

# PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料的制备与研究

俞飞 宁平\* 李文波 王维 甘典松 黎春发

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘要** 采用熔融共混法制备了聚苯硫醚(PPS)/乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)/玻璃纤维(GF)/埃洛石纳米管(HNTs)混杂复合材料,研究了其力学性能、热性能、阻燃性能及其微观形态。结果表明,当E-MA-GMA在PPS/E-MA-GMA共混体系中的质量分数为12%、GF的质量分数为30%、HNTs质量分数为6%时,复合材料具有较好的综合性能。此时复合材料的拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度较纯PPS分别提高了145.3%、83.2%、338.3%,复合材料的热变形温度达到237.1℃;极限氧指数高达52.5%。扫描电子显微镜显示E-MA-GMA较均匀地分散在PPS基体中,GF、HNTs在基体树脂体系中表现出不同的尺寸;偶联剂的应用极大地改善了GF、HNTs与PPS基体树脂之间的界面结合。

**关键词** 聚苯硫醚 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 玻璃纤维 埃洛石纳米管 混杂复合材料

聚苯硫醚(PPS)是一种特种工程塑料,不仅具有较高的强度和良好的尺寸稳定性,而且具有优良的耐热性、突出的耐化学腐蚀性、阻燃性和良好的加工性能,能在恶劣环境下长期使用<sup>[1-2]</sup>。但由于PPS的高结晶的特征使它既硬又脆,因而在应用上受到限制。为克服PPS的缺点,扩大其应用范围,有必要将PPS与其它聚合物如尼龙等进行共混改性,与玻璃纤维(GF)或碳纤维等进行复合改性,以制备综合性能更好的复合材料<sup>[3-5]</sup>。乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)一般用作相容剂<sup>[6-7]</sup>,笔者将其用作增韧剂,希望其能够在较大程度上提高PPS的冲击性能。PPS/GF复合材料一般具有较高的强度和热变形温度<sup>[8-9]</sup>,但是其冲击性能还不能满足某些特定场合的要求。埃洛石(HNTs)是一种天然的多壁纳米管状材料,由硅氧四面体和铝氧八面体组成,属高岭石类,目前HNTs已作为一种新型的聚合物增强材料得到研究<sup>[10-12]</sup>。因HNTs之间相互作用力不强,易于分散,理论上可以显著增强PPS/E-MA-GMA共混体系,是一种既经济又高效的新型填充改性材料。笔者在PPS/E-MA-GMA共混体系的基础上先后引入GF和HNTs,希望通过GF来提高PPS/E-MA-GMA共混体系的强度,最后在PPS/E-MA-GMA/GF复合体系中引入HNTs来进一步提高复合材料的综合性能,降低生产成本,制得性能优异的PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs混杂复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PPS: 注塑级 PPS-hb, 四川德阳化学有限公司;

E-MA-GMA: AX8900, 法国阿科玛公司;

GF: 无碱无捻长纤维, 北京兴旺玻璃纤维有限公司;

HNTs: 产自四川叙永, 实验室处理、精制;

偶联剂: KH550, 上海晶科生物有限公司。

### 1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: LTE-26-40型, 泰国 Labtech Engineering 有限公司;

双螺杆注塑机: EC75N II型, 日本 Toshiba Machine 有限公司;

毛细管流变仪: CFT-500D-PC型, 日本岛津公司;

拉伸、弯曲实验机: ZwickZ010型, 德国 Zwick/Roell 公司;

冲击实验机: Zwick5113型, 德国 Zwick/Roell 公司;

热变形温度(HDT)仪: 意大利西斯特科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Nova Nano SEM 430型, 美国 FEI 公司。

### 1.3 试样制备

将PPS和HNTs在120℃下, 真空干燥10 h。按一定比例将PPS、E-MA-GMA、HNTs混合均匀, 然后在双螺杆挤出机上挤出, 同时在靠近机头处引入长GF, 切粒。挤出机温度依次为302、302、305、305、305、305、305、300、290℃; 螺杆转速为180 r/min, 喂料速度20 r/min。将所造的粒子于真空烘箱

\* 通讯作者

收稿日期: 2011-07-05

中在 120℃下干燥 10 h, 然后注塑成标准试样, 注塑温度依次为 305、310、310、310、305℃, 螺杆转速 100 r/min, 注塑压力 75 MPa。GF 和 HNTs 都利用 KH550 进行表面处理, KH550 质量分数均为 0.5%。

1.4 性能测试

- 冲击性能按 ASTM D256 – 2006 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 – 2006 测试;
- 弯曲性能按 GB/T 9341 – 2000 测试;
- DSC 测试: 在 N<sub>2</sub> 保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 25℃加热到 330℃, 恒温 3 min, 消除热历史, 然后以 10℃/min 降温至 25℃, 记录降温曲线, 最后以 10℃/min 升温至 330℃;

熔体流动速率 (MFR) 测试: 毛细管直径为 1 mm, 长径比  $L/D = 30$ , 剪切速率为  $70 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ , 负荷 5 kg, 实验温度为 300℃;

SEM 观察: 将液氮中淬断的挤出试样, 经喷金处理 60 s 后, 用 SEM 观察断面表面形貌并拍照, 加速电压为 10 kV;

极限氧指数 (LOI) 按 GB/T 2406 – 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的静态力学性能及加工性能

(1) E-MA-GMA 含量对 PPS/E-MA-GMA 共混体系的影响

表 1 为 E-MA-GMA 含量对 PPS/E-MA-GMA 共混体系的力学性能和加工性能的影响。

| 项 目                                            | PPS/E-MA-GMA 质量比 |       |      |       |       |       |       |
|------------------------------------------------|------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                                                | 100/0            | 96/4  | 92/8 | 90/10 | 88/12 | 84/16 | 80/20 |
| 拉伸强度/MPa                                       | 58.5             | 71.7  | 63.6 | 59.8  | 56.5  | 50.0  | 43.7  |
| 断裂伸长率/%                                        | 4.5              | 7.5   | 10.0 | 11.0  | 11.8  | 13.0  | 16.0  |
| 弯曲强度/MPa                                       | 113.2            | 101.6 | 89.1 | 81.0  | 78.6  | 69.4  | 61.9  |
| 缺口冲击强度/<br>$\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$      | 32.6             | 43.8  | 74.5 | 131.1 | 433.6 | 469.2 | 619.8 |
| MFR/<br>$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ | 60.3             | 57.8  | 56.7 | 50.2  | 45.5  | 42.3  | 40.6  |

由表 1 可以看出, E-MA-GMA 的含量对共混体系缺口冲击强度的影响非常明显, 当 E-MA-GMA 质量分数为 10% ~12% 时, 缺口冲击强度有突变现象。当 E-MA-GMA 质量分数为 12% 时, 共混体系的缺口冲击强度较纯 PPS 提高了约 12 倍, 说明 E-MA-GMA 是 PPS 非常有效的增韧剂。另外, 共混体系的拉伸强度随着 E-MA-GMA 含量的增加先增加后下降; 断裂伸长率随着 E-MA-GMA 含量的增加而不断提高。这可能是因为 E-MA-GMA 含量较少时其在

共混体系中作为成核剂使 PPS 的结晶度增加, 拉伸强度增加; 而当含量增加时, 作为增韧剂的 E-MA-GMA 固有的低模量特性使得材料的拉伸强度下降。共混体系的弯曲强度随着 E-MA-GMA 含量增加不断地下降, 原因可能是 E-MA-GMA 弹性体本身具有较低的弯曲强度。

由表 1 还可以看出, MFR 随着 E-MA-GMA 含量的增加缓慢下降, 可能是因为 E-MA-GMA 本身粘度较大, MFR 较小, 使得共混体系粘度及 MFR 随着 E-MA-GMA 含量的增加不断下降。但在注塑过程中 PPS/E-MA-GMA 共混体系明显较纯 PPS 容易注塑成型, 这可能是因为 E-MA-GMA 对金属的附着力较小, 使得复合材料即使在 MFR 下降的时候, 加工性能也会提高。综合考虑, 将 E-MA-GMA 在 PPS/E-MA-GMA 共混体系中的质量分数保持为 12% 左右。

(2) GF 含量对 PPS/E-MA-GMA/GF 复合体系的影响

保持 E-MA-GMA 在 PPS/E-MA-GMA 共混体系中的质量分数为 12% 左右, 研究了 GF 含量对 PPS/E-MA-GMA/GF 复合体系力学性能和加工性能的影响, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着 GF 含量的增加, 复合体系的拉伸强度、弯曲强度提高非常明显, 当 GF 质量分数为 30% 时, 拉伸强度较不加 GF 提高了 127.6%, 弯曲强度提高了 128.6%。随着 GF 含量的增加, PPS/E-MA-GMA/GF 复合体系的缺口冲击强度虽然有下降, 但当 GF 质量分数为 30% 时, 较纯 PPS 还是提高了 500.6%。另外, MFR 随着 GF 含量的增加不断下降, 这主要是因为 GF 在复合材料中具有较大的长径比, 使得熔体流动性能下降且 GF 含量越多效果越显著。故确定 GF 质量分数为 30%, 然后对 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料进一步进行纳米填料增强研究。

表 2 GF 含量对 PPS/E-MA-GMA/GF 复合体系性能的影响

| 项 目                                            | PPS/E-MA-GMA/GF 质量比 |          |         |         |         |
|------------------------------------------------|---------------------|----------|---------|---------|---------|
|                                                | 88/12/0             | 70/10/20 | 62/8/30 | 53/7/40 | 44/6/50 |
| 拉伸强度/MPa                                       | 56.5                | 111.8    | 128.6   | 137.8   | 138.3   |
| 断裂伸长率/%                                        | 11.8                | 6.3      | 6.1     | 5.8     | 5.4     |
| 弯曲强度/MPa                                       | 78.6                | 158.5    | 179.7   | 196.0   | 199.3   |
| 缺口冲击强度/<br>$\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$      | 433.6               | 172.8    | 195.8   | 199.9   | 186.0   |
| MFR/<br>$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ | 45.5                | 29.5     | 20.7    | 16.3    | 13.4    |

(3) HNTs 用量对 PPS/E-MA-GMA/GF/HNT 混杂复合材料性能的影响

固定 GF 质量分数为 30%, 保持 E-MA-GMA 在

PPS/E-MA-GMA 共混体系中的质量分数为 12% 左右,研究了 HNTs 含量对 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料力学性能和加工性能的影响,如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着 HNTs 含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度都先增加后下降,当 HNTs 质量分数为 6% 时,两者均达到最大值,弯曲强度较不加 HNTs 时提高了 17.3%,拉伸强度提高了 11.6%。这是因为 HNTs 作为无机填料,本身具有较大的强度,且具有管状纳米结构,有着较大的长径比,在复合材料中扮演着传递载荷和应力的角色,因此 HNTs 可以显著增加复合材料的强度,提高复合材料的刚性。而当 HNTs 质量分数超过 6% 时,可能纳米材料本身团聚现象开始变得明显,使传递载荷和应力的能力下降,从而导致复合材料强度下降。

表 3 HNTs 含量对 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料性能的影响

| 项 目                              | PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 质量比 |               |               |               |               |                |
|----------------------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
|                                  | 62/8/<br>30/0            | 60/8/<br>30/2 | 58/8/<br>30/4 | 56/8/<br>30/6 | 55/7/<br>30/8 | 53/7/<br>30/10 |
| 拉伸强度/MPa                         | 128.6                    | 135.4         | 142.8         | 143.5         | 143.0         | 140.3          |
| 断裂伸长率/%                          | 6.1                      | 5.8           | 5.7           | 5.6           | 5.4           | 5.3            |
| 弯曲强度/MPa                         | 179.7                    | 187.6         | 203.0         | 207.4         | 210.8         | 203.7          |
| HDT/℃                            | 169.2                    | 184.7         | 209.5         | 237.1         | 249.2         | 263.6          |
| 缺口冲击强度/<br>J·m <sup>-1</sup>     | 195.8                    | 179.0         | 160.6         | 142.9         | 136.9         | 128.5          |
| MFR/<br>g·(10 min) <sup>-1</sup> | 20.7                     | 42.4          | 36.7          | 31.1          | 26.6          | 22.2           |

由表 3 还可看出,复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度都随着 HNTs 含量的增加不断下降,这主要是由于材料的韧性对无机填料含量的增加比较敏感,但其冲击性能依然比纯 PPS 高得多。当 HNTs 质量分数为 6% 时,缺口冲击强度较纯 PPS 提高了 338.3%。另外,随着 HNTs 含量的增加,复合材料的耐热性显著提高,当 HNTs 质量分数为 6% 时,HDT 达到 237.1℃,当 HNTs 质量分数为 10% 时,HDT 高达 263.6℃。这主要是因为 HNTs 的本身特殊的纳米管状结构可以有效地提高复合材料的刚性,致使材料具有较好的耐热性能。

复合材料的 MFR 随着 HNTs 含量增加先上升后下降,这主要是因为少量 HNTs 在材料中起到了内增塑的作用使得材料的 MFR 增加,当含量较多时 HNTs 本身的团聚可能使得 MFR 下降。

2.2 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的阻燃性能

(1) PPS/E-MA-GMA 共混体系的阻燃性能

表 4 所示为 PPS/E-MA-GMA 共混体系的阻燃

性能。从表 4 可以看出,随着 E-MA-GMA 含量的增加,PPS/E-MA-GMA 复合材料的 LOI 不断下降,当 E-MA-GMA 质量分数为 12% 时,LOI 为 42.2%,较纯 PPS 下降了 7.8%。这主要是由于 E-MA-GMA 本身 LOI 较低,容易燃烧,故使得共混体系 LOI 随 E-MA-GMA 含量的增加而不断下降。

表 4 PPS/E-MA-GMA 共混体系的阻燃性能

| PPS/E-MA-GMA<br>质量比 | 100/0 | 96/4 | 92/8 | 90/10 | 88/12 | 84/16 | 80/20 |
|---------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| LOI/%               | 50.0  | 49.1 | 47.8 | 45.9  | 42.2  | 39.1  | 37.5  |

(2) PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料的阻燃性能

表 5 所示为 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料的阻燃性能。从表 5 可以看出,加入 GF 后,PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料的 LOI 不断上升,当 GF 质量分数为 30% 时,LOI 为 46.8%,较纯 PPS 只下降了 3.2%。

表 5 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料的阻燃性能

| PPS/E-MA-GMA/<br>GF 质量比 | 100/0/<br>0 | 88/12/<br>0 | 70/10/<br>20 | 62/8/<br>30 | 53/7/<br>40 | 44/6/<br>50 |
|-------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| LOI/%                   | 50.0        | 42.2        | 44.8         | 46.8        | 47.8        | 48.2        |

(3) PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的阻燃性能

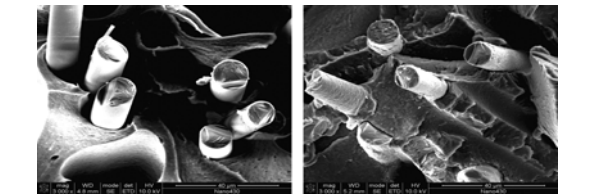
表 6 所示为 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的阻燃性能。从表 6 可以看出,随着 HNTs 含量的增加,PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的 LOI 先增加后下降,当 HNTs 质量分数为 6% 时,LOI 达到最大值为 52.5%,较纯的 PPS 上升了 2.5%。这主要是由于 HNTs 本身含有少量结晶水,故在燃烧过程中 HNTs 中的结晶水吸热蒸发使得 LOI 上升。

表 6 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料阻燃性能

| PPS/E-MA-GMA/<br>GF/HNTs 质量比 | 62/8/30/0 | 60/8/30/2 | 58/8/30/4 | 56/8/30/6 |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LOI/%                        | 46.8      | 47.6      | 51.0      | 52.5      |

3 SEM 分析

图 1 所示为 GF 未经表面处理和经表面处理后的 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料断面的 SEM 照片。



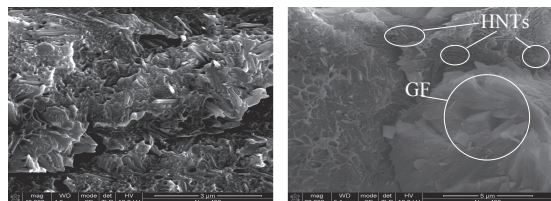
(a) 未经处理的 GF; (b) 经过 KH550 处理的 GF

图 1 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料断面的 SEM 照片

从图 1a 可以看出,未经 KH550 处理的 GF 与基

体粘接效果不好,GF 脆断拔出遗留下的孔壁很光滑;而从图 1b 可以看出,经表面处理后 GF 与基体粘接效果明显改善,GF 脆断拔出遗留下的孔壁较粗糙,说明用 KH550 处理后可明显改善两相界面之间的粘接。

图 2 所示为 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料断面的 SEM 照片( HNTs 与 GF 均经 KH550 处理)。从图 2a 可以看出,经 KH550 处理的 HNTs 能较好地分散于基体树脂中、且以纳米管状的形式分布;从图 2b 可以看出,复合材料中 GF 及 HNTs 的尺寸差别很大,表现为不同填料的复合增强。



(a)

(b)

a—HNTs 在复合材料中的分布状态;

b—GF 与 HNTs 在复合材料中的分布状态

图 2 PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 复合材料的 SEM 照片

#### 4 结论

(1) E-MA-GMA 可有效提高 PPS 的冲击性能,且当 E-MA-GMA 质量分数为 12% 时,冲击强度较纯 PPS 提高了约 12 倍。

(2) GF 的加入可明显改善 PPS/E-MA-GMA 的拉伸强度和弯曲强度,且当 GF 质量分数为 30% 时,PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料综合性能最佳。

(3) HNTs 可有效改善 PPS/E-MA-GMA/GF 复合材料的力学性能和耐热性能,并进一步降低成本,且当 HNTs 质量分数为 6% 时,PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料的综合性能最佳。

(4) GF 和 HNTs 可明显提高 PPS/E-MA-GMA 的 HDT。且当 GF 质量分数为 30%、HNTs 质量分数为 6% 时,PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料的 HDT 达到 237.1℃。

(5) GF 及 HNTs 的加入可明显提高复合材料的阻燃性能,当 GF 质量分数为 30%、HNTs 质量分

数为 6% 时,PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs 混杂复合材料的 LOI 高达 52.5%。

(6) SEM 分析证明,经 KH550 处理过的 GF 和 HNTs 与基体有较好的界面结合,且 HNTs 以纳米管状的结构分散于基体中。

#### 参考文献

- [1] Guo Yunlong, Bradshaw R D. Long-term creep of polyphenylene sulfide( PPS) subjected to complex thermal histories: The effects of nonisothermal physical aging[ J ]. *Polymer*, 2009, 50( 16) : 4 048 - 4 055.
- [2] Jiang Zhenyu, Gyurova L A, Schlarb A. K, et al. Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO<sub>2</sub> particles[ J ]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68( 3 - 4) : 734 - 742.
- [3] Chen C M, Hsieh T E, Liu M O. Preparation of epoxy-modified polyethylene by graft extrusion and its applications to polyphenylene sulfide alloys as a compatibilizer[ J ]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68( 9) : 1 307 - 1 313.
- [4] Gopakumar T G, Ghadage R S, Ponrathnam S, et al. Poly( phenylene sulfide) /liquid crystalline polymer blends. 1. Non-isothermal crystallization kinetics[ J ]. *Polymer*, 1997, 38( 9) : 2 209 - 2 214.
- [5] Konieczna M, Markiewicz E, Jurga J. Dielectric properties of polyethylene terephthalate/polyphenylene sulfide/barium titanate nanocomposite for application in electronic industry[ J ]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50( 8) : 1 613 - 1 619.
- [6] 刘涛,赵正达,顾书英. AX8900 增容聚乳酸/PBAT 共混体系的研究[ J ]. *塑料工业*, 2009, 37( 3) : 75 - 77.
- [7] 刘若澜,李澜鹏,尹波,等. E-MA-GMA 对 PC/PET 共混物相容性的影响[ J ]. *合成树脂及塑料*, 2010, 27( 1) : 21 - 23.
- [8] 王港,芦文,陈晓媛,等. 玻纤增强聚苯硫醚复合材料的增韧研究[ J ]. *中国塑料*, 2006, 20( 3) : 64 - 66.
- [9] 陈晓媛,芦文,刘际伟,等. 玻纤增强聚苯硫醚复合材料制备工艺与性能的研究[ J ]. *塑料工业*, 2004, 32( 11) : 19 - 21.
- [10] Guimaraes L, Enyashin A N, Seifert G, et al. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models[ J ]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114( 26) : 11 358 - 11 363.
- [11] hao M, Liu P. Halloysite nanotubes/polystyrene ( HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization[ J ]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 94( 1) : 103 - 107.
- [12] 甘典松,宁平,冉进成,等. PA66/TLCP/HNTs 纳米管复合材料的制备与性能[ J ]. *工程塑料应用*, 2010, 38( 11) : 16 - 19.

#### PREPARATION AND RESEARCH OF PPS/E-MA-GMA/GF/HNTs COMPOSITES

Yu Fei, Ning Ping, Li Wenbo, Wang Wei, Gan Diansong, Li Chunfa

( College of Material Science of and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT** Polyphenylene sulfide( PPS) /Ethylene-methacrylate-glycidyl methacrylate( E-MA-GMA) /Glass fiber( GF) /Halloysite nanotubes( HNTs) hybrid composites were prepared by means of melt blending. The mechanical properties, thermal property, flame-retardant property and the morphologies of the composites were investigated. The results showed that when the mass fraction of E-

MA-GMA in PPS/E-MA-GMA blends was 12%, the mass fraction of GF and HNTs was 30% and 6%, the composites had better comprehensive properties. The tensile strength, flexural strength and notched impact strength of composites were increased by 145.3%, 83.2%, 338.3% respectively compared with pure PPS. The limit oxygen index was up to 52.5% and heat distortion temperature achieved about 237.1°C. SEM revealed that GF and HNTs had good dispersibility in the matrix of PPS, and the diameter of GF was different with that of HNTs. The application of coupling agent KH550 improved interface bonding of GF, HNTs and PPS.

**KEYWORDS** PPS, ethylene-methacrylate-glycidyl methacrylate, glass fiber, halloysite nanotubes, hybrid Composites

## 拜耳聚氨酯新工艺提名德国可持续发展大奖

凭借使用二氧化碳生产塑料的创新工艺,拜耳成为本年度德国可持续发展大奖的宠儿。公司入选“德国最可持续发展倡议”奖项三甲之列。拜耳因“梦想制造”研究项目而获得提名,该研究项目旨在将温室气体二氧化碳转变为一种有用的原材料,从而替代化工行业使用的石油等日益稀缺的资源。

作为“德国可持续发展日”庆祝活动的一部分,将于今年11月4日在杜塞尔多夫宣布各类奖项获奖者名单。拜耳获评审委员会提名,这意味着公司的承诺“能源高效、节能环保地使用二氧化碳”得到了认可。据引用,在生产过程中使用二氧化碳这种对气候有害的废弃产品,是拜耳一直不懈追求的。

据全权负责该项目的拜耳材料科技子集团首席执行官说,凭借内部协作和应用研究的模范组合,“梦想制造”能够为化工行业的基础性领域——原材料领域带来显著变化。

新工艺流程目前正处于全面测试阶段,目标是2015年开始工业化生产。今年2月开始,拜耳位于勒沃库森的试点工厂投产,使用来自发电行业的二氧化碳,生产聚氨酯的化学前体。聚氨酯广泛应用于日常生活之中,有助于节约能源并保护气候。聚氨酯用于建筑物隔热保温时,所节约的能源,是其生产过程中所消耗能源的70余倍。

该项目现在使用的二氧化碳来源于莱茵集团电力公司运营的一家电厂。而除了拜耳技术服务之外,该项目的合作伙伴还包括位于亚琛的CAT催化中心以及亚琛工业大学。该大学负责对这项新工艺流程开展全面的生态和经济勘察,同时将其与传统的工艺流程和产品进行比较。

德国可持续发展奖从2008年开始颁发,每年度评选一次,并获得了德国联邦总理的支持。该奖项用于表彰积极致力于将经济成功与社会责任和环境保护相结合并发挥模范表率作用的公司。

(工程塑料网)

## 尼龙行业陷入全面亏损境地

因己内酰胺价格涨势几近疯狂,目前全国尼龙行业已陷入全面亏损境地,骨干企业纷纷表示生存已经十分困难,盈利更是奢谈。这是从8月21日结束的2011年度中国橡胶工业协会骨架材料专业委员会会员大会上获得的信息。

己内酰胺的价格从2010年4月开始一路狂飙。2010年4月22日进口己内酰胺现货价为22400元/t,今年2月己内酰胺现货价就已飞涨至28000元/t,目前外盘报价升至3600美元/t,国内售价也维持在28500元/t的水平并继续看涨。

己内酰胺是尼龙最主要的原料,而尼龙属于成本推动型,对上游原料的价格传导十分敏感。因己内酰胺价格暴涨,目前轮胎用尼龙生产已经100%亏损,纺织用尼龙大部分亏损,很多装置开始停产,尼龙企业经营风险明显加剧。

此外,现在尼龙切片售价与己内酰胺价格已经相同,下游薄膜价格与切片价格持平。极高的原料成本,已经把这些年来国内尼龙聚合及纺丝产业通过技术创新辛苦赢得的国际竞争力抵消;以民营资本为投资主体的尼龙6下游企业多年的积累将化为乌有,下游产业10多万人的就业问题面临严峻考验。

据神马实业股份有限公司、江苏骏马集团、江苏海阳化纤有限公司等企业反映,己内酰胺的供货价格已完全背离其生产成本。其价格飞涨,一个直接的原因就是我国商务部立案对原产于欧盟和美国的进口己内酰胺进行反倾销调查。2010年4月立案,5月和6月中国大陆当月合同货成交价就比欧洲高出了454美元/t和353美元/t。2010年中国大陆进口合同价比欧洲合同价平均高148美元/t。

我国内地己内酰胺进口关税一直很高(今年法定关税9%,暂定7%,而中国台湾1%、日本4%、韩国3%),且与尼龙纤维关税倒挂2%~4%,已经严重影响了中国内地尼龙切片、长丝及其下游企业的竞争力。如果再加征反倾销税,即按初裁平均税率8%计算,就会大幅增加国内切片生产成本284.9美元/t,更加削弱尼龙产业链的竞争力。

(中国色母粒网)

## 奥地利研究人员研发出真菌降解塑料方法

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是当今用途十分广泛的工程塑料,却难以自然降解。奥地利研究人员研发出一种利用真菌降解这种材料并使其循环利用的新方法。

酶是一种特殊的蛋白质,可起到生物催化剂的作用。此前,奥地利格拉茨技术大学和维也纳技术大学等机构的研究人员已在一些真菌菌株中发现了能“拆解”PET的酶。

基于前人的研究成果,奥地利工业生物技术中心11日报告说,他们借助基因工程技术,提高了利用真菌及其产生的酶将PET材料高效分解成初始单体的能力。分解出的初始单体能重新用于生产优质材料。

奥地利工业生物技术中心酶与聚合物研究组组长说,这种工艺能避免产生垃圾,使资源得以再利用,且对环境无害。

目前,该中心已与一些企业建立了伙伴关系,以开展应用实验。研究人员还计划进一步提高真菌分解PET垃圾的速度,从目前的约24h缩短到几小时。

(工程塑料网)