

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.026

环氧树脂复合材料的摩擦学性能研究^{*}

牛永平^{1,2},王勇峰^{1,2},汪小伟¹,张军凯¹,张永振²

(1. 河南科技大学化工与制药学院,河南洛阳 471023; 2. 河南省材料摩擦学重点实验室,河南洛阳 471023)

摘要:综述了环氧树脂复合材料摩擦学性能研究的前沿进展,从无机润滑填料、纳米填料、纤维、有机填料的单一填充以及无机/无机、有机/无机、纤维/填料复合填充等方面阐述了环氧树脂复合材料中填充不同填料改性对其摩擦磨损性能的影响。复合填充多种填料可提高环氧树脂复合材料的耐磨损性能,降低其摩擦系数,使环氧树脂复合材料具有更优异的摩擦学性能。

关键词:环氧树脂;复合材料;填充改性;摩擦;磨损

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0117-05

Study on Tribological Properties of Epoxy Composites

Niu Yongping^{1,2}, Wang Yongfeng^{1,2}, Wang Xiaowei¹, Zhang Junkai¹, Zhang Yongzhen²

(1. School of Chemical Engineering & Pharmaceuticals, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Key Laboratory of Materials Tribology of Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: The research progress of tribological properties of epoxy composites were reviewed. The filling effects of the single and multi-component fillers, including inorganic lubricants, nano materials, fibers and organics, on friction and wear properties of epoxy composites were summarized and evaluated. A right combination of fillers can be expected to improve the wear resistance and decrease the frictional coefficient of the epoxy resin to make epoxy resin composites having excellent tribological properties.

Keywords: epoxy resin; composite; filler modification; friction; wear

环氧树脂具有附着力强、力学性能高、尺寸稳定性好和化学稳定性优良等优异性能,是一种应用非常广泛的热固性树脂。然而,固化后的三维交联网状结构导致了环氧树脂脆性高、磨损率高等缺点^[1]。为了改善环氧树脂的性能缺陷,需要对环氧树脂进行物理改性或者化学改性,以使其具有更优异的综合性能^[2-3]。

填充改性是环氧树脂物理改性通常采用的方法^[4-5],通过在环氧树脂中加入填料来强化环氧树脂复合材料的力学性能,提高环氧树脂复合材料在摩擦过程中对载荷的承受能力;同时,添加填料降低了环氧树脂与摩擦副对偶面之间的粘结性,且在摩擦过程中容易形成转移膜;转移膜隔离了摩擦表面的直接接触,使复合材料与对偶面之间的摩擦转变为复合材料与转移膜之间的摩擦,改善了摩擦副之间的摩擦学状态,降低了环氧树脂复合材料的摩擦系数和磨损率,提高了环氧树脂复合材料的摩擦学性能。

1 单一填料填充改性

添加不同种类的单一填料,例如无机、有机、纤维和纳米填料便可显著改善环氧树脂的力学性能和摩擦学性能。

1.1 无机填料

填充改性环氧树脂常用的无机填料主要包括石墨和二

硫化钼等无机固体润滑材料、碳纤维和玻璃纤维等纤维类材料以及各种纳米材料等。

(1) 无机固体润滑材料。

无机固体润滑材料石墨和二硫化钼均为层状结构,层状结构中的层与层之间作用力小易产生相对滑动^[6-7],在环氧树脂中填充石墨和二硫化钼可以降低复合材料的摩擦系数和磨损率。

梁文军等^[8]发现,石墨的加入提高了环氧树脂的物理力学性能,石墨可以在一定程度上阻止环氧树脂缺陷处裂纹的扩展,提高环氧树脂的耐磨损性能。具有润滑性的石墨能够有效减小摩擦系数,当石墨含量增大时,环氧树脂复合材料的摩擦系数随之减小。在模拟井下腐蚀溶液介质(pH=2.97)中进行电化学性能测试结果表明,添加石墨有助于提高环氧树脂复合材料的耐腐蚀性能和防水性能。

二硫化钼中层与层间硫原子间的结合力极小,硫原子和金属间的粘附力较强,填充二硫化钼能够附着在金属对偶面起到润滑作用。二硫化钼的粒径大小决定了其在摩擦配

^{*} 国家自然科学基金项目(51175149)

联系人:牛永平,博士,主要从事聚合物材料摩擦学研究

收稿日期:2015-04-06

副对偶面的附着强度和覆盖程度,随着二硫化钼粒径的减小,其在对偶面的附着强度与覆盖程度都得到明显提高,含有二硫化钼复合材料的减摩耐磨性能也得以大幅提高。李凤兰等^[9]用二硫化钼填充改性环氧树脂,发现加入二硫化钼可以降低环氧树脂复合材料的摩擦系数,提高复合材料的耐高低温、耐介质等性能。环氧树脂/二硫化钼复合材料的柔韧性、附着力和耐冲击性能优良,耐溶剂性能良好且不腐蚀金属底材,可以作为飞机用固体膜润滑剂。

(2) 纤维类填料。

纤维类填料具有较高的强度和刚度,常用来增强环氧树脂以获得优良的力学性能。随着环氧树脂应用领域的扩展,利用纤维类填料来改善环氧树脂摩擦磨损性能的研究也越来越引起重视^[10-11]。

碳纤维作为环氧树脂的填料可起到承受载荷和传递载荷的作用^[12],碳纤维的加入提高了复合材料的承载能力,减小了复合材料的磨损率。黄丽坚等^[13]用碳纤维改性环氧树脂,发现在摩擦过程中碳纤维起到力学支撑和束缚基体的作用,碳纤维中的石墨层结构还可以起到自润滑作用。在碳纤维质量分数为0~20%范围内,碳纤维的加入改善了环氧树脂复合材料的摩擦学性能,随着碳纤维质量分数的增加,复合材料的摩擦磨损性能逐步提高。

芳纶纤维作为有机合成纤维,具有高强度、高弹性模量和耐化学腐蚀等优异性能。李丹等^[14]以石墨和二硫化钼改性环氧树脂为基础配方,考察了添加不同含量芳纶纤维对环氧树脂摩擦学性能的影响。与环氧树脂基础配方相比,添加芳纶纤维的复合材料具有较低的摩擦系数和摩擦界面温度,其摩擦学特性优于基础配方。通过微观分析表明,芳纶纤维的加入有利于基础配方中石墨和二硫化钼的挤出,并在摩擦表面形成自润滑膜,从而使复合材料表现出较好的减摩和抗黏着性能。

(3) 纳米填料。

纳米材料具有表面效应和小尺寸效应等特性,是一类新兴的功能材料。利用纳米材料表面积大、表面能高的特点,填充改性环氧树脂会产生极好的界面效应。界面效应增强了两相间的结合力,提高了环氧树脂的强度和韧性,改善了环氧树脂的摩擦学性能和力学性能。

Wang Huaiyuan等^[15]用核壳结构的纳米Ni@NiO填充改性环氧树脂,发现在纳米Ni@NiO质量分数为1%~12%范围内,纳米Ni@NiO可以有效降低环氧树脂复合材料的摩擦系数和磨损率。纳米Ni@NiO的加入修复了对偶面缺陷,并有助于转移膜的形成,转移膜的形成提高了纳米复合材料的耐磨损性能。当纳米Ni@NiO质量分数为5%时,纳米Ni@NiO复合材料具有最佳的力学性能和摩擦学性能。

M. Campo等^[16]用碳纳米管填充改性环氧树脂,研究了碳纳米管含量和类型对环氧树脂复合材料摩擦磨损性能的影响。相对于纯环氧树脂,不同类型和含量的纳米复合材料均表现出较低的摩擦系数和磨损率。在碳纳米管质量分数为0.1%~0.5%范围内,纳米复合材料的耐磨损性能随着碳纳米管含量的增加而逐渐增大。通过对比研究长碳纳米管(NC3100)和短碳纳米管(NC3150)填充改性复合材料的摩擦磨损性能,发现长碳纳米管(NC3100)填充改性复合材料的耐磨损性能优于短碳纳米管(NC3150)填充改性的性能。当碳纳米管用氨基修饰后,可以进一步改善碳纳米管和环氧树脂两相间的结合力。氨基修饰碳纳米管(NC3152)填充改性环氧树脂的耐磨损性能优于未修饰短碳纳米管(NC3150)填充改性的性能,表明填料和环氧树脂两相间结合力的大小与复合材料耐磨损性能的优劣密切相关。

石墨烯具有独特的力学、导电和导热性能,石墨烯填充改性纳米聚合物复合材料的研究备受关注意^[17-18]。Shen Xiaojun等^[19]研究了环氧树脂/氧化石墨烯纳米复合材料的摩擦学性能,发现添加氧化石墨烯质量分数0.05%就可以显著降低环氧树脂的磨损率。当填充氧化石墨烯质量分数为0.5%时,纳米复合材料的磨损率比纯环氧树脂减小了90%以上。与SiO₂、TiO₂、Al₂O₃和Si₃O₄等纳米材料填充改性环氧树脂复合材料相对比,环氧树脂/氧化石墨烯纳米复合材料在氧化石墨烯填充量很低时就具有更好的耐磨损性能。

1.2 有机填料

有机填料改性环氧树脂主要是通过添加聚合物和离子液对环氧树脂进行填充改性,有机材料填充改性可以弥补环氧树脂脆性大的缺点,通过提高复合材料的柔韧性来改善纯环氧树脂的力学性能和摩擦学性能。

聚氨酯具有良好的柔韧性和高弹性,环氧树脂/聚氨酯互穿聚合物网络复合材料集合了二者的优点,研究表明复合材料呈现出良好的阻尼性能、力学性能和热稳定性^[20]。Chen Shoubing等^[21]用端羟基聚二甲基硅氧烷(HTPDMS)改性环氧树脂/聚氨酯复合材料,研究了互穿聚合物网络复合材料的摩擦磨损行为。发现添加HTPDMS可大大改善环氧树脂/聚氨酯复合材料的摩擦磨损性能,环氧树脂/聚氨酯复合材料的摩擦系数和磨损量均随着HTPDMS含量的增加而减小。当添加HTPDMS质量分数为15%和20%时,环氧树脂/聚氨酯互穿聚合物网络复合材料具有优异的摩擦学性能。

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)具有极高分子量(106以上)和柔顺分子链结构,作为减摩耐磨材料广泛应用在工程机械和医学等领域。胡伟炜等^[22]用PE-UHMW填

充改性环氧树脂,研究了多巴胺修饰 PE-UHMW 和未修饰 PE-UHMW 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能。发现多巴胺分子中的极性基团改善了 PE-UHMW 表面惰性,提高了 PE-UHMW 与环氧树脂的相容性。多巴胺修饰的 PE-UHMW 和环氧树脂分子链键合在一起,使 PE-UHMW 不容易被剥离。在 PE-UHMW 质量分数 3.3%~20% 范围内,添加 PE-UHMW 均可以改善环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能,多巴胺修饰 PE-UHMW 填充改性环氧树脂的总体性能优于未修饰的 PE-UHMW。

离子液由有机阳离子和无机阴离子构成,具有独特的理化性质,如挥发性低、热稳定性好和不可燃等,是一种新型的液体润滑材料。J. Sanes 等^[23]用离子液填充改性环氧树脂,研究了环氧树脂/离子液复合材料的摩擦磨损性能。在离子液质量分数为 0.5%~3.3% 范围内,环氧树脂/离子液复合材料的磨损率随着离子液含量的增加呈现先减小后增大的趋势。在离子液含量为 2.7% 时,环氧树脂/离子液复合材料的耐磨损性能最好,约为纯环氧树脂的 1000 倍。J. Sanes 等^[24]还考察了离子液分子链长度和极性对环氧树脂/离子液复合材料摩擦磨损性能的影响,发现离子液分子链的长短和极性不同,在环氧树脂中的分散性也不相同,对复合材料摩擦学性能的影响也不相同。较低极性的长分子链可以改善离子液与环氧树脂的相容性,使离子液在环氧树脂中的分散性更好,具有良好分散性的环氧树脂/离子液复合材料的摩擦学性能也更好。

2 复合填充改性

多种填料复合填充利用了不同填料间的性能互补,以及多种填料间的协同效应,能够改善单一填料填充改性的性能缺陷,使环氧树脂复合材料的综合性能更为优异。

2.1 无机填料/无机填料复合填充

无机填料复合填充改性主要是通过不同无机填料间的协同效应,改善环氧树脂复合材料的硬度和承载能力,提高环氧树脂复合材料的摩擦学性能。

孙金亮等^[25]用二硫化钼和氧化石墨复合填充改性环氧树脂,考察了偶联剂有机钼酸酯对两种填料在复合材料中分散性的影响,研究了复合填充改性环氧树脂的摩擦磨损性能。填充二硫化钼和氧化石墨提高了环氧树脂的抗冲击性能和耐磨损性能。在复合填料总质量分数为 30% 时,随着二硫化钼质量分数的增加,复合填充改性环氧树脂的摩擦系数略微增大,但是均保持了较低的摩擦系数。当复合填料二硫化钼与氧化石墨的配比为 3:2 时,二硫化钼与氧化石墨的协同效应最强,复合材料具有最佳的综合性能。

Xian Guijun 等^[26]用复合填料纳米 TiO₂ 和石墨填充改性环氧树脂,研究了环氧树脂/纳米 TiO₂/石墨复合材料

在不同载荷、不同速度条件下的摩擦磨损性能。当纳米 TiO₂ 单一填充改性环氧树脂时,纳米 TiO₂ 的加入改善了环氧树脂在较低速度下的耐磨损性能,但这种改善效果却在较高速度条件下明显减弱。当纳米 TiO₂ 和石墨复合填充改性环氧树脂时,发现纳米 TiO₂ 和石墨具有协同效应,协同效应是由于转移膜在摩擦界面上的有效形成和纳米粒子的增强作用。与纳米 TiO₂、石墨分别单一填充改性环氧树脂相对比,两种填料复合填充改性的环氧树脂在所有载荷和速度条件下均具有最佳的耐磨损性能和最小的摩擦系数。

易英等^[27]研究了氟化石墨和 SiC 复合填充改性环氧树脂的摩擦学性能,填充氟化石墨和 SiC 提高了环氧树脂的耐磨损性能。在环氧树脂/氟化石墨/SiC 复合材料中,氟化石墨作为固体润滑剂,在摩擦过程中容易在对偶面形成转移膜,减小了复合材料的磨损;SiC 作为耐磨填料具有较高的硬度,使复合材料的硬度增大,提高了复合材料的耐磨损性能。当氟化石墨和 SiC 的质量分数为 5% 和 20% 时,环氧树脂复合材料的耐磨损性能较好。

2.2 纤维与其它填料复合填充

碳纤维和玻璃纤维等纤维类填料可以改善复合材料的硬度和承载能力,转移摩擦过程中产生的应力,降低环氧树脂复合材料的磨损率。纤维和其它填料复合填充改性环氧树脂能够进一步提高复合材料的力学性能和摩擦学性能。

白艳等^[28]分别用纳米 TiO₂、纳米 SiO₂、纳米 Al₂O₃ 和碳纳米管与玻璃纤维复合填充改性环氧树脂,这四种纳米材料与玻璃纤维复合填充改性均可以改善环氧树脂的摩擦学性能,不同纳米材料与玻璃纤维复合填充对环氧树脂摩擦学性能的改善程度也不相同。碳纳米管的自润滑性有利于降低复合材料的磨损率,其它三种纳米材料对复合材料硬度的提高也有助于降低复合材料的磨损率。碳纳米管在摩擦界面上起到了润滑效果,使碳纳米管/玻璃纤维填充改性环氧树脂复合材料具有最低的摩擦系数;其它三种纳米材料的加入也能够降低复合材料的摩擦系数,但是摩擦系数降低的幅度不大。

Guo Qingbing 等^[29]用纳米 SiO₂ 和短碳纤维复合填充改性环氧树脂,研究了环氧树脂/纳米 SiO₂/短碳纤维复合材料的摩擦学性能。通过考察单一填充改性和复合填充改性的摩擦磨损性能,发现纳米 SiO₂/短碳纤维复合填充改性存在有效地协同效应,协同效应使复合填料在相对较低填充量下就能够显著改善环氧树脂的摩擦磨损性能,复合填充改性环氧树脂的摩擦系数和磨损率均明显低于单一填充改性环氧树脂。碳纤维对硬度的改善、纳米 SiO₂ 的增强作用以及转移膜的快速形成是复合填充改性环氧树脂复合材料摩擦学性能提高的关键所在。

Zhang Ga 等^[30]分别用纳米 SiO₂ / 碳纤维 / 石墨三种填料复合填充以及亚微米材料 / 碳纤维 / 石墨三种填料复合填充环氧树脂,考察了两类三元填料复合填充改性复合材料的摩擦磨损性能。发现纳米材料在复合材料中的分散性优于亚微米材料,均匀分散的纳米材料有利于降低复合材料的摩擦系数和磨损率。纳米 SiO₂ / 碳纤维 / 石墨复合填充改性环氧树脂达到稳定摩擦状态的时间较短,摩擦状态也更为稳定。纳米材料和亚微米材料的加入均有利于对偶面转移膜的形成,含亚微米材料复合填充改性所形成的转移膜较厚,而含纳米材料复合填充改性所形成的转移膜较薄且更为连续致密。

2.3 有机填料与其它填料复合填充

有机填料单一填充改性环氧树脂复合材料往往存在着力学性能偏弱、硬度偏小等缺陷,利用有机填料和其它填料性能之间的互补性,可使复合填充的改性效果更好,复合材料的综合性能也更加优异。

Shen Jintao 等^[31]用聚四氟乙烯 (PTFE) 和 SiO₂ 复合填充改性环氧树脂,研究了 PTFE / SiO₂ 改性环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能。在保持 SiO₂ 高含量 (质量分数为 65%) 的情况下,考察了 PTFE 加入量对复合材料摩擦学性能的影响。当 PTFE 质量分数小于 10% 时,会造成对偶钢球的磨损率较大,复合材料的磨损表面呈现波浪状形貌和大量的微裂纹;当 PTFE 填充过量 (质量分数大于 15%) 时,会造成 PTFE 在复合材料中的团聚,使复合材料的力学性能下降。PTFE 最佳填充范围的质量分数为 10%~15% 之间,在此范围内复合填充改性的复合材料具有较低的摩擦系数和磨损率。当 PTFE 质量分数为 12.5% 时,复合材料的磨损率仅为 $8.4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$,摩擦系数仅为 0.095,同时对偶钢球的磨损率也较低。

N. Saurin 等^[32]研究了离子液 / 石墨烯改性环氧树脂纳米复合材料的摩擦学性能。离子液对环氧树脂具有增塑作用,离子液作为增塑剂改善了聚合物分子链的运动能力,且离子液分子能够在摩擦界面形成了有序的摩擦层。石墨烯增加了环氧树脂的硬度和热稳定性,提高了纳米复合材料的承载能力,且石墨烯能够阻止了裂纹扩展和环氧树脂分子链的断裂。离子液和石墨烯复合填充改性提高了纳米复合材料的耐磨损性能、降低了纳米复合材料的摩擦系数。

何芳等^[33]用 PE-UHMW 纤维和碳纤维复合填充改性环氧树脂,研究了环氧树脂 / PE-UHMW 纤维 / 碳纤维复合材料的摩擦磨损性能。在保持 PE-UHMW 纤维和碳纤维总体积含量不变的情况下,通过改变两种纤维体积比考察了碳纤维含量对复合材料摩擦磨损性能的影响。PE-UHMW 纤维作为热塑性有机填料有利于降低复合材料的摩擦系数,而

碳纤维所具有高强度和刚度对复合材料起到有效地支撑作用,碳纤维提高了复合材料的硬度和强度,改善了复合材料的耐磨损性能。在整个实验范围内,复合填充改性复合材料耐磨损性能随着碳纤维含量的增加而逐渐提高。

3 结语

环氧树脂在多个领域得到了广泛的应用,摩擦磨损性能的改善可以进一步扩大环氧树脂的应用范围。填充改性可以改善环氧树脂的摩擦学状态,提高环氧树脂的摩擦磨损性能。

(1) 填充改性改善了环氧树脂复合材料的力学性能,阻止了摩擦过程中的裂纹扩展和脆性断裂,改变了材料的磨损机制。

(2) 层状结构填料起到润滑作用,降低了复合材料的摩擦系数;纤维类填料和硬质填料起到承载作用,提高了复合材料的耐磨损性能;纳米材料有助于高质量致密连续转移膜的形成,改善了复合材料的摩擦磨损性能。

(3) 复合填充改性的填料之间具有协同效应,提高了复合材料的耐磨损性能,降低了复合材料的摩擦系数,使环氧树脂复合材料具有更优异的综合性能。

参考文献

- [1] Shen Xiaojun, et al. Composites Part B: Engineering, 2014, 57: 120-125.
- [2] Zeng Cen, et al. Polymer Bulletin, 2015, 72(3):453-472.
- [3] Qi B, et al. Express Polymer Letters, 2014, 8(7):467-479.
- [4] Senthil Kumar M S, et al. Materials and Design, 2015, 70:1-9.
- [5] Wang Wenjie, et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 378:261-266.
- [6] Pan Guoliang, et al. Tribology International, 2010, 43(8):4318-4325.
- [7] 刘俊宁,等.工程塑料应用,2012,40(9):13-16.
Liu Junning, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):13-16.
- [8] 梁文军,等.涂料工业,2011,41(9):65-69.
Liang Wenjun, et al. Paint & Coating Industry, 2011, 41(9):65-69.
- [9] 李凤兰,等.航空材料学报,2006,26(3):345-346.
Li Fenglan, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3):345-346.
- [10] Shalwan A, et al. Materials and Design, 2014, 59:264-273.
- [11] 曹伟伟,等.工程塑料应用,2014,42(5):84-88.
Cao Weiwei, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):84-88.
- [12] Zhu Jiahua, et al. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(23):4937-4948.
- [13] 黄丽坚,等.热固性树脂,2009,24(2):26-28.
Huang Lijian, et al. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):26-28.
- [14] 李丹,等.润滑与密封,2013,38(6):73-76.

- Li Dan, et al. Lubrication Engineering, 2013, 38(6):73-76.
- [15] Wang Huaiyuan, et al. Tribology International, 2015, 83:139-145.
- [16] Campo M, et al. Wear, 2015, 324-325:100-108.
- [17] Kim K S, et al. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(20):7337-7342.
- [18] Ribeiro H, et al. Polymer Testing, 2015, 43:182-192.
- [19] Shen Xiaojun, et al. Polymer, 2013, 54(3):1234-1242.
- [20] Chen Shoubing, et al. Applied Physics A, 2011, 103(4):1047-1052.
- [21] Chen Shoubing, et al. Tribology Letters, 2011, 43(3):319-327.
- [22] 胡伟伟,等. 摩擦学学报, 2012, 32(5):435-443.
- Hu Weiwei, et al. Tribology, 2012, 32(5):435-443.
- [23] Sanes J, et al. e-Polymer, 2007, 7(1):48-59.
- [24] Sanes J, et al. Wear, 2010, 268(11-12):1295-1302.
- [25] 孙金亮,等. 二硫化钼/氧化石墨/环氧树脂固体润滑涂层性能研究 [C] // 2010 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文文集(下册). 南昌:中国化学会, 2010:519-520.
- Sun Jinliang, et al. Research on the properties of MoS₂/graphite oxide/epoxy resin solid lubricating coatings [C] // Proceedings of 2010 academic conference on polymer materials science & engineering. Nanchang: Chinese Chemical Society, 2010:519-520.
- [26] Xian Guijun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3):2391-2400.
- [27] 易英,等. 润滑与密封, 2012, 37(2):34-39.
- Yi Ying, et al. Lubrication Engineering, 2012, 37(2):34-39.
- [28] 白艳,等. 中国塑料, 2013, 27(5):69-72.
- Bai Yan, et al. China Plastics, 2013, 27(5):69-72.
- [29] Guo Qingbing, et al. Wear, 2009, 266(7-8):658-665.
- [30] Zhang Ga, et al. Wear, 2012, 292-293:176-187.
- [31] Shen Jintao, et al. Wear, 2015, 322-323:171-180.
- [32] Saurin N, et al. Tribology Letters, 2014, 56(1):133-142.
- [33] 何芳,等. 复合材料学报, 2009, 26(1):54-58.
- He Fang, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1):54-58.

我国 PVC 塑料助剂整体增速将维持平衡

PVC 塑料助剂是目前品种最多和用量最大的塑料助剂。由于 PVC 树脂相对于其他树脂更需要且更容易借助助剂以完善或提高性能,同时, PVC 塑料价格便宜、实用,在所有类别塑料中应用最广泛、用量最大,因此目前塑料助剂主要以 PVC 塑料助剂为主,用量约占到塑料助剂的 90%。从我国 PVC 塑料制品的需求增速上预计,塑料助剂的整体增速将维持在 8%-10%。

高性价比的 ACM 替代低品质的 CPE, MBS 实现进口替代。2013 年全球生产和消费抗冲击改性剂和加工助剂近 90 万吨,其中我国消费量占比超过 30%。从对塑料制品的改性效果来看, ACM 是低温韧性最优,产品性价比最强的; ACR 是抗冲击改性剂中综合性能最好的,而 MBS 是透明制品必须添加的抗冲改性剂。1) 国内 ACR 产品占比仅 10%, 低端 CPE 占 60%, 而国外抗冲击改性剂产品结构中 ACR 占比 60%, 未来随着我国对高性能 PVC 助剂需求量的增加,我国的这一消费比例将逐步向发达国家消费比例的趋势转换; 2) 国内部分企业 MBS 产品技术获得突破,产品质量提升,打开进口替代市场。

环保要求标准趋严,有机磷系阻燃剂迎来发展机遇。预计到 2018 年,全球阻燃剂的市场容量可达 262 万吨,年增长率 5% 左右。目前国内阻燃剂总产能 50 万吨左右,我们按照塑料制品 10% 的产量增速计算,2016 年我国塑料阻燃剂消费量将达到 36 万吨,而我国目前阻燃剂产能超过 50 万吨,基本满足阻燃剂未来增长的需求。近年来,有机磷系阻燃剂凭借其环保安全的优势,替代有机卤系阻燃剂的步伐越来越快。目前有机磷替代有机溴阻燃剂的主要问题是达到相同阻燃效果时所用阻燃剂产品成本比溴阻燃剂高。

增塑剂的发展方向是环保:安全、绿色、专用。增塑剂是塑料加工助剂中产能和消费量最大的品种,其产量约占塑

料助剂总产量的 60% (290 万吨左右),目前国内产能达 400 万吨以上,相对过剩,未来两年传统 DOP 增塑剂市场难有改善。由于我国缺少异壬醇、癸醇等原料来源,致使我国与欧美国家邻苯二甲酸类增塑剂的产销结构相差很大。与国外相比,国内在食品、医疗等领域的塑料助剂检测标准严重滞后,白酒“塑化剂”超标事件大家仍记忆犹新,在国内外标准倒逼下,未来增塑剂将向安全、绿色和专业的方向发展,环保型产品包括高碳醇酯类、柠檬酸酯类、环氧类、聚酯类、生物降解类。

2014 年我国塑料助剂消费量达到 450 万吨,尽管目前受经济增速下滑的影响,但塑料制品应用广泛,特别是通过添加助剂提升产品性能后,能够实现“以塑代钢”、“以塑代木”,预计未来塑料助剂的需求仍能够保持 8%~10% 的速度增长。

在塑料助剂中,无论是增塑剂还是抗冲改性剂都体现出产能过剩的现象,但其实主要是国内产品结构不合理,低质量产品过剩严重,高端产品包括环保型增塑剂、阻燃剂及 ACM、MBS 等与市场需求仍不匹配。因此无论是对于行业还是企业来讲,我们认为未来助剂的发展趋势是 1) 新型、高效、环保塑料助剂替代传统高污染、低质量的助剂; 2) 类似 ACM、MBS 抗冲改性剂技术获得突破,产品质量提高,能够替代低品质的 CPE 及进口产品; 3) 企业由单一的生产某一类助剂向助剂综合服务商转变,为下游塑料生产企业提供综合服务。

我国是全球最大的塑料助剂生产和消费国,塑料助剂消费量约占全球的 40%,2014 年消费量达到 450 万吨。我国增塑剂、阻燃剂、抗冲改性剂和加工改良剂的产销量都占全球第一位,但是我国与欧美国家的产品结构差异比较大,产品比较落后,未来的发展方向主要集中在产品结构调整和升级换代上。

(环球塑化网)