很难形成生产规模。

4.5 改性聚苯醚(MPPO)

MPPO 是一种电性能优异,耐热性、阻燃性、耐热水性和耐候性都非常好的材料,长期使用温度在 $-120 \sim 120^{\circ}\text{C}$,在 $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内其力学性能随温度、湿度的变化很小,相对密度小(仅 1.06),因此广泛用于电子、汽车、办公设备、医疗器械、航天航空等领域。目前国内用量在 15 kt/a。20 世纪 90 年代初,我国曾建成两套聚合装置,形成了 2 kt/a 树脂生产能力和 4 kt/a 的掺混能力,但目前已停产,只剩下国内其他几个共混工厂。日超工程塑料、北京市化工研究院、福建多菱、上海树脂所均有规模生产共混改性装置,产量在 4 kt/a 左右。最近在山西芮城准备新上马一套年产 10 kt/a 的 MPPO 聚合装置。

4.6 特种工程塑料

(1) 聚苯硫醚(PPS)

主要用在电子电器、汽车、仪表、家电、航空、纤维以及涂料行业,它具有电性能好、耐高温、易成型、尺寸稳定等特性。2000 年用量 5700 t,其中 60% ~ 70% 是以制件形式进口的,预计 2005 年用量将超过 10 kt/a,国内目前一些百吨级的装置在生产。“十五”期间,部分扩建 PPS 项目将陆续上马,逐步解决长期依赖进口的局面。

(2) 聚酰亚胺(PI)

主要用于机电仪表结构、石油化工以及火箭、宇航等尖端科技领域。我国 1962 年开始研制,全国现有生产能力超过 1 kt/a,2005 年将达到 1.7 kt/a,需求量 2002 年为 4 kt,2010 年预计将达到 8 ~ 10 kt。目前上海树脂研究所已有 PI 生产,并批量供应市场。

(3) 聚砜(PSF)

由于具有耐热性、耐水解性、高温下对酸碱和热稳定、低温性能好,容易注射、挤出和中空吹塑成型,其合金性能相当优越,强度可与某些钢材相比。

上海塑料工业公司已着手建立 PSF 生产装置。作为工程塑料,主要开发方向是塑料合金产品。

(4) 液晶聚合物(LCP)

随着我国计算机系统、通讯设备的小型化,液晶聚合物用量逐年增加,该材料在加工过程中能够形成微纤分散于共混物中,构成原位复合材料,从而提高聚合物的力学性能。如 LCP/PC、LCP/超高分子量聚乙烯等。目前国内北京大学、浙江大学、天津合成材料所、武汉化工学院、中国科学院化学所、清华大学等都在进行合成与应用的研究工作。

(5) 聚醚醚酮(PEEK)

具有很好的阻燃性、耐放射性、耐化学性和机械性能,因此用途十分广泛。目前主要用于大规模集成电路芯片的清洗托架、压缩机闸片、汽车摩托车配件和特殊泵体配件。国家“863”成果产业化的示范工程,国家计委已批给了吉林大学特种工程塑料厂,规模为年产 500 t PEEK、PES、PEKK 和其他特种工程塑料。

4.7 目前国内工程塑料新项目情况

PC 拜耳上海、帝人嘉兴两套装置将在近年建成;

POM 宝理南通工厂,杜邦、旭化成张家港工厂也在 2004 年建成;

PPO 在山西准备上马一套装置;

PA PA11 在上海有一套中型装置生产,正在市场开发之中;

神马集团拟将 PA66 树脂生产能力扩大到 5 万 t;

新会美达与 DSM 合作建立的 PA6 装置已经正式生产;

生物发酵法 PA1212、PA1313、PA1213 已建成生产装置,市场有待开发;

PEEK PES 500 t 装置已建成,正在试生产;

PPS 两套千吨级的装置正在建设之中。

聚合物成型加工过程中的形态控制技术

申开智 高雪芹 李又兵

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍了聚合物成型加工过程中的形态控制技术,并对所研究的动态保压注射成型、中低频振动注射成型和复合应力场中挤出成型等形态控制技术进行了详细介绍,这几种形态控制技术都能够有效地改变聚合物形态,提高其力学性能。

关键词 聚合物 成型加工 形态控制技术

衡量结构材料的主要性能指标是模量和强度,由于聚合物材料内部大分子链的无规排列及聚合物中有一定量的自由体积等原因,聚合物材料的实际模量和强度值远远未达到其理论值,因此聚合物材料的力学性能有待开发的潜力非常大。

在聚合物成型加工过程中,成型加工条件能影响聚合物的形态、形态决定了制品的宏观性能,因此,可以在成型加工过程中通过某种特殊的方法改变聚合物的形态,从而改变其性能。聚合物的形态控制技术就是基于这个思路,采用特殊的成型加工方法或加工工艺条件来控制聚合物的形态,充分挖掘聚合物材料的内在潜力,从而赋予制品预期的性能,适应更广泛的应用领域。

国内外学者们已开发了许多种形态控制技术,如英国 Brunel 大学 Bevis 教授开发的剪切控制取向挤出成型(SCOREX)技术^[1]和剪切控制取向注射成型(SCORIM)技术^[2],英国 Leeds 大学 Ward 等研究的冷拉伸(cold-drawing)技术和口模拉伸(die-drawing)技术^[3-5],另外还有静水压挤出成型(hydrostatic extrusion)^[6,7]、旋转挤压(flow-forming)^[8]、溶液/凝胶纺丝(solution or gel spinning)^[9]、旋转挤出成型/熔体挤出/拉伸(melt-extrusion/melt-drawing)^[10]等多种形态控制技术。

笔者近年来对动态保压注射成型、中低频振动注射成型和复合应力场中挤出成型等形态控制技术进行了详细研究,并取得了很好的成果。

1 注射成型中的形态控制技术

注射成型中的形态控制技术有动态保压注射成型技术、高压注射自增强、拉伸流动注射和各种振动注射成型,如机械振动、超声波振动和气辅注射成型中的气体振动等。

1.1 动态保压注射成型(OPIM)

笔者对 Bevis 等开发的多点动态进料保压成型

装置加以改进,研制出动态保压注射成型装置(Oscillating Packing Injection Molding,简称 OPIM),如图 1。它是将两个振动保压活塞安装在模具的热流道板上,其动作通过电磁阀及单片机控制,在不同的振动频率和相位差的条件下,得到了多种保压振动模式。制备的高密度聚乙烯(HDPE)试样的拉伸弹性模量和拉伸强度分别从原来的 1 GPa、23 MPa 提高到 5 GPa、93 MPa;成型的聚丙烯(PP)拉伸弹性模量和拉伸强度由 1.4 GPa、32 MPa 分别提高到 3.0 GPa、57.8 MPa。运用 SEM、DSC、WAXD、TEM 等手段对 HDPE 和 PP 试样进行了结构表征,发现试样中有串晶的形成,沿流动方向分子取向和结晶更为完善^[11]。而非结晶聚合物性能提高要小一些,如 ABS 拉伸强度提高仅 17%^[12]。

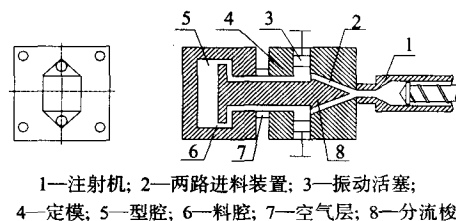


图1 动态保压注射成型装置示意图

笔者^[13,14]利用动态保压装置首次发现,注射保压时,在单向往复剪切力场中,不但可以实现沿流动方向的单向自增强(拉伸强度提高),在适当的工艺条件下,还可在单方向剪切力场中实现双方向自增强,如 HDPE 两个方向的拉伸强度都从原来的 25 MPa 提高到 36 MPa。试样在两个方向上的力学性能随保压压力、料温、模温和保压周期的变化而变化。用 SEM 等表征手段证明,双向自增强 HDPE 试样的剪切层具有串晶互锁结构(inter-locking shish-kebab morphology),正是该结构具有拉链互锁的效应,导致了 HDPE 的双向自增强。

对于 PP 在流动方向的拉伸强度提高了 66%,

冲击强度提高 4.7 倍;在垂直于流动方向,拉伸强度提高 41%,冲击强度提高 28%。通过 SEM 观察试样内部形态,发现在双向自增强试样的剪切层同样形成了串晶互锁结构,在芯层有细化的球晶^[15,16]。

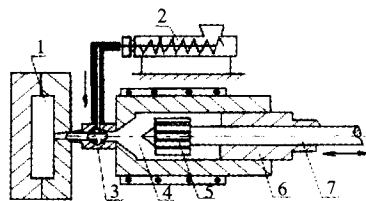
由于单向和双向自增强结构的冲击强度提高不理想,特别是 HDPE,更为明显。为了实现 HDPE 材料的既增强又增韧,笔者用动态保压装置对 HDPE/mLLDPE 共混体系进行了研究。研究结果表明,HDPE/mLLDPE 共混体系在动态剪切力场作用下可以得到纵横两向增强增韧的高性能材料。另外,笔者还采用动态保压装置研究了加有 β 成核剂的等规聚丙烯(IPP)增强增韧。通过研究表明,加入 β 成核剂后动态保压成型 IPP 哑铃形试样(即单向增强试样)的冲击强度是普通注塑试样冲击强度(2.01 kJ/m^2)的 16.81 倍,拉伸强度是普通试样(31.04 MPa)的 1.77 倍;加入 β 成核剂的 IPP 双向增强试样,在平行于流动方向上的冲击强度是普通试样冲击强度的 11.37 倍,该方向上的拉伸强度是普通试样拉伸强度的 1.47 倍,在垂直于流动方向上的冲击强度是普通试样的 5.75 倍,拉伸强度是普通试样的 1.19 倍,可见加有 β 成核剂的 IPP 通过动态保压注塑达到了 PP 既增强又增韧的目的。

动态保压装置所实现的振动属超低频振动,模具为热流道模具,在每一周期中都有大量热料流入型腔,冷却速度慢,所以成型周期长,因此笔者设计了中低频振动注射装置,研究了中低频振动对聚合物注射成型加工的影响。

1.2 中低频振动注射成型

笔者设计的中低频振动注射装置分为剪切-压力振动注射成型装置和压力振动注射成型装置两种,剪切-压力振动装置如图 2 所示。它由挤出机供料,并由螺杆将塑化好的熔体送入储料筒,由振动机构带动振动头进行振动,从而实现储料筒中熔体的剪切和压力振动。振动后,打开料口,熔体在不断振动中在注射活塞的推动下对型腔进行充填,研究聚合物的流变性能时发现,HDPE、PS 和 ABS 的表观粘度分别比未振动时的粘度下降 53.2%、60.3% 和 26.4%。对 PP 和 HDPE 振动成型制品进行拉伸强度的测试表明,拉伸强度分别提高 12% 和 12.5%。这样既改善了聚合物的加工流变性能又提高了制品的力学性能。

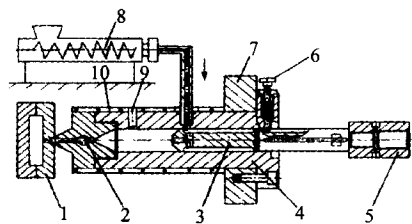
上述剪切-压力振动注射成型装置的振动主要施加在料筒内,对聚合物流变性能影响较大,对形态



1—模具; 2—挤出机; 3—阀; 4—储料筒;
5—振动头; 6—注射活塞; 7—振动杆

图2 剪切-压力振动注射成型装置

和力学性能影响不是很大,为了加强振动效果,笔者又设计了压力振动注射成型实验装置,研究了振动注射成型工艺条件与制品力学性能和微观形态之间的关系。实验装置如图 3 所示。



1—模具; 2—通阀; 3—注射杆; 4—储料筒; 5—连接杆;
6—弹簧销; 7—固定座; 8—挤出机; 9—温度计孔; 10—加热圈

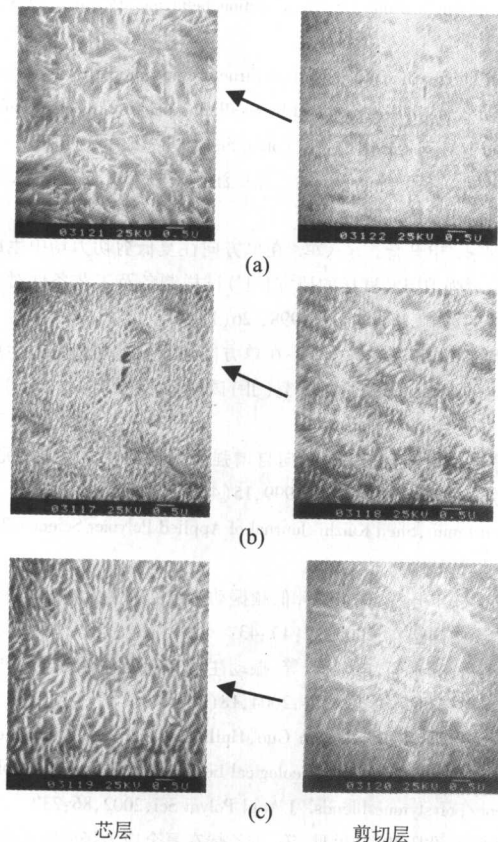
图3 低频振动注射成型实验装置

对 HDPE 振动注射试样力学性能和微观形态进行分析,SEM 实验结果显示,振动注射制品芯层的形态由常规注射的球晶转变为垂直于振动波传递方向排列的片晶结构,在剪切层中同时存在串晶或柱状堆砌的片晶结构,如图 4 所示。频率($0 < f < 2.33 \text{ Hz}$)的提高使晶粒细化,剪切层中的结晶度由常规注射时的 59.77% 增加到振动注射时的 67.67%,芯层的结晶度提高达 13.65%;当基础注塑保压压力 $P_b = 39.5 \text{ MPa}$ 时,振动压力幅度($0 < P_a < 59.4 \text{ MPa}$)的增加则能明显地提高片晶取向度,片晶厚度增加,提高了制品的拉伸强度,但部分制品的塑性丧失,断裂伸长率有一定程度的降低。

利用压力振动注射成型实验装置,探讨了振动频率、振动压力对哑铃形注射试样屈服强度的影响,发现 HDPE (5000 S) 和 HDPE (DGDA 6098) 注塑件的屈服强度最大增幅分别为 21.8% 和 21.9%^[17]。

很多学者认为材料在增强的同时韧性必定有所降低,针对这一观点,笔者利用压力振动注射装置对 PP 试样进行了自增强自增韧研究^[18],实验结果表明,在高温下进行振动注射,能同时实现试样自增韧和自增强;随着振动频率的提高,屈服强度、断裂伸长率和冲击强度增加的最大幅度分别为 13.6%、

43.6%、20.2%。SEM 测试显示,振动注射可实现芯层晶粒的细化,剪切层晶粒取向程度明显;DSC 测试表明,振动注射成型有利于试样结晶度的提高,结晶度由常规注射成型的 37.04% 提高到 48.53%,对拉伸强度的提高有贡献;WAXD 分析说明,试样韧性的改善是由于生成了部分的 β 晶,少量的 γ 晶对拉伸强度的改善也有贡献。



a—常规注射; b— $P_B = 39.5$ MPa; $P_A = 19.8$ MPa, 频率 = 2.33 Hz;
c— $P_B = 39.5$ MPa; $P_A = 59.4$ MPa, 频率 = 0.7 Hz

图4 200℃时 HDPE 注射成型试样的 SEM 照片

(箭头表示熔体流动方向)

2 挤出成型中的形态控制技术

挤出成型中的形态控制技术包括振动挤出成型和特殊应力场中的挤出成型等。振动挤出成型按加振形式来分主要有 3 种,机械振动、电磁振动和超声振动。电磁振动即瞿金平等研制的塑料电磁动态塑化挤出机,实际上也是把电磁力转化成机械力作用在塑料熔体上。超声振动在国内外都有研究,如 Isayev、李惠林^[19]等都对其有深入研究。应力场中的挤出成型分为下列几种。

2.1 复合应力场中临界状态挤出成型研究

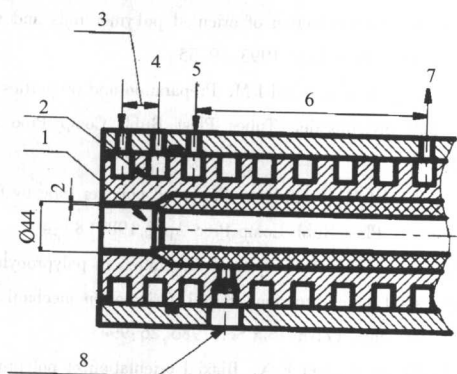
笔者通过采用自行设计的柱塞式推挤装置和具有双向拉伸复合应力场的口模^[20],在熔点附近的临

界状态下成功地制备了 PE 双向自增强片材,试样的纵横向强度均有明显的提高。制备的 PE 自增强片材纵向强度提高近 4 倍,横向强度提高 90%。PE 片材的维卡软化点提高了 21℃,大大提高了其耐热性。通过 SEM 等手段对 PE 自增强片材试样进行表征,结果表明 PE 增强片材内部的结晶形态为串晶互锁结构。正是由于这种结构的存在导致了材料纵横向强度的同时提高。

2.2 双向增强管材研究

(1) 单向拉伸流场中挤出双向自增强管材

双向自增强 HDPE 管材挤出口模示意图^[21]见图 5。为了实现较大的拉伸比,笔者设计了可提供单向拉伸流场的口模。口模具有楔形收敛流道,按面积计算的拉伸比约为 8.4。口模上开设有油循环通道,配有高温齿轮泵及循环油温度控制系统,可实现对口模温度的精确控制。HDPE 自增强管材的轴向拉伸强度从 23 MPa 提高至 84 MPa,提高了 3.65 倍,周向拉伸强度从 23 MPa 提高至 48 MPa,提高了 2.1 倍。自增强管材的断裂伸长率降低,这是由于自增强管材的形态结构主要为微小晶粒,晶粒间的连接分子比普通管材少,在进行拉伸时缺少非晶或中间相分子的变形来适应拉伸变形所致。



1—芯棒; 2—口模; 3—定型段; 4—出口;

5—进油口; 6—温度均化段; 7—出油口; 8—温度压力检测机

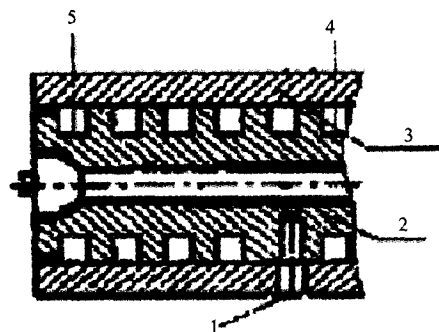
图5 双向自增强 HDPE 管材挤出口模示意图

自增强管材强度提高的原因是在管材挤出时内部生成了串晶,而且是互相啮合的串晶结构,可以认为沿拉伸流场方向高分子取向,诱导生成伸直链晶核,折叠链片晶则垂直于晶核附生并继续生长。

(2) 采用先纵后横拉伸流动的双向自增强结构

由于受内压管材的应力状态的特殊性,笔者认为上述技术对管材横向力学性能的提高还是很不够的,而且经自增强挤出管材的纵横向断裂伸长率都很低,韧性较差,在使用中是不安全的。为了进一步

提高挤出管材的周向强度,笔者在机头设计时采用了先拉后扩的流动通道,如图6所示。研究结果表明,管材纵向和周向的拉伸强度都有明显的提高,其纵横向强度增长的倍率几乎相同,轴向提高为53.1%,周向提高为57.4%^[22]。拉伸断裂时,无论在纵向还是在横向都呈韧性断裂。



1—温度压力检测口; 2—口模; 3—外部密封缸
4—控油出油口; 5—控油进油口

图6 先纵后横拉伸流动口模

参考文献

- Allan P S, Bevis M J. Shear controlled orientation in extrusion. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1991, 16: 133
- Allan P S, Bevis M J. Multiple live-feed injection moulding. *Plast Rubb Comp Appl*, 1987(7): 3
- Morath C C, Ward I M, et al. Development of continuous large scale die drawing for the production of oriented polymer rods and tubes. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1993, 19: 55
- Selwood A, Taraiya A K, Ward I M. Preparation and properties of die-drawn polyvinylchloride. *Tubes Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1988, 10: 85
- Selwood A, Ward I M. Production of oriented polymer tube by the die drawing process. *Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1987(8): 49
- Pan S J, Brown H R, et al. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part I: Orientation mechanism and structural hierarchy. *Polym Eng Sci*, 1986, 26: 997
- Tang H I, Hiltner A, Baer E X. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part III: Mechanical properties and deformation mechanisms. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 876
- Teoh S H, Ong E H. Tensile and pressure rupture behaviour of flow-formed high density polyethylene pipes. *Polymer*, 1995, 36: 101
- Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions em dash 2. Polyethylene crystals in poiseuille flow. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253: 452
- Odell J A, Grubb D T, Keller A. New route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behavior. *Polymer*, 1978, 19: 617
- Guan Qing, Shen Kaizhi, et al. Structure and properties of self-reinforced polyethylene prepared by oscillating packing injection molding under low pressure. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55(13): 1797
- 申开智, 官青, 等. 低压动态保压注射模塑 ABS 的自增强. *工程塑料应用*, 1995, 23(1): 12
- 姜朝东, 申开智, 方八军. 在单方向往复低剪切力场中生成双向自增强 HDPE 试样的研究 (I) 试样制备及工艺条件对力学性能的影响. *塑料工业*, 1998, 26(1): 81
- 姜朝东, 申开智, 方八军. 在单方向往复低剪切力场中生成双向自增强 HDPE 试样的研究 (II) 试样聚集态结构分析. *塑料工业*, 1998, 26(4): 99
- 陈利民, 申开智. 注塑双向自增强聚丙烯的力学性能与形态. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(4): 87
- Chen Limin, Shen Kaizhi. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(11): 1906
- 李又兵, 申开智, 张杰, 等. 低频振动对聚乙烯注射件力学性能的影响. *中国塑料*, 2003, 17(4): 43
- 李又兵, 廖永衡, 申开智, 等. 振动注射实现聚丙烯试样自增强自增韧形态研究. *中国塑料*, 2004, 18(3): 54
- Guangshun Chen, Shaoyun Guo, Huilin Li. Ultrasonic improvement of the compatibility and rheological behavior of high-density polyethylene/polystyrene blends. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 232
- 郭建明, 欧阳初, 吴世见, 等. 聚乙烯在复合应力场中临界状态挤出成型的研究. *中国塑料*, 2003, 17(9): 65
- 吴世见, 陈利民, 申开智. 单向拉伸流场中挤出双向自增强透明 HDPE 管材. *工程塑料应用*, 2002, 30(8): 23
- 吴世见, 郭建明, 申开智. 制备高性能注塑和挤出制品的形态控制技术. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(3): 58

MORPHOLOGY CONTROL TECHNOLOGIES OF THE POLYMER MOLDING AND PROCESSING

Shen Kaizhi, Gao Xueqin, Li Youbing

(College of Polymer Science and Engineering in Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT This paper introduces the morphology control technologies of the polymer processing, and introduces particularly oscillating packing injection molding, median and low frequency vibration injection molding and extrusion molding in the compound stress field. These morphology control technologies can all change the morphology of polymer effectively and improve mechanical performance.

KEYWORDS polymer, molding and processing, morphology control technologies

弹性体增韧改性聚合物的最新研究进展

魏 刚^{1,2} 黄 锐¹

(1. 四川大学高分子材料与工程学院, 成都 610065; 2. 西华大学材料学院, 成都 610039)

摘要 针对传统的弹性体增韧普遍存在“增韧不增强”的缺点,在分析弹性体增韧机理和影响增韧效果的因素基础上,综述了采用弹性体增韧使聚合物改性材料获得较高强韧性的最新研究进展。

关键词 弹性体 增韧 增强 强韧性 研究进展

上个世纪 80 年代前后,高分子材料科学发生了重大转折。在这之前,高分子材料科学主要集中在材料合成化学、合成产物结构与性能的研究。而合成开发一种新的聚合物,由于高的成本和复杂的技术要求,而变得十分困难。这种途径已不再是发展高分子结构材料的主流。80 年代以来,高分子材料的研究重点转向聚合物凝聚态物理、材料加工与高性能化、功能化等方面;或通过加工改变单一聚合物聚集态,或将不同聚合物共混使性能一般的普通高分子材料变成可工程应用的高性能聚合物材料。

对现有聚合物通过共混增韧、复合增强等改性方法,使其成为高性能结构材料是高分子材料科学近十几年来取得重要成就的前沿课题。在共混技术中开发了原位复合、分子复合、互穿网络等新技术。工程塑料是能在较宽温度范围承受机械应力作为结构材料使用的高分子材料。高性能工程塑料的制备仍将是高分子材料科学的研究热点^[1,2]。

据统计^[3],在众多需要改善的聚合物的性能如冲击韧性、加工性能、拉伸强度、弹性模量、热变形稳定性、燃烧性能、热稳定性、尺寸稳定性中,冲击韧性、拉伸强度和加工性最重要,是聚合物材料改性的主要目标。作为结构材料的高分子,它的强度和韧性是两项最重要的力学性能指标。以往的研究表明,橡胶能有效地增韧,但会造成强度、刚度较大幅度下降。因此,如何获得高强高韧的综合性能优良的高分子材料,实现同时增韧增强一直是高分子材料科学研究中的一个重要课题和应用研究热点。

目前,通过对弹性体增韧机理更深入的认识,寻找更有效的增韧改性剂,改善增韧效果,设法补偿或消除弹性体带来的不利影响,全面提高弹性体增韧聚合物材料的综合性能,成为橡胶弹性体增韧改性聚合物研究的重点。

1 增韧机理

1956 年,Merz 等^[4]首次提出橡胶增韧塑料机

理——微裂纹机理。随后,又相继出现了许多关于橡胶增韧聚合物的理论,如裂纹核心理论、次级温度转变理论、多重银纹理论、剪切屈服理论、银纹-剪切带理论、银纹支化理论、逾渗理论和损伤竞争准则判据等。从 20 世纪 50 年代初到 60 年代中期,形成了早期的增韧机理,这一时期的理论为以脆性聚合物为基体的橡胶增韧机理奠定了基础。70 年代,对增韧机理的研究逐渐转移到以相对较韧的聚合物为基体的共混物的增韧机理上来。80 年代以来,人们对增韧过程、基体和增韧剂的特性及它们与增韧机理的关系有了新的认识,提出了临界基体层厚度、空穴化及损伤竞争准则判据,增韧机理的研究由简单的定性解释向模型化、定量化的方向发展^[5,6]。通过对增韧机理和影响材料韧性的因素的研究,为新型弹性体的材料设计与应用,最终获得综合性能优良的高抗冲聚合物材料提供了强有力的理论支持。

1.1 能量直接吸收理论(微裂纹机理)

Merz 等在 1956 年提出橡胶增韧塑料的理论。该理论认为:当材料受到冲击时会产生微裂纹,而橡胶颗粒跨越裂纹两岸,裂纹要发展就必须拉伸橡胶颗粒,橡胶颗粒在被拉伸的过程中吸收大量的冲击能量,从而提高了材料的冲击强度。

1.2 次级温度转变理论

该理论由 Nielsen 提出。Nielsen 指出聚合物的韧性常常与次级转变温度有关^[7],如 PC、POM 等都有 -40℃ 以下的低温转变峰,因而具有较高的冲击强度。但是有的材料(如 PPO)并无明显的低温转变峰,冲击强度也很高;某些聚合物如聚甲基丙烯酸环己酯,虽有明显的低温次级转变峰,冲击强度却很低。所以,该理论不能作为普遍的规律,但这种看法对橡胶增韧塑料的研究仍有一定的价值。实际上橡胶的增韧效果与其 T_g 的高低关系密切。

1.3 裂纹核心理论

1960 年,Schmitt^[8]提出了裂纹核心理论。他认