

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.025

PP-R 管材及专用料的研究进展^{*}

王潇梦^{1,2},尹晓刚^{1,3},张纯³,刘卫^{1,2},龚维^{1,2,3}

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵阳 550025; 2. 贵州省无机非金属材料重点实验室,贵阳 550025;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:综述了无规共聚聚丙烯(PP-R)管材及专用料的研究进展,重点从加工工艺和改性方法两个方面介绍了 PP-R 管材的研究开发现状。分析了 PP-R 管材研发存在的主要问题,提出了未来几年 PP-R 管材及专用料的研究开发方向。

关键词:无规共聚聚丙烯;加工工艺;改性方法;研究进展

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0107-06

Progress in Research of PP-R Pipes and Dedicated Materials

Wang Xiaomeng^{1,2}, Yin Xiaogang^{1,3}, Zhang Chun³, Liu Wei^{1,2}, Gong Wei^{1,2,3}

(1. College of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Functional Inorganic Nonmetal Materials, Guiyang 550025, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : The study progresses in the research of polypropylene random copolymer (PP-R) pipes and the dedicated materials were studied. The research and development status of PP-R pipes were mainly focused on two aspects of processing technology and modification method. The main problems in PP-R pipe research and development progress were simply analyzed, then the research and exploit directions of PP-R pipes and the dedicated materials in the next few years were put forward.

Keywords : polypropylene random copolymer ; processing technology ; modification method ; research progress

无规共聚聚丙烯(PP-R)管材是欧洲 20 世纪 80 年代末 90 年代初开发应用的新型塑料管道产品,该产品采用 PP-R(又称Ⅲ型 PP)为原料经挤出成型,被广泛地应用于冷热水给输工程^[1]。PP 是一种常用的聚烯烃材料,具有良好的耐热性和耐压强度,且价格低廉,产量较大,但由于存在低温脆性、长期蠕变性能差等缺陷,限制了其在管道工程上的应用。为此,有关科研院所和企业致力于 PP 材料的研究,先后开发了均聚型 PP-H(Ⅰ型),嵌段共聚型 PP-B(Ⅱ型)和无规共聚型 PP-R(Ⅲ型)三种新型管材专用料^[2-3]。

随着 PP-R 管适用范围扩展,人们对其综合性能提出了更高的要求。例如,在高温(高于 95℃)时,PP-R 热膨胀系数较大,缺口冲击强度不高;在低温(低于-30℃)时,其冲击性能等方面还远远达不到要求。因此,为了更加有效地改善并提高 PP-R 管材的综合性能,拓宽其应用领域,众多研究者在 PP-R 管材研发方面做了大量工作。笔者主要从加工工艺、改性方法等方面对 PP-R 管材的研究和开发情况进行了综述,并对 PP-R 的研究和发展前景进行了展望。

1 加工工艺

PP-R 管材的性能优劣与管材所用原料及其生产加工工

艺密切相关。要将 PP-R 原料的性能最大程度地赋予 PP-R 管材,关键是选择合适的加工工艺条件。

苑会林等^[4]利用差示扫描量热(DSC)测试法研究了 PP-R 的结晶速率、结晶动力学及其加工性能。发现 PP-R 的结晶度均大于 40%,所以其最高使用温度为结晶熔点,PP-R 比一般等规 PP 难于冷却结晶定型,因此需要更为复杂的冷却定型设备。

金丽晓等^[5]采用不同乙烯进料比来生产 PP-R 树脂,研究了乙烯的用量对 PP-R 管材性能的影响。研究结果表明,乙烯进料比对产品的性能有较大影响。利用双环管反应器进料的方式,当第一环管加入较多乙烯、第二环管加入相对较少乙烯时,产品冲击强度及结晶温度降低,而对分子链结

^{*} 国家自然科学基金项目(21264004),贵州省工业攻关项目(黔科合 GZ 字[2013]3019),贵州省功能高分子材料科技创新人才团队建设(黔科合人才团队[2014]4006),贵阳市白云区科技计划项目(白科合[2013]40),贵州省无机非金属材料重点实验室建设项目(2012-004)

联系人:龚维,教授,博士,主要研究方向为高分子结构与性能

收稿日期:2014-07-22

构、相对分子质量及其分布方面几乎没有影响。

Luo Feng 等^[6]研究了熔体温度对 PP-R 性能的影响。他们发现,当熔体温度从 180℃ 升高到 250℃ 时,PP-R 的韧性增大了两倍。提高熔体温度有利于 PP 分子的聚集并可以增强分子流动性,有利于改善 PP-R 的韧性。其他因素如分子取向、结晶度等,对韧性的影响则很小。

王婷兰等^[7]采用等通道转角挤压(ECAE)法研究了剪切变形对 PP-R 结构和断裂韧性的影响。研究表明,在挤压温度为 45℃ 时,进行 ECAE 加工有利于 PP-R 球晶的取向形变和非晶区取向。试样产生单位新断裂表面所需的能量是未挤压试样的 3.7 倍,经过 45℃ ECAE 挤压后,PP-R 的韧性明显提高。

Chen Jingwei 等^[8]通过退火工艺,研究了其对 PP-R 晶体结构和力学性能的影响。结果表明,退火后 PP-R 结晶结构的变化与退火温度有关。退火温度低于 120℃ 时,无定形区域分子链的流动性显著增加,促进了退火后 PP-R 的塑形变形,显著地提高了其冲击强度。进一步研究还发现,相对较短的退火时间即可以促使 PP-R 的结晶结构及力学性能发生巨大的变化,增加退火时间对两者的影响并不明显。

2 管材及专用料的改性方法

2.1 聚合法改性

PP-R 的性能与共聚单体含量、聚合物相对分子质量及其分布等密切相关。在聚合过程中,适当改变聚合物的结构和组成参数,可以有效改进聚合物的性能。

Ding Jian 等^[9]研究了共聚单体的分散情况对 PP-R 性能的影响。发现将丙烯和乙烯的混合气体通过高活性的 Ziegler-Natta 催化剂,用两个或几个反应器促进共聚单体的分散,可以生产出相对分子质量高、分布宽的 PP-R。这种方法得到的 PP-R 中,无规插入 PP 主链的乙烯体积分数通常小于 4%。通过在合成过程中改变共聚单体的含量、相对分子质量及其分布等方法可以获得高性能的 PP-R 材料。

M. Gahleitner 等^[10]通过对比分析了四种分子量相同、乙烯单体含量不同 PP-R 的综合性能。结果表明,弯曲弹性模量及拉伸弹性模量的大小与乙烯含量密切相关。在 23℃ 到玻璃化转变温度之间,乙烯含量的增加可以显著提高聚合物的冲击强度。

吴炳印等^[11]通过对国外 4 种工业化生产的 PP-R 专用料进行组成和结构分析,研究了国外专用料的微观结构对宏观性能的影响。他们发现,PP-R 专用料是由丙烯(P)和乙烯(E)无规共聚而成,聚合物中主要是 PPP, PPE 和 PEP 三种三元组序列单元。其中也含有少量的 EE 和 EEE 结构。在 PP-R 无规共聚物中不存在乙烯结晶,乙烯的摩尔分数以 5%~7% 为宜。乙烯的含量以及乙烯插入丙烯链中相连点

的数目,是控制 PP-R 管材专用料质量的关键。

张庆民等^[12]通过各种分析技术,研究了 PP-R 管材专用料的结构和性能。研究发现,PP-R 管材专用料具有典型的无规共聚物序列结构,PPE 和 PEP 含量高,EEE 含量低。乙烯较均匀地分布在共聚物链上,乙烯含量高的共聚物相对分子质量小,乙烯含量低的共聚物相对分子质量大,相对分子量分布宽。乙烯在丙烯聚合时的无规插入,使得无规共聚物的结晶尺寸变小,结晶度、结晶速率和熔点均降低。因而 PP-R 管材专用料具有冲击韧性高、脆化温度低、化学稳定性强和成型加工性能优良等宏观性能。

Lei Yu 等^[13]通过在聚合过程中控制分子量分布并根据分子量进行分馏,研究了 PP-R 等温和非等温结晶动力学、自成核及退火技术。利用流变学原理进行分析发现,由于广泛的分子量分布产生的超高摩尔质量组分,可以作为成核剂,降低球晶大小。扩大分子量分布可以同时提高 PP-R 的加工性能及力学性能。

邱丽萍等^[14]通过核磁共振分析和相对分子质量分布测试,研究了 PP-R 管材专用树脂的结构与性能。研究表明,PP-R 管材专用树脂的乙烯摩尔分数为 3%~4%,重均分子量为 55×10^4 左右。适宜的相对分子质量分布为 3~4。三元序列结构中的 PEP(约 3.7%) 比例比 EEE(约 0.3%) 大。说明乙烯比较均匀地插入到丙烯的序列结构中。同时,在 PP 链上引入乙烯改变了 PP 分子链中甲基有序排列状态,使得分子链的柔性增加,无规共聚物抗冲击性能显著提高。

2.2 共混改性

橡胶或弹性体以弹性微粒状分散结构增韧塑料,已被证实是一种行之有效的方法,是目前研究较多、增韧效果最为明显的一类方法。常用于 PP-R 共混改性的弹性体有三元乙丙橡胶(EPDM)、乙丙橡胶(EPR)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、高密度聚乙烯(PE-HD)、苯乙烯系热塑性弹性体(SBS)等。

Tang Weihua 等^[15]通过在 PP-R 中添加 10%~35% 的 POE,研究了 POE 弹性体对 PP-R 力学性能的影响。结果表明,在 PP-R 中添加 POE,可以明显改善共混物的冲击强度、拉伸强度等力学性能。POE 作为一种成核剂,促使 PP-R 的结晶温度提高。通过增大共混物中 POE 的比例,PP-R/POE 共混体系的韧性及塑性均得到了显著提高,而硬度、拉伸强度及弹性模量则未见明显降低。

Tang Jian 等^[16]通过添加 5%~30% 的乙烯-苯乙烯共聚物(ESI)改性剂,研究了其对 PP-R 增韧效果及共混物的力学、流变学性能的影响。研究表明,添加 5% 的 ESI 就可以起到很好的增韧 PP-R 效果。通过流变学研究还发现,PP-R/ESI 在熔融共混的过程中,切应变速率方面存在剪切

变稀行为,与加工温度无关。

付一政等^[17]通过添加线性低密度聚乙烯(PE-LLD)、高密度聚乙烯(PE-HD)、超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)与PP-R共混,对共混体系的拉伸、弯曲、冲击等力学性能和熔体流动速率进行了研究。研究发现,不同种类的PE对PP-R的冲击性能都有一定改善作用,但改善效果差异比较明显,其中PE-UHMW的增韧改性效果最好,PE-LLD的增韧改性效果次之。当PE-UHMW的含量为15%时,共混物的冲击强度、拉伸强度达到最大值,而弯曲强度下降不大,体系的综合力学性能最好,达到了既增强又增韧的效果。而随着UHMWPE含量的继续增加,分子链缠结严重,UHMWPE不容易在PP-R中均匀分散,反而导致UHMWPE/PP-R共混物的力学性能下降。

Zhu Yanling等^[18]通过添加抗冲击聚丙烯共聚物(IPC)与 β 成核剂,研究了其对PP-R脆韧转变的协同效应。结果表明,当添加10%的IPC时,PP-R/IPC共混体系的冲击韧性较纯PP-R提高了两倍,而脆韧转变温度较纯PP-R降低了8℃。

沈经纬等^[19]通过对PP-R与PP-B共混物的结构与性能研究发现,PP-R和PP-B都能结晶,但PP-R结晶较慢、结晶度较低,在PP-R中掺混PP-B时,共混物的结晶速率和结晶度将会大幅提高。随着共混物中PP-B含量的增加,常温 and 低温冲击韧性均显著提高,力学强度在略有下降后能持平或回升。

Luo Feng等^[20]通过在PP-R中添加等规PP(iPP)及 β 成核剂,研究了其对PP-R结晶行为及力学性能的影响。研究表明,在PP-R中添加iPP可以显著地增强PP-R的 β 结晶能力,使得PP-R中 β 晶成分达到92%,而 β 结晶能力提升56%。高 β 晶使得PP-R的韧性显著提高。而iPP中有规立构的PP链则有助于结晶初期 β 晶核的形成。

叶昌明等^[21]通过在PP-R中添加PE-HD,EPDM,POE弹性体,研究了材料组成及含量对PP-R力学性能的影响。结果表明,PE-HD含量为20%,EPDM含量为5%时,PP-R复合材料的力学性能最理想。与EPDM相比,POE可以更好地实现PP-R复合材料力学性能的均衡。

安峰等^[22-23]研究了不同比例PP-R,PP-H,PP-B 3种PP共混体系性能的研究。结果表明,PP-R,PP-B,PP-H的相容性较好。PP-H的刚性大、韧性差,当PP-H用量低于30份时,共混体系的力学性能优于纯PP-R。PP-B则可以有效提高PP-R的冲击性能,PP-B用量在30份以上时,共混体系的力学性能优于纯PP-R。PP-R/PP-B/PP-H三元共混体系的韧性随PP-B用量的增加而显著提高。他们还研究了PE-UHMW对PP-R/PP-H/PP-B三元共混体系力学性

能的影响,发现PE-UHMW可以起到良好的增强增韧效果。

S. Houshyar等^[24-25]研究了PP纤维对PP-R拉伸性能的影响。结果表明,当PP纤维添加量小于50%时,随PP纤维添加量的增加,材料的拉伸强度逐渐提高;而当PP纤维添加量大于50%时,PP纤维发生自团聚现象,导致材料的拉伸弹性模量降低。他们还发现,PP长纤维在基体中与PP-R结合得很牢固,并且PP纤维的添加改变了PP-R晶型的结构,从而提高了复合体系的抗蠕变性、玻璃化转变温度、弹性模量和储能模量,有效提高了PP-R的综合性能。

Ou Chengfang^[26]向PP-R中添加5%~15%的共聚酯POB-PBT,研究了共聚酯含量对PP-R结晶特性的影响。结果发现,在PP-R中添加5%的POB-PBT时,共混物开始结晶的温度比纯PP-R提高了8~9℃,结晶温度比纯PP-R提高了11~12℃。这表明添加POB-PBT在更大程度上促进了PP-R的结晶能力并提高了其结晶速率。POB-PBT含量为5%时可以获得高力学性能的PP-R材料。

F. O. M. S. Abreu等^[27]研究了弹性体SBS及SEBS对PP-R的抗冲击改性效果。结果发现,这两种弹性体作为成核剂,可使PP-R的结晶温度升高。在提高PP-R的结晶温度方面,SBS优于SEBS。但在抗冲击改性方面,SEBS的效果则要优于SBS。与此同时,加入弹性体也显著提高了PP-R的弯曲弹性模量和拉伸性能。

2.3 填充改性

填充改性是指在塑料成型加工过程中通过加入无机或有机填料使塑料制品的性能得到改善,并且能降低原料成本的物理改性方法。主要使用的填料有CaCO₃,SiO₂,TiO₂,滑石粉,云母(MICA),高岭土,有机蒙脱土(OMMT),玻璃纤维,玻璃微珠等。

邹敏等^[28-30]通过添加纳米CaCO₃,ZnO晶须和锐钛型纳米TiO₂,研究了其对PP-R树脂耐热性能、力学性能以及抗菌性能的改性效果。结果表明,ZnO晶须添加量为3%~4%时,改性PP-R材料的性能比纯PP-R有较大提高,热变形温度由72℃提高到94℃,断裂伸长率由45%提高到112%。另外,改性锐钛型纳米TiO₂不仅可以改善PP-R材料的热学和力学性能,并且可以提高材料的抗菌性,其适用的添加量为0.5%。

J. H. Mai等^[31]通过添加纳米CaCO₃与 β 成核剂的复合改性剂,研究了其对PP-R结晶行为和力学性能的影响。研究发现,改性PP-R球晶的尺寸明显减小,结晶速率和 β 晶含量显著增加。且形成了 α 晶薄片生长在 β 晶表面上的特定结晶形态。纳米CaCO₃粒子与 β 成核剂在PP-R的结晶过程中都可以起到异相成核的作用,有效地提高了PP-R的低温冲击强度和高温蠕变性能。

彭少贤等^[32-33]通过在 PP-R 中添加 OMMT 及分散树脂 HY-1 等,研究了改性剂对 PP-R 低温冲击性能和弯曲弹性模量的影响。结果表明,OMMT 在 PP-R 基体中具有增韧、增刚的双重作用。MMT 在 HY-1 的配合作用下可以增加材料的低温冲击强度,同时改善材料的高温弯曲弹性模量,较大幅度地降低材料的线性热膨胀系数。研究人员还开展了多种填料如 MMT、云母和滑石粉的改性实验,研究了针对 PP-R 管材缺口冲击性能不高、热膨胀系数较大等缺点的改进效果。结果表明,MMT、云母和滑石粉三种增强填料之间有较强的交互作用。通过复配改性可以使 PP-R 的冲击强度显著上升,拉伸性能会略有下降,但下降幅度并不明显。

邢帆等^[34]分别以小比例纳米 Al_2O_3 、轻质活性纳米 CaCO_3 、 ZnO 晶须以及纳米 Al_2O_3 与 ZnO 晶须的混合物为增强相,研究了其对 PP-R 力学性能的改性效果。他们发现,掺入 3% 纳米 Al_2O_3 、3% 纳米 CaCO_3 或者掺入 5% ZnO 晶须时,拉伸强度和弹性模量均有不同程度的提高。其对应 PP-R 复合材料的拉伸强度达到最大值。而加入 3% Al_2O_3 纳米粉与 5% ZnO 晶须复合改性后 PP-R 的拉伸强度大于仅掺入 3% 纳米 Al_2O_3 的拉伸强度,而小于仅掺入 5% ZnO 晶须状态下的拉伸强度。

吴廷禄等^[35-36]通过 OMMT 与 PP-R 插层复合的方法制备了纳米 PP-R(NPP-R)专用料。OMMT 呈片状均匀分散于 PP-R 基体中,具有一定长径比的 OMMT 对体系产生了显著的增强、增韧作用,有效提高了 PP-R 的力学性能。与纯 PP-R 相比,NPP-R 的 0℃ 缺口冲击强度提高了 4.5 倍,-10℃ 缺口冲击强度提高了 4.4 倍,拉伸弹性模量提高 25.6%,弯曲弹性模量提高 71%。NPP-R 的热性能也比较理想,维卡软化温度提高了 25~29℃,熔点提高了 23℃。NPP-R 还具有优异的抗收缩性及抗冷热静压等物理性能。

谭绍早^[37]通过载银无机抗菌剂制得 PP-R 管材专用抗菌母料,研究了抗菌母料对 PP-R 管材抗菌性能、力学性能、耐光性、安全卫生性等方面的影响。研究表明,随着载银磷酸铝型无机抗菌剂含量的增加,PP-R 管材的抗菌性能增加,当抗菌母料的质量分数为 4% 时,即抗菌剂在 PP-R 管材中的质量分数为 1% 时,PP-R 抗菌塑料的性价比最佳。表面处理过的抗菌剂在 PP-R 中分布均匀、无团聚现象,与 PP-R 基体树脂具有良好的相容性,且光老化性能十分优良。

2.4 成核剂改性

PP-R 是结晶度较大的半结晶型高分子,其结晶特性直接影响 PP-R 的性能。成核剂可以改变 PP-R 的结晶度、结晶形态和球晶大小等。

丁会利等^[38]在 PP-R 中添加稀土 β 成核剂 (WBG-1)

改性。结果表明,随着 WBG-1 用量的增加,PP-R 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量呈现先下降后上升的趋势,而冲击强度和断裂伸长率则呈现出先上升后下降的趋势。在 WBG-1 用量为 0.3% 时,各项力学性能均达到最大值。添加 WBG-1 后,改性 PP-R 的 β 晶含量和结晶速率显著提高。

水恒毅^[39]在 PP-R 中添加庚二酸钙 (PA-Ca)、己二酸钙 (AA-Ca) 和 TMB-5 三种成核剂。他们发现,TMB-5 作为 PP-R 的 β 成核剂时,DSC 谱图中的双峰结构明显大于庚二酸盐类和己二酸盐类。PA-Ca 的加入使 PP-R 的冲击性能得到良好的改善。当 PA-Ca 和 AA-Ca 用量为 0.3% 时,复合材料的缺口冲击强度较纯 PP-R 分别提高了 40% 和 30%。当 PP-R 中 TMB-5 用量为 0.2% 时,复合材料的冲击强度从 6.7 kJ/m² 提高到 10.2 kJ/m²,较纯 PP-R 提高了 52%。成核剂对 PP-R 的 β 成核能力的影响大小依次为: TMB-5 > PA-Ca > AA-Ca。

严海彪等^[40]通过添加酰胺类成核剂对 PP-R 进行改性,研究了成核剂对 PP-R 结晶行为、晶体形态及力学性能的影响。研究表明,当加入 TMB-5 成核剂后,PP-R 的晶体形态由 α 晶向 β 晶转变,结晶温度从 102.4℃ 提高到 109.3℃。TMB-5 质量分数为 0.4% 时,PP-R 中 β 晶型相对质量分数达到 21.9%,缺口冲击强度从 30.6 kJ/m² 增加到 35.2 kJ/m²,断裂伸长率也得到显著提高,而拉伸强度则略有下降。

吕雅等^[41]在 PP-R/POE 共混体系中添加稀土型 β 成核剂 WBGII,研究了成核剂对共混体系力学性能的影响。结果表明,POE 及 WBGII 在不同程度上改善了 PP-R 的常温及低温抗冲击性能,使得体系的脆韧转变温度降低。两者同时使用时,协同增韧效果明显,进而使得体系的韧性增强,脆韧转变温度降低。

朱亚明等^[42]用稀土配合物 (β 成核剂) 改性 PP-R 及 PP-R/iPP 的共混物。研究发现,当添加 0.05% 的 β 成核剂时能够大幅度地提高 PP-R,PP-R/iPP 的冲击强度,而拉伸强度略有下降,但下降幅度在 10% 以内。加入 0.05% 成核剂后,PPR/iPP(质量比 70/30) 共混物的熔融峰温从 161.9℃ 降至 149.8℃, β 晶相对含量从 45.3% 增加至 53.1%,有明显的 β 晶成核促进作用,且该体系呈现明显的韧性断裂特征。而当成核剂用量增至 0.20% 时,共混物的熔融峰温为 159.8℃, β 晶相对含量为 45.1%,成核剂对共混物 β 晶的成核作用减弱,增韧效果降低。

J. Varga 等^[43]研究了 β 成核剂 PA-Ca 对 PP-R 结晶行为的影响。结果表明,加入 β 成核剂改性的 PP-R 在等温结晶过程及降低 β 相的生长率过程中存在着自发进行的 β/α 过渡。与 PP-H 对比,PP-R 中乙烯单体的无规加入破坏了其高分子链的规则性,从而显著地降低了其 β 结晶趋势。

吴建等^[44]研究了新型 β 晶型成核剂对PP-R管材专用料力学性能和熔融行为的影响。结果表明, β 晶型成核剂大幅度地提高了管材专用料的常温冲击强度和低温冲击强度,热变形温度也得到了明显的改善。材料的结晶形态由原来的 α 晶型转变为以 β 晶型为主。 β 晶含量在60%~65%时,PP-R的综合力学性能最理想。

Leng Jinhua等^[45]通过添加 β 成核剂TMB-5和改性沸石13X(M13X)制成高效复合成核剂,来制备高 β 晶含量的改性PP-R材料。他们发现,TMB-5和M13X的加入使得PP-R的结晶温度大幅提升。两者的协同作用显著提高了PP-R的 β 成核能力及冲击强度。PPR/M13X/TMB-5三元体系中 β 晶含量、冲击强度和断裂伸长率均远大于纯PP-R及二元体系。

Luo Feng等^[46]研究了 β 改性及退火的协同作用对PP-R冲击韧性及结晶结构的影响。研究发现, β 成核剂改性PP-R后通过0℃低温退火,其冲击韧性是未经退火的纯PP-R的5倍。 β 改性与退火对PP-R有协同增韧作用。

3 结语

PP-R由于其优良的综合性能,近几年受到越来越多的重视,应用领域不断扩大。目前,研究人员多从加工工艺、共混改性、填充改性、成核剂改性等方面来研发优质的PP-R管材。通过共混改性、填充改性、成核剂改性以及几种改性方法的联用,均能有效提高PP-R的综合性能,尤其是共混改性及填充改性对PP-R低温冲击性能的改善效果尤为明显,对PP-R管材的生产具有重要的指导作用。但是,以上研究方法中,对共混改性中的相容性技术、填充改性中的无机粉体及有机填料的分散技术以及PP-R基体材料的接枝改性技术的开发机理研究得还不够深入且不系统。因此,针对PP-R管材及专用料的研究开发方面,笔者认为有以下几方面可以进一步深入开展工作:(1)如何通过接枝技术制备PP-R复合材料,从而得到接枝率高、改性效果理想的PP-R管材专用料将成为未来PP-R研究的方向之一。(2)共混改性中不同聚集相的相容性技术及其表征是提高PP-R管材综合性能的关键,如何提高不同聚集相的相容性及界面强度有待进一步深入研究。(3)填充改性中各种无机粉体及有机填料在基体材料中的均匀分布调控是提高PP-R管材综合性能的重要研究方向。(4)随着国内外市场竞争和客户各种需求的提高,PP-R管材的各种加工工艺的研究也将成为近几年来必走的一个研究开发方向。

参考文献

- [1] 卢少忠,等. 塑料管道工程[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2004:238.
- Lu Shaozhong, et al. Plastic pipeline engineering[M]. Beijing:China

Building Materials Press, 2004:238.

- [2] 罗雄,等. 广州化工, 2011, 39(1):16-17.
Luo Xiong, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(1):16-17.
- [3] 苑会林. 工程塑料应用, 2000, 28(12):39-41.
Yuan Huilin, et al. Engineering Plastics Application, 2000, 28(12):39-41.
- [4] 苑会林,等. 塑料, 2004, 33(2):62-64.
Yuan Huilin, et al. Plastics, 2004, 33(2):62-64.
- [5] 金丽晓,等. 现代塑料加工应用, 2008, 20(5):40-42.
Jin Lixiao, et al. Modern Plastics Processing Applications, 2008, 20(5):40-42.
- [6] Luo Feng, et al. Polymer International, 2011, 60:1 705-1 714.
- [7] 王婷兰,等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(3):15-19.
Wang Tinglan, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(3):15-19.
- [8] Chen Jingwei, et al. Journal of Materials Research, 2013, 28(22):3 100-3 108.
- [9] Ding Jian, et al. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23(6):665-668.
- [10] Gahleitner M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95:1 073-1 081.
- [11] 吴炳印,等. 石油化工, 2006, 35(2):187-190.
Wu Bingyin, et al. Petrochemical Technology, 2006, 35(2):187-190.
- [12] 张庆民,等. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(1):61-63.
Zhang Qingmin, et al. Journal of Petrochemical Universities, 2006, 19(1):61-63.
- [13] Lei Yu, et al. Themochimica Acta, 2014, 578:43-52.
- [14] 邱丽萍,等. 合成树脂及塑料, 2012, 29(2):63-65.
Qiu Liping, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(2):63-65.
- [15] Tang Weihua, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122:461-468.
- [16] Tang Jian, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115:190-197.
- [17] 付一政,等. 塑料, 2005, 34(4):38-40.
Fu Yizheng, et al. Plastic, 2005, 34(4):38-40.
- [18] Zhu Yanling, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129:3 613-3 622.
- [19] 沈经纬,等. 中国塑料, 2001, 15(7):22-25.
Shen Jingwei, et al. China Plastics, 2001, 15(7):22-25.
- [20] Luo Feng, et al. Polymer, 2012, 53:4 861-4 870.
- [21] 叶昌明,等. 工程塑料应用, 2003, 31(7):12-14.
Ye Changming, et al. Engineering Plastics Application, 2003, 31(7):12-14.
- [22] 安峰,等. 塑料工业, 2003, 31(11):39-41.
An Feng, et al. China Plastics Industry, 2003, 31(11):39-41.

- [23] 安峰,等. 塑料,2003,32(6):23-25.
An Feng, et al. Plastics,2003,32(6):23-25.
- [24] Houshyar S, et al. Journal of Applied Polymer Science,2005,96(6):2 260-2 272.
- [25] Houshyar S, et al. Macromolecular Materials and Engineering,2003,288(8):599-606.
- [26] Ou Chengfang. European Polymer Journal,2002,38:467-473.
- [27] Abreu F O M S, et al. Journal of Applied Polymer Science,2005,95:254-263.
- [28] 邹敏,等. 功能材料,2005,36(5):743-745.
Zou Min, et al. Journal of Functional Materials,2005,36(5):743-745.
- [29] 邹敏,等. 塑料工业,2006,34(4):23-25.
Zou Min, et al. China Plastics Industry,2006,34(4):23-25.
- [30] 邹敏,等. 建筑材料学报,2009,12(4):458-461.
Zou Min, et al. Journal of Building Materials,2009,12(4):458-461.
- [31] Mai J H, et al. Express Polymer Letters,2012,6(9):739-749.
- [32] 彭少贤,等. 现代塑料加工应用,2003,15(6):1-3.
Peng Shaoxian, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2003,15(6):1-3.
- [33] 彭少贤,等. 塑料科技,2003(1):20-23.
Peng Shaoxian, et al. Plastics Science and Technology,2003(1):20-23.
- [34] 邢帆,等. 武汉科技大学学报:自然科学版,2005,28(1):8-10.
Xing Fan, et al. Journal of Wuhan University of Science and Technology:Natural Science Edition,2005,28(1):8-10.
- [35] 吴廷禄,等. 新型建筑材料,2002(4):3-4.
Wu Tinglu, et al. New Building Materials,2002(4):3-4.
- [36] 吴廷禄,等. 塑料科技,2002(2):59-61.
Wu Tinglu, et al. Plastics Science and Technology,2002(2):59-61.
- [37] 谭绍早. 塑料工业,2005,33(1):10-13.
Tan Shaozao. China Plastics Industry,2005,33(1):10-13.
- [38] 丁会利,等. 塑料科技,2011,39(4):103-106.
Ding Huili, et al. Plastics Science and Technology,2011,39(4):103-106.
- [39] 水恒毅. 共聚型聚丙烯的 β -成核改性研究[D]. 大连:大连理工大学,2011.
Shui Hengyi. Study on propylene copolymer modified by β -nucleating agents[D]. Dalian:Dalian University of Technology,2011.
- [40] 严海彪,等. 塑料,2013,42(5):49-51.
Yan Haibiao, et al. Plastics,2013,42(5):49-51.
- [41] 吕雅,等. 中国塑料,2011,25(11):43-49.
Lv Ya, et al. China Plastics,2011,25(11):43-49.
- [42] 朱亚明,等. 华南理工大学学报:自然科学版,2011,39(6):77-83.
Zhu Yaming, et al. Journal of South China University of Technology:Natural Science Edition,2011,39(6):77-83.
- [43] Varga J, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,1996,47:941-955.
- [44] 吴建,等. 现代塑料加工应用,2008,20(6):44-46.
Wu Jian, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2008,20(6):44-46.
- [45] Leng Jinhua, et al. Chinese Journal of Polymer Science,2013,31(11):1 563-1 578.
- [46] Luo Feng, et al. Materials Science and Engineering A,2011,528:7 052-7 059.

日本丰田合成公司开发新型树脂水管

日本丰田合成公司宣布,已开始大规模生产一种新开发的树脂水管,并称首创了日本采用水辅助注塑技术来生产该产品。这种新型树脂水管相比不锈钢等金属制造的产品实现了40%的减重。并且,水辅助注塑技术得以制造出弯曲复杂的立体形状,这是传统金属材料所无法实现的。弯曲形状能顺着发动机蜿蜒,最佳利用了空间,减少了发动机的整体体积。

丰田合成公司表示,该产品还将去向及来向的两条管道以及支架部分等一体成型,减少了部件数量,由此降低了成本。得益于该公司的材料技术,对每种产品定制改型和混合特定材料,因此该树脂水管能很好地承受发动机冷却液,坚固耐用。

该水管在丰田2014年7月发布的雷克萨斯“NX”上首次采用,在带增压器的发动机冷器上作为冷却水管使用。其长度约为55 cm。该公司表示将扩大其应用范围,推广到更多汽车厂商和品牌中。(塑新网)

辽阳石化量产交联聚乙烯专用树脂

截至9月2日,由中国石油辽阳石化自主研发的交联聚乙烯专用树脂已累计生产3 240 t,实现了工业化批量生产,产品质量达到了国外同类产品水平,成为辽阳石化主要聚乙烯品种。

交联聚乙烯专用树脂具有产品粒度均匀、大小适宜,产品分子量分布较窄的特点。以其作为原料交联后的聚乙烯,改善了抗溶剂和抗化学药品能力,提高了低温冲击强度,耐磨性、耐老化性、耐蠕变性、尺寸稳定性大大提高,管材使用寿命可达50 a,现已成为生产地热管的主要原料。

目前,交联聚乙烯专用树脂国内需求近8万t/a,所用原料几乎全部依赖进口。辽阳石化根据交联聚乙烯专用树脂的特点,开发出专用催化剂,解决了产品粒度不均匀、产品密度和分子量不稳定等诸多难题,成功开发出这一新产品。

市场应用表明,使用辽阳石化产品生产的地热管材各项性能均达到了国家标准,填补了国内交联聚乙烯专用树脂的空白,打破了国外公司技术和产品垄断。(中化报)