

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.027

高分子材料的阻燃抗静电改性研究进展

秦旺平,程庆,汪炉林,郭少华,刘学亮,王林,袁绍彦

(金发科技股份有限公司塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:介绍了近年来高分子材料阻燃抗静电改性的国内外研究进展,重点阐述了抗静电剂的作用机理,新型高分子永久性抗静电剂,阻燃剂与抗静电剂的复合技术,分析了影响抗静电作用发挥的因素,并指出抗静电阻燃高分子材料在未来的发展趋势。

关键词:阻燃抗静电;改性高分子材料;复合技术

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0123-08

Research Progress in Flame Retardant and Antistatic Modification for Polymer

Qin Wangping, Cheng Qing, Wang Lulin, Guo Shaohua, Liu Xueliang, Wang Lin, Yuan Shaoyan

(National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Domestic and foreign research progress on the flame retardant and antistatic polymer modification were introduced, the action mechanism of antistatic agent, new polymer permanent antistatic agent and composite technology of flame retardant and antistatic agent were focused, the factors that affected the antistatic function was analyzed, and the development trend of the antistatic and flame retardant polymer in the future was pointed out.

Keywords: flame retardant and antistatic; modification for polymer; composite technology

近年来,抗静电高分子材料在现代科学研究中显得异常活跃,2000 年的第一个诺贝尔化学奖即授予了在此领域曾做出卓越贡献的 3 位科学家,以表彰他们在研究导电高分子材料领域的杰出成就,再次显示了社会对该研究领域的关注与重视。

一般的高分子材料都是通过稳定的共价键结合,它们自身不能电离,而且主链结构上很少或没有极性基团[例如聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)],因此分子链间存在很大的禁带能级而使载流子无法自由运动,它们具有非常高的表面电阻和体积电阻[例如 PE 表面电阻率达 $10^{16} \Omega$ 以上,PP 达到 $10^{18} \Omega$ 以上,(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)塑料(ABS)达到 $10^{16} \Omega$ 以上],是良好的绝缘体。摩擦时塑料会产生静电荷积累,导致吸尘、电子器件击穿,引起集成电路破坏、放电和燃烧等事故,给工业生产和日常生活带来很多麻烦以及经济损失^[1]。同时高分子材料具有易燃性,遇火后会发生剧烈燃烧,且燃烧速度较快,同时伴随有大量有毒气体,对社会危害极大。因此,只有不断开发和使用高性能的阻燃抗静电高分子材料,才能够克服静电积累和易燃性对人类社会生活所带来的危害。

1 抗静电高分子材料

为开发具有较好抗静电效果的聚合物材料,一类方法是添加具有一定导电性能的填料,有利于使其在塑料共混体

系中形成导电通道,从而起到抗静电作用,常用的主要有导电炭黑、碳纤维、石墨、金属粉等。另一类方法是在高分子材料中添加抗静电剂,赋予抗静电性能。

1.1 抗静电剂的作用机理

抗静电剂在高分子材料中的抗静电作用主要通过平滑、电中和、导电作用 3 种机理而发挥效果。

(1) 平滑作用。抗静电剂大多数是一种表面活性剂,当其填充到高聚物中之后,表面活性剂会通过渗透作用迁移到高聚物表面。高聚物表面的表面活性剂不是以单分子层定向排列,而是以几个分子层排列。随着分子层数的不断增多,分子的取向度逐渐降低,分子层与层之间会出现较大的平向滑移现象。这不仅可以增大高聚物材料与摩擦体之间的距离,减少它们之间的实际接触面积,并且可以大幅度降低摩擦系数,从而防止静电的产生。同时,随着高聚物制件的长时间摩擦或洗涤,当表面层的表面活性剂分子排列层遭到破坏后,下面的排列层通过迁移则可取而代之,仍使材料保持平滑功能^[2]。抗静电性能的恢复需要的时间长短取决于抗静电剂分子在树脂中的迁移速度和抗静电剂的添加量,而抗静电剂的迁移速度又与树脂的玻璃化转变温度、抗静电剂与树

联系人:秦旺平,硕士,主要从事高分子材料改性、阻燃剂及功能阻燃材料的研究

收稿日期:2014-01-16

脂的相容性及抗静电剂的分子量大小有关。

(2) 电中和作用。表面活性剂的结构可用 $X-R-Y$ 通式表示,式中 X 为亲油基; Y 为亲水基; R 为连接基。亲水基团具有极性,亲油基团具有非极性,二者之间存在一个平衡值,称为亲水亲油平衡值,用 HLB 表示。HLB 值越大,说明表面活性剂分子的极性越大;反之,说明表面活性剂的极性越小。HLB 值的大小是判断抗静电剂与聚合物基体的相容性以及抗静电持久性的基本依据。当高聚物材料处于熔融状态,表面活性剂的浓度足够大时,在聚合物熔体与空气的界面层就会形成抗静电剂分子取向排列,亲水性基团会伸向熔体外部,吸附空气中的水蒸气,改变材料的吸湿性,同时当游离离子与高聚物表面的电荷相反时就会将其中和抵消,而亲油基团固定在熔体上,待熔体固化后,在高分子材料的表面就会形成一个抗静电剂的单分子层,抗静电剂的活性越强,分子的迁移速度越大,越易在材料表面形成这种单分子层,抗静电性能越好^[3-12]。

(3) 导电作用。表面活性剂型抗静电剂发挥作用主要依靠表面活性剂分子在高聚物表面形成连续的吸附层,吸附空气中的水蒸气来改变物质表面的湿度,被吸附的水层作为离子或电子导电。许多学者曾研究了基体高分子与亲水性聚合物(或其共聚物)组成的共混体系的结构形态^[13],结果表明,亲水性聚合物在特殊增容剂的存在下,经较低的剪切力拉伸后,在基体高分子表面形成微细的筋状,即层状分散结构,而中心部分则接近球状分布形态。这种“蕊壳”结构的亲水性聚合物的层状分散状态能有效地降低共混物的表面电阻,并且具有永久性抗静电性能。高分子永久型抗静电剂是以降低材料的体积电阻率来达到抗静电效果,不完全依赖材料表面吸水,所以受环境的湿度影响较小^[14-15]。

1.2 抗静电剂

目前应用最多的抗静电剂主要有表面活性剂型和高分子永久型抗静电剂。

(1) 表面活性剂型抗静电剂。

表面活性剂型抗静电剂是一种能吸附在界面上并形成单分子层,能够显著降低相与相之间的表面张力,可以改变体系相界面状态的物质^[16]。表面活性剂的分子结构具有两亲性^[17]:一端为极性的亲水基团,另一端为疏水基团。表面活性剂按添加方法的不同分为外部抗静电剂和内部抗静电剂^[18]。表面活性剂按结构中亲水基团是否电离和电离后的特征不同分为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、双亲型表面活性剂和非离子型表面活性剂^[19]。

离子型表面活性剂的亲水基团具有电离特性,依据亲水基离子的带电性质,离子型抗静电剂一般可分为阳离子型、阴离子型和双亲型抗静电剂。阳离子型表面活性剂的亲

水端为阳离子,抗静电性能优异,同时具有杀菌性和乳化性等性能,缺点是耐热性较差,且有毒性和刺激性^[20],一般作为外部抗静电剂使用^[21]。阴离子型表面活性剂的耐热性和抗静电效果都比较好,但与树脂的相容性较差,影响材料的透明度^[22]。双亲型离子表面活性剂的亲水端既含阴离子又含有阳离子,对树脂附着力较强,抗静电效果显著,类似于阳离子型,但耐热性能却不如阴离子型。双亲型抗静电剂一般与阳离子型或阴离子型抗静电剂复合使用,是一种性能较为优良的抗静电剂^[23]。非离子型表面活性剂的亲水端为一些极性基团,相容性和耐热性能良好^[24],无毒或低毒,可用于食品包装材料。一般非离子型抗静电剂的抗静电效果比离子型抗静电剂的差,若要达到相同的抗静电效果,非离子型抗静电剂的添加量是离子型抗静电剂的两倍或者以上,故一般非离子抗静电剂的添加量相对较大^[25]。

(2) 高分子永久性抗静电剂。

T. R. Mass 等^[26]发现亲水性聚合物经共混改性后具有永久抗静电性能,此后相继开发了永久性抗静电剂与 ABS,聚碳酸酯(PC),聚苯乙烯(PS),PE,PP等^[27-29]进行共混改性得到的聚合物合金,广泛应用于电子器件及绝对无尘室的环境中。许多亲水性聚合物由于其抗静电性能相对较好且稳定持久,而称为永久性抗静电剂。它们在基体高分子树脂中的分散程度和分散状态对基体树脂的抗静电性能有显著影响。含 $-OONa$, $-SO_3Na$, $-OCH_2CH_3$, $-PO[N(CH_3)_2]_2$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-N(CH_3)_2$ 等官能团的乙烯基聚合物亲水性较好,可以作为导电性结构单元构成共聚型永久抗静电剂。从已商品化和专利的申请情况来看,目前永久性抗静电剂大多以聚氧化乙烷(PEO)为导电结构单元,主要由于 PEO 同大多数聚合物相容性较好有关^[30]。

这些亲水性聚合物像导电离子一样在聚合物内部自由迁移,它们最大的优点就是具有较大的摩尔质量,因而不能方便地迁移到基体树脂的表面。为了获得抗静电效果较好的聚合物材料,在加工过程中就必须采取一些特殊处理,使高分子抗静电剂在基体树脂中形成具有一定排列的网络结构,这样,树脂表面聚集的电荷可以通过形成的导电通路得以释放或泄露。为了形成这种网络结构,在材料加工时的温度应高于抗静电剂的熔点。由渗透理论可知,渗滤系统的形成主要依靠填料的长径比,长径比越小渗透效果越好。与传统抗静电剂相比,这些亲水性聚合物不仅能释放物体表面的电荷,还能释放物体内部积存的电荷,因此能够同时降低物体的表面电阻和体积电阻^[31]。

表1为永久性抗静电剂的主要种类及其适用的聚合物^[32]。日本三洋化成工业公司研发的以聚醚为主的嵌段共聚物与

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、ABS 等基体高分子组成的共混材料具有永久性抗静电效果,且相容性较好; Goodri 公司研制的永久性抗静电母料 STAT-RITEC-2300 也具有较好的抗静电效果,它是以 PEO-ECH(氯丙醇)共聚物为主要成分的高分子合金,当质量分数达到 15%~20% 时,其与聚氯乙烯 (PVC)、PC、PE 及 PS 系列的高分子制成的复合材料具有永久性抗静电能力,且成本较低,热稳定性好^[33]。

表 1 永久性抗静电剂的分类及适用树脂

抗静电剂种类	主要成分	适用树脂
聚醚类	聚醚酯酰胺类 聚醚酯酰胺亚胺 (PEEA)	PS, ABS, PS-HI MBS, AS, PVC
季铵盐类	含季铵盐基的丙烯酸酯共聚物 含季铵盐基的马来酰亚胺共聚物 含季铵盐基的甲基丙烯酸酯共聚物	PS, ABS, AS ABS, PVC PMMA
其它	聚苯乙烯磺酸钠 季胺羧酸内盐共聚物 电荷传递型高分子聚合物 聚环氧乙烷 PEG-甲基丙烯酸甲酯共聚物 PEO-ECH(氯丙醇)	ABS PP, PE PP, PVC, PE PS, PP, ABS PMMA ABS, AS

1.3 不同抗静电剂对高分子材料性能的影响

导电炭黑、金属粉末一类的导电填料添加到高分子材料中具有很好的抗静电效果,但会使材料的颜色加深,难以开发出浅色材料,同时物理力学性能差,金属添加剂会使材料的防腐性能变差,影响材料的长期使用效果。表面活性剂类的小分子抗静电剂,在使用过程中会随着时间的延长从材料内部向表面迁移,一方面会影响制件的外观,另一方面不具有持久的抗静电效果,加工时易受热分解。此类抗静电剂通过吸附空气中的水分,在材料表面形成一种水膜来泄露电荷,因而抗静电效果受空气湿度影响较大,当空气干燥时,材料表面很难形成水膜,就失去抗静电效果。有些高分子永久性抗静电剂能在材料内部形成导电网络,将材料内部及表面的电荷泄露掉,抗静电剂既不会迁移到材料表面,也不会损失,湿度对其性能影响较小,是抗静电剂研究的热点。

1.4 抗静电剂作用效果的影响因素

表面活性剂的抗静电效果通常用塑料的表面电阻率 ρ_s 、体积电阻率 ρ_v 、电荷泄漏半衰期 τ 或摩擦静电电位等物理量表征。添加表面活性剂型抗静电剂后,若塑料的 $\rho_s \leq 10^9 \Omega$, $\rho_v \leq 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, $\tau < 0.5 \text{ s}$ 或者摩擦静电电位低于 300 V 时,则属于非常优良的抗静电剂; $10^9 \Omega < \rho_s \leq 10^{12} \Omega$, $10^{10} \Omega \cdot \text{cm} < \rho_v \leq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, $\tau = 0.5 \sim 3 \text{ s}$ 或者摩擦静电电位在 500 V 以下,则属于较好的抗静电剂。 ρ_s 、 ρ_v 、 τ 及电位之间的关系既与塑料有关,也与抗静电剂的种类、添加方法、加工工艺等有关。

无论是外部抗静电剂还是内部抗静电剂,其抗静电性

能都取决于塑料制品表面电阻率的大小和抗静电剂的吸湿性强弱,但内部抗静电剂的抗静电效果不仅取决于材料的电阻率和吸湿性,更重要的是取决于抗静电剂与树脂的相容性和抗静电剂的迁移速率大小^[34],同时抗静电剂的分子量、化学结构、其它添加剂、加工工艺、相对湿度以及环境温度也影响抗静电剂的抗静电性能。

(1) 抗静电剂与树脂的相容性对抗静电性能的影响。抗静电剂与树脂的相容性遵循相似相容的原则。表面活性剂同时具有亲水基和疏水基,塑料具有长碳链结构属于非极性基团,具有亲油性,所以一般表面活性剂疏水基碳链越长,亲油性越好,与塑料制品的相容性越好;而表面活性剂的亲水基极性越强,则与塑料制品的相容性越差。如果两者相容性过强,抗静电剂分子在材料中的迁移难以进行,表面损失的抗静电剂不能及时得到补充,使得其性能变差;而相容性太差又造成加工困难,抗静电剂会大量析出,影响制品外观,析出的抗静电剂会很快损失,难以维持长效的抗静电效果。

(2) 抗静电剂的分子量对抗静电性能的影响。抗静电剂的分子量如果太大,不利于塑料内部的抗静电剂向制品表面迁移;如果抗静电剂的分子量太小,抗静电剂又容易被水洗或摩擦的方式而损耗,同时低分子量抗静电剂必然对塑料的物理性能产生不良影响,所以抗静电剂的分子量必须适度。

(3) 抗静电剂的浓度。如把二羟基乙硬脂酰胺的甲醇溶液涂于 PE 薄膜表面,当浓度为 $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,无抗静电作用;当浓度为 $2.0 \sim 3.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,抗静电作用较佳;而当浓度为 $5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上时,防静电作用虽然甚好,但塑料件的外观性能变坏。因此要选择适当的抗静电剂浓度,使其具有较好的抗静电作用,并且使材料的其它性能保持良好^[35]。

(4) 加工工艺对抗静电性能的影响。添加到塑料内部的抗静电剂应有足够的耐热性,避免在加工过程中产生降解或使其抗静电性能下降。塑料的玻璃化转变温度 (T_g) 直接影响抗静电剂从塑料制品内部向表面迁移的难易。如果塑料的 T_g 高于室温,塑料加工之后在低于其 T_g 的室温下进行冷却,塑料的分子链处于冻结状态,抗静电剂不易从塑料制品的内部迁移到表面,抗静电效果不能充分发挥。反之,塑料制品在高于其 T_g 的室温下进行冷却,塑料的分子链处于运动状态,有利于抗静电剂的迁移,抗静电效果较佳,即使塑料制品表面的抗静电剂发生损耗,也可以及时得到补充,迅速恢复抗静电效果^[36]。

(5) 其它添加剂对抗静电性能的影响。在塑料加工过程中需要添加热稳定剂、润滑剂、增塑剂、抗氧剂、阻燃剂等助剂,这些添加剂可能与抗静电剂产生相互作用而影响抗静电剂的抗静电性能^[37]。例如阴离子型稳定剂可以和阳离子型

抗静电剂复合,降低各自的作用性能。润滑剂的迁移速率比较快,会影响抗静电剂的迁移,同时塑料表面的润滑剂分子层可能覆盖抗静电剂分子层,这样就降低了塑料表面的抗静电剂浓度,显著影响其抗静电效果。增塑剂可以使塑料分子链之间的距离增大,促进分子运动,有利于抗静电剂分子向塑料件表面迁移。有些增塑剂可以降低塑料的 T_g ,从而提高抗静电剂的作用效果。

(6) 温度对抗静电性能的影响。随着环境温度的提高,塑料分子链的运动和抗静电剂分子的微布朗运动都加剧,抗静电剂在塑料件内部的迁移速率增加,抗静电剂更加容易迁移到塑料制品表面,降低了塑料件的表面电阻率,从而提高了抗静电效果^[38]。

1.5 抗静电高分子材料

H. M. Karlheinz 等^[39]以 PS 为基体树脂,以钾离子交联聚合物作为抗静电剂,多元醇为增容剂开发了一种 PS 抗静电材料。该材料具有多层结构,能够形成一种抗静电层,具有良好的电荷传输性能,即使在较低的环境湿度也具有优良的抗静电性能,力学性能较好。P. B. James 等^[40]以含环氧氯丙烷的接枝共聚物作为抗静电剂,开发了一系列性能优良的抗静电塑料,抗静电剂质量分数在 10% 时 ρ_s 即可达到 $10^{10} \Omega$ 。J. W. James 等^[41]通过研究发现含长碳链烷基苯磺酸的丙烯酸树脂具有抗静电性能,对于抗静电塑料的开发具有重要意义。Li Chensha 等^[42]向 PP 树脂中加入碳纳米管 (CNTs) 进行复合改性,得到的 PP/CNTs 复合材料具有良好的抗静电性能,其抗静电效果随着 CNTs 尺寸和曲度的下降而逐渐提高;通过研究发现, CNTs 作为抗静电剂的效果要优于导电炭黑 (CB),但是由于 CNTs 的价格较高,成本较高,所以在工业上较少使用。许翔等^[43]将具有较好抗静电性能的吐温 40 与阳离子 PP(CFP) 进行复配,发现两者间存在一定的协同效应,对吐温 40 进行双键改性后,质量分数为 0.5% 时,可使 PP 的 ρ_s 达到 $10^{10} \Omega$ 。施明等^[44]在 PP 中添加质量分数 2.1% 的十八烷基甲基二羟乙基溴化铵与甜菜碱的复配物,即可使 PP 的 ρ_s 由 $10^{16} \Omega$ 下降到 $10^{11} \Omega$,具有很好的抗静电性能。Yu Jie 等^[45]在 PP 中通过添加 PEO 和有机蒙脱土 (OMMT) 进行抗静电性能研究。结果表明,OMMT 的添加使复合材料具有优异的抗静电性能, ρ_s 降到 $1.6 \times 10^9 \Omega$ 。Xu Xiang 等^[46]将永久性抗静电剂丙烯酸钠接枝聚乙烯蜡 (PEW-g-AAS) 和丙烯酸钠接枝聚丙烯蜡 (PPW-g-AAS) 接枝到 PP 当中,并对接枝后 PP 的抗静电性能进行研究。结果表明,加入质量分数 10% 的 PEW-g-AAS 能使 PP 的 ρ_s 下降 4~7 个数量级,由于材料内部形成了导电网络通道;而抗静电剂 PPW-g-AAS 由于与 PP 具有较好的兼容性,对 PP 的抗静电性能提高程度不如 PEW-g-AAS。

郭群等^[47]向 PP 中加入硬脂酸甘油单酯 (GMS) 进行共混纺丝,当 GMS 的质量分数为 50%~75% 时,复合材料的 ρ_v 可达到 $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,经 20 次洗涤后仍保持在 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,GMS 极大地提高了 PP 纤维的抗静电性。乔旭擎等^[48]以聚酯酯作为永久性抗静电剂开发了一种具有优良抗静电性能的 ABS,增容剂选用苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物,抗静电剂添加 20 份,其产品的 ρ_s 可达到 $6.0 \times 10^9 \Omega$,拉伸强度可达到 50 MPa,具有很好的力学性能和加工性能。汪济奎等^[49]以聚酯酯酰胺作为抗静电剂开发了一种永久性抗静电 ABS 材料,选用马来酸酐接枝 ABS 作为增容剂,使用 ZnO 晶须改善力学性能,当抗静电剂质量分数达到 7%、ZnO 晶须质量分数为 10.7% 时,材料的 ρ_s 达到 $10^9 \Omega$,缺口冲击强度达到 26.2 J/m^2 ,具有较好的耐热性能,且成本适中,具有较大实际应用价值。刘芝芳等^[50]以十八胺聚氧乙烯醚为抗静电剂开发了一种抗静电防老化 PP 母粒,当质量分数为 10% 时, ρ_s 可以达到 $10^8 \Omega$,经加速光老化后,对抗静电性能影响较小。

朱怀才等^[51]以聚酯聚酰胺 (PA) 嵌段共聚物为抗静电剂,开发了抗静电 ABS,选用橡胶质量分数为 18%~25% 的苯乙烯-马来酸酐共聚物为增容剂,解决抗静电剂与 ABS 树脂相容性差的技术难题,抗静电剂质量分数为 25% 时,表面电阻率可达到 $10^7 \Omega$,同时加入增韧剂,力学性能较好。赵海应等^[52]开发了一种汽车内饰件用抗静电 PC/ABS 合金材料,以硬脂酰胺丙基二甲基- β -羟乙基季铵硝酸盐、烯丙基磺酸钠、N,N-双(2-羟基乙基)-N-(3'-十二烷氧基-2'-羟基丙基)甲基硫酸甲酯铵及(3-月桂酰胺丙基)三甲基硫酸甲酯铵等成分作为复合抗静电剂,质量分数为 1% 时即可使 ρ_s 达到 $10^8 \Omega$,结果表明,各成分具有协同抗静电效果,对 PC/ABS 合金的抗静电效果更加优异,同时力学性能非常好。赵海应等^[53]也以此复合抗静电剂开发了一种汽车内饰件用抗静电 PP/高密度聚乙烯 (PE-HD) 材料,抗静电等级相对 PC/ABS 较高,力学性能较差。

2 阻燃抗静电材料

2.1 阻燃剂与抗静电剂的选用及复合技术

为使塑料兼具阻燃与抗静电性能,则应使阻燃剂与抗静电剂具有较好的相容性,添加剂必须能够长期、稳定地分散于树脂中,对于无机添加剂应该尽量细小、分散性好,这样可以与树脂很好地相配;对于有机添加剂则要求其具有较相似的结构,可使添加剂与树脂有较好的相容性。相容性好一方面可以达到预期的阻燃抗静电效果,另一方面可以降低填料对材料力学性能的影响;若相容性差,相当于在体系中引入杂质,不能很好地发挥材料的力学性能。阻燃剂、抗静电剂与塑料树脂有较好的相容性,除了对阻燃抗静电性能有较

好效果外,还会有较好的耐久性,经长时间洗涤而不会降低或破坏其性能,这对阻燃抗静电材料在应用方面具有更大的积极意义。同时,抗静电剂在塑料中发挥抗静电作用的基础是能在两者相界面形成亲水基向外的定向排列,或是形成聚合物网络结构,如果这种定向排列受到破坏,其抗静电性能将显著降低或丧失。

在阻燃剂、抗静电剂共同相互作用时应避免相互发生化学反应,防止阻燃剂、抗静电剂在复合过程中引起其作用效果互相削弱现象,甚至使其失去抗静电效果^[54]。因此,应避免胺类抗静电剂与含卤阻燃剂进行复合。非离子型抗静电剂多为聚酯聚醚类物质,它们不会与阻燃剂产生互相抵消作用效果的问题,而且非离子型抗静电剂具有良好的热稳定性,不容易引起塑料发生老化,有助于抗静电剂和阻燃剂较好的发挥作用。

2.2 阻燃抗静电高分子材料

H. Cartier 等^[55]以聚酰胺、聚酯等为原料基体,以磷酸盐、偏磷酸盐,以及氮系化合物作为复合阻燃剂,通过添加抗静电剂和增韧剂,制备了一种导电无卤阻燃的复合材料,该材料耐热性能良好,且有望在电子、汽车部件、建筑、工业等领域成为金属的替代品。S. L. Michael 等^[56]对阻燃剂进行特殊处理后,在其表面涂有一层金属,使之具有阻燃和导电的双功能化填料,该抗静电剂与高分子树脂以不同比例进行复合后, ρ_v 可达 $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,燃烧等级达到 UL 94 V-0 级。该双功能性填料能与聚合物复合制备导电阻燃复合材料。L. Creasy 等^[57]研发了一种以磷系阻燃剂和金属粉末为填料制备的阻燃导电电磁屏蔽复合材料,阻燃性能达到 UL 94 V-0 或 V-1 级,电磁屏蔽效能达到 65 dB。

张贵贤等^[58]对阻燃、抗静电、高抗冲 ABS 体系进行了研究,选用乙氧基烷基胺类(A)、脂肪酸酯类、烷基磺酸盐类及聚合物类 4 种抗静电剂对 ABS 抗静电性能进行了考察,结果发现,烷基磺酸盐类抗静电剂对 ABS 具有较好的抗静电效果,当抗静电剂的质量分数为 4% 时,ABS 的 ρ_s 即可达到 $10^8 \Omega$ 。同时考察了四溴双酚 A / 十溴二苯乙烷和四溴双酚 / Sb_2O_3 对 ABS 抗静电性能的影响,结果发现,随着四溴双酚 / Sb_2O_3 质量分数的增大,材料的 ρ_s 不断增大,而四溴双酚 A / 十溴二苯乙烷体系正好相反。刘罡^[59]采用抗静电剂与 CB 共同添加的方法来改进 PE 的抗静电性,同时添加十溴二苯醚 / Sb_2O_3 来赋予其阻燃性能。发现 CB 的质量分数为 11% 时,材料的 ρ_s 产生“跃阶”现象,复合材料内部形成导电网络。当加入分散剂乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)时,“跃阶”现象提前至 9%,使 CB 能够更好地分散。其所开发的抗静电阻燃 PE 的拉伸强度可达到 13.8 MPa、断裂伸长率为 360%、悬臂梁缺口冲击强度为 34 kJ/m²、 ρ_s 为

$7.8 \times 10^4 \Omega$,燃烧等级为 UL94 V-0 级别,该材料完全满足煤矿井下用塑料瓦斯抽放管的技术要求。

郭学林^[60]开发了一种低烟无卤阻燃抗静电耐老化的 PE,选用乙二醇月桂酸酰胺作为抗静电剂,使用含季戊四醇,三聚氰胺,氢氧化铝和硼酸锌的复合无机阻燃剂,当抗静电剂用量达到 0.8% 时,其 ρ_v 就可达到 $4.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,极限氧指数可达到 32.3%,力学性能较差,拉伸强度只能达到 11.9 MPa,其抗静电剂添加量很少,却达到了很高的抗静电级别。何璟^[61]开发了一种阻燃抗静电 ABS/PVC 合金,使用质量分数为 20% 阻燃剂十溴二苯醚和 Sb_2O_3 ,3% 的增容剂苯乙烯-丙烯腈,4% 的阴离子型抗静电剂, ρ_s 达到 $10^{10} \Omega$,拉伸强度达到 44 MPa,弯曲强度达到 75 MPa,阻燃等级达到 1.6 mm 的 V-0 级别,较低的抗静电剂添加量取得了优异的抗静电性能,而且成本较低,市场应用前景巨大。张贤明等^[62]开发了一种玻纤增强阻燃抗静电 ABS 材料,采用丙烯腈-苯乙烯-丙烯腈(ASA)作为抗静电剂,其质量分数为 3% 时即可达到优良的抗静电效果,15% 的四溴双酚 A 阻燃剂可达到 UL94 V-0 的阻燃级别,该材料通过外加增强剂的引入,极大地提高了其力学性能。杨莺^[63]选用 CNTs 作为抗静电剂,十溴二苯乙烷为阻燃剂开发了一种高耐热阻燃抗静电 ABS/PC 合金材料,相对使用永久性抗静电剂而言,CNTs 的质量分数为 0.02% 时 ρ_s 就达到了 $10^{10} \Omega$,具有显著的抗静电效果,8% 阻燃剂就可达到 UL94 V-0 级别,阻燃剂和抗静电剂的加入几乎不影响材料的力学性能,且具有较优良的耐热性。杨莺^[64]也以无卤阻燃剂双酚 A 双(二苯基磷酸酯)、抗静电剂 CNTs 为主要助剂开发了一种无卤阻燃抗静电 PC/ABS 合金材料,相对于溴系阻燃剂同时达到 UL94 V-0 级的阻燃等级,加入质量分数为 0.5% CNTs 时 ρ_s 只能达到 $10^3 \Omega$,添加量提高了 25 倍, ρ_s 却比前者低两个数量级。徐东等^[65]开发了一种阻燃永久性抗静电 ABS 母粒,以四溴双酚 A 和 Sb_2O_3 复配作为阻燃剂,以三洋化成的 Pelestat NC 6321 为抗静电剂,将此母粒应用到 ABS 中,当抗静电剂的质量分数达到 6% 时 ρ_s 即可达到 $10^8 \Omega$,力学性能较优。章于川等^[66]研究了 PA6,溴、氮、锑三元阻燃体系,将非离子表面活性剂及经过表面处理的 CB 进行复合,对 PA6 进行阻燃抗静电改性,考察了阻燃剂与抗静电剂之间的相互作用,确立 PA6 的双抗体系。并制得阻燃性能达到 MT113-90 标准、 ρ_s 为 $3 \times 10^8 \Omega$ 的 PA 材料。陶炜等^[67]采用熔融共混工艺研制了具有阻燃、抗静电性能增强 PA6。通过研究不同类型的阻燃剂和抗静电剂对材料阻燃性和抗静电性的影响,研制的 PA6 材料制成的风机叶片能够完全满足 MT113 标准和使用要求。林琳等^[68]用聚并苯纳米颗粒作为新型导电填料代替导电 CB 和石墨等,制备出具有抗静电阻

燃性能的 PP/ 纳米聚并苯材料,当纳米聚并苯质量分数为 28.16% 时, ρ_v 下降至 $2.09 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。复合材料具有较好的阻燃性能,可用于矿井中抗静电阻燃塑料管道。

3 展望

目前,阻燃抗静电高分子材料在国内的研究还尚不成熟,尤其是缺乏一定的理论体系,需从以下几个方面考虑进行开发研究,使阻燃抗静电材料具有更为广阔市场应用前景和技术竞争优势。

(1) 塑料的阻燃抗静电改性是一个复杂的物理化学过程,需要阻燃剂与抗静电剂共同发挥作用,不断探索和开发抗静电剂与阻燃剂的协效复配技术,提高它们的复配效果,降低产品成本。

(2) 设计和合成具有耐高温、性能持久、价格低廉、多功能的新型抗静电剂,积极开展研发复合型或具有特殊性能的专用型抗静电剂,并与基体树脂相容性好、效果稳定持久、性能好的高分子永久型抗静电剂。

(3) 不断开发环保无卤高效阻燃剂,对其进行适当的超细化处理,提高其分散的均匀性,改善复合材料的结晶形态,通过添加表面偶联剂进行处理,来提高材料的力学性能,制备环保阻燃抗静电高分子材料。

(4) 在聚合物合成过程中接枝抗静电基团或者利用反应挤出引入抗静电大分子将会成为未来抗静电材料的发展趋势,一方面会使材料具有优异的抗静电性能,另一方面也使材料具有优异的力学性能和低成本优势。

(5) 持久、耐热、高效、多功能型、适用性广和种类系列化的抗静电高分子材料会越来越受到关注,永久性抗静电高分子材料将会成为抗静电改性的未来发展趋势。

参考文献

- [1] 金竟. 塑料工业, 2002, 30(1): 42-43.
Jin Jing. China Plastics Industry, 2002, 30(1): 42-43.
- [2] 陈珂, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(6): 5-8.
Chen Ke, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(6): 5-8.
- [3] Zang F X, et al. Thin Solid Films, 2005, 479(1/2): 95-102.
- [4] Kim H K, et al. Progress in Organic Coatings, 2003, 48(1): 34-42.
- [5] Wouters M E L, et al. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(4): 312-319.
- [6] Lehmann W. Kunststoffe, 1992, 82(10): 991-992.
- [7] Li Zheng, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 1995, 12(2): 54-56.
- [8] Jonas F, et al. Kunststoffe Plast Europe, 1997, 87(10): 48-49.
- [9] Richard F G. Journal of Vinyl Technology, 1993, 15(5): 164-173.
- [10] Sam K, et al. Antistatic agent, synthesis and use thereof: US:4211859[P]. 1980-07-08.
- [11] Brown D M, et al. Rev Prog Coloration, 1986, 16: 8-15.
- [12] 杜仕国. 中国包装, 2000, 20(5): 52-54.
Du Shiguo. China Packaging, 2000, 20(5): 52-54.
- [13] La U. Polymer Plastic Technology, 1984, 22(1): 27.
- [14] 张福强, 等. 塑料科技, 1999, 23(1): 5.
Zhang Fuqiang, et al. Plastics Science and Technology, 1999, 23(1): 5.
- [15] Lee B L. J Appl Sci, 1993, 7(4): 587.
- [16] 刘素芳. 聚合物与助剂, 2008(4): 5-7.
Liu Sufang. Polymer and Additives, 2008(4): 5-7.
- [17] 徐玥, 等. 中国科技博览, 2010, 26(6): 320-322.
Xu Yue, et al. Chinese Science and Technology Expo, 2010, 26(6): 320-322.
- [18] 杨子合, 等. 纺织服装科技, 2009(2): 14-18.
Yang Zihe, et al. Textile Clothing Science and Technology, 2009(2): 14-18.
- [19] 刘彩娟. 河北化工, 2007(4): 20-21.
Liu Caijuan. Hebei Chemical, 2007(4): 20-21.
- [20] 李莉. 聚氨酯, 2008(12): 13-18.
Li Li. Polyurethane, 2008(12): 13-18.
- [21] 贺天禄. 聚醚型抗静电剂的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
He Tianlu. Research of polyether type antistatic agent [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [22] 宣兆龙, 等. 塑料工业, 1999(5): 39-41.
Xuan Zhaolong, et al. China Plastics Industry, 1999(5): 39-41.
- [23] 徐战, 等. 塑料助剂, 2010(3): 43-44.
Xu Zhan, et al. Plastic Additives, 2010(3): 43-44.
- [24] 张红武, 等. 广州化工, 2011(3): 85-86.
Zhang Hongwu, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2011(3): 85-86.
- [25] 刘素芳. 聚合物与助剂, 2008(6): 16-20.
Liu Sufang. Polymer and Additives, 2008(6): 16-20.
- [26] Mass T R, et al. Electrical Overstress / Electrostatic Discharge Symposium Proceedings, 1989: 89-94.
- [27] 陈尔凡, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 137-140.
Chen Erfan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(3): 137-140.
- [28] Frielinghaus H, et al. Macromolecules, 2001, 34: 1096-1104.
- [29] 陈宇, 等. 精细与专用化学品, 2001, 9(9): 31-34.
Chen Yu, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2001, 9(9): 31-34.
- [30] 张福强, 等. 塑料科技, 1996(1): 5-9.
Zhang Fuqiang, et al. Plastic Science and Technology, 1996(1): 5-9.
- [31] Markus C. Plast Compound, 1999(7): 19-21.
- [32] 孙淑云. 精细石油化工进展, 1992, 6(2): 14-17.
Sun Shuyun. The Progress of Fine Petrochemical, 1992, 6(2): 14-17.
- [33] 李文芳. 上海工程技术大学学报, 1991(2): 21-23.
Li Wenfang. The Synthesis of Antistatic Agent, 1991(2): 21-23.

- [34] 王僧山,等. 塑料制造,2006(3):43-47.
Wang Sengshan, et al. Plastic Manufacturing,2006(3):43-47.
- [35] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化工出版社, 2002.
Shanxi Province Chemical Industry Research Institute. Plastic and rubber processing aid[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2002.
- [36] 王克智. 塑料科技,1996(4):46-51.
Wang Kezhi. Plastic Science and Technology, 1996(4):46-51.
- [37] 仇光明. 五层共挤合成纸的性能及工艺配方技术研究[D]. 无锡: 江南大学,2007:43-52.
Qiu Guangming. The performance of the five layers co-extrusion synthetic paper and craft formula technology research[D]. Wuxi: Jiangnan University,2007:43-52.
- [38] 董丽辉. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化合成脂肪胺聚氧乙烯醚抗静电剂及表征研究[D]. 南宁: 广西大学,2006:32-36.
Dong Lihui. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ super acid catalytic synthesis fatty amine polyoxy ethylene ether antistatic agent and characterization studies [D]. Nanning: Guangxi University,2006:32-36.
- [39] Karlheinz H M, et al. Antistatic styrenic polymer compositions and articles therefrom:US,20080132628A1[P].2008-05-05.
- [40] James P B, et al. Antistatic plastic materials containing epihalohydrin polymers:US,6369159B1[P].2002-04-09.
- [41] James J W, et al. Plastic compositions with antistatic properties:US,5491187[P].1996-03-13.
- [42] Li Chensha, et al. Composites Science and Technology,2004, 64:2 089-2 096.
- [43] 许详,等. 两亲分子的设计在抗静电聚烯烃材料与防水抗菌纸中的应用[D]. 上海: 华东理工大学,2012.
Xu Xiang, et al. Amphiphilic molecular design in the application of antistatic polyolefin materials and antibacterial paper waterproof [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [44] 施明. 阳离子表面活性剂作为塑料抗静电添加剂的研究应用[D]. 广州: 广州大学,2012.
Shi Ming. As plastic antistatic additives research and application of cationic surfactant[D]. Guangzhou: Guangzhou University,2012.
- [45] Yu Jie, et al. Polymer Materials Science and Engineering,2011, 27(10):70-73.
- [46] Xu Xiang, et al. Journal of Applied Polymer Science,2012, 126(1):83-90.
- [47] 郭群,等. 合成纤维工业,2000,23(1):51.
Guo Qun, et al. Synthetic Fiber Industry,2000, 23(1):51.
- [48] 乔旭擎,等. 具有优良抗静电性能的 ABS 树脂组合物及生产方法: 中国,200610039879.6[P].2006-04-22.
Qiao Xuqing, et al. Good antistatic performance of ABS resin composite and production methods:CN,200610039879.6[P].2006-04-22.
- [49] 汪济奎. 一种改性的 ABS 抗静电材料及其制备方法: 中国,201010202218.7[P].2010-06-13.
Wang Jikui. A modification of ABS antistatic material and its preparation method:CN,201010202218.7[P].2010-06-13.
- [50] 刘芝芳. 聚丙烯类树脂抗静电防老化的白色母粒及制备方法: 中国,201110105140.1[P].2011-04-26.
Liu Zhifang. Polypropylene polymer antistatic anti aging of white masterbatch and preparation methods:CN,2011 10105140.1[P].2011-04-26.
- [51] 朱怀才. 永久抗静电 ABS 复合材料及其制备方法: 中国,201210128777.7[P]. 2012-04-27.
Zhu Huaicai. Permanent antistatic ABS composite material and its preparation method: CN,201210128777.7[P].2012-04-27.
- [52] 赵海应,等. 一种汽车内饰件用抗静电 PC/ABS 合金及其制备方法: 中国,102702673A[P].2012-10-03.
Zhao Haiying, et al. A car inner decoration with antistatic PC / ABS alloy and its preparation method:CN,102702673A[P].2012-10-03.
- [53] 赵海应,等. 一种汽车内饰件用抗静电 PP/HDPE 塑料及其制备方法: 中国,102702623A[P].2012-10-03.
Zhao Haiying, et al. A car inner decoration with antistatic PP / HDPE plastic and its preparation method:CN, 102702623A[P].2012-10-03.
- [54] 陆辟疆,等. 精细化工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社.1996.
Lu Pijiang, et al. Fine chemical technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,1996.
- [55] Cartier H, et al. Conductive halogen free flame retardant thermoplastic composition:US,20090134370 A1[P].2009-02-16.
- [56] Michael S L, et al. Electrically conductive flame retardant fillers method of manufacture and use thereof:US,20050059754 A1[P].2005-06-08.
- [57] Creasy L, et al. Flame retardant electrically conductive shilding materials and methods of making the same:US,20040157955 A1[P].2004-07-12.
- [58] 张贵贤,等. 弹性体,2011,21(1):28-32.
Zhang Guixian, et al. Elastomer,2011,21(1):28-32.
- [59] 刘罡. 塑料工业,2011,39(S1):116-118.
Liu Gang. China Plastics Industry,2011,39(S1):116-118.
- [60] 郭学林. 一种低烟无卤阻燃抗静电耐老化电线电缆料及其制备方法: 中国,201010555525.3[P].2010-11-23.
Guo Xuelin. A low smoke zero halogen flame retardant antistatic ageing resistance wire and cable material and its preparation method:CN,201010555525.3[P].2010-11-23.
- [61] 何璟. 一种阻燃抗静电 ABS/PVC 合金材料及其制备方法: 中国,201010563672.5[P].2010-11-29.
He Jing. A flame retardant antistatic ABS / PVC alloy material and its preparation method:CN,201010563672.5[P].2010-11-29.
- [62] 张贤明,等. 油处理用玻纤增强阻燃抗静电 ABS 塑料配方: 中国,201010613198.2[P].2010-12-27.

- Zhang Xianming, et al. Oil treatment with glass fiber reinforced flame retardant antistatic ABS plastic:CN, 201010613198.2[P].2010-12-27.
- [63] 杨莺. 一种高耐热阻燃抗静电 PC/ABS 合金材料及其制备方法: 中国, 201110002059.0[P].2011-01-06.
- Yang Ying. A high heat-resistant flame-retardant anti-static PC / ABS alloy materials and their preparation methods:CN, 201110002059.0[P].2011-01-06.
- [64] 杨莺. 一种无卤阻燃抗静电 PC/ABS 合金材料及其制备方法: 中国, 201110004249.6[P].2011-01-11.
- Yang Ying. A halogen-free flame retardant anti-static PC / ABS alloy materials and their preparation methods:CN, 201110004249.6[P].2011-01-11.
- [65] 徐东, 等. 一种阻燃抗静电 ABS 母粒及其制备方法: 中国, 2011 10171887.7[P].2011-06-24.
- Xu Dong, et al. An antistatic ABS flame retardant masterbatch and its preparation method:CN, 201110171887.7[P].2011-06-24.
- [66] 章于川, 等. 合肥工业大学学报, 2000, 23(2):284-288.
- Zhang Yuchuan, et al. Journal of Hefei University of Technology, 2000, 23(2):284-288.
- [67] 陶伟, 等. 工程塑料应用, 2001, 29(1): 26-28.
- Tao Wei, et al. Engineering Plastics Applications, 2001, 29(1):26-28.
- [68] 林琳, 等. 高等化学学报, 2008.29(6):1 276-1 281.
- Lin Lin, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(6):1 276-1 281.

新型木质基复合材料或将取代 BPA

据美国当地媒体报道,在不久的将来,一种更加安全环保的新型木质基复合材料或将成为石油基双酚基丙烷(BPA)替代物,甚至完全取代其在塑料领域中的应用。

在美国化学理事会近期(ACS)召开的研讨会上,科学家们对这种新型木质基材料研究现状及其发展前景进行了深入探讨。BPA 是生产聚碳酸酯(PC)的重要原料。在塑料制品的制造过程中添加 BPA 可以使其具有无色透明、耐用、轻巧和突出的抗冲击性等特性。

据统计,全球每年 BPA 产出近 350 万 t。然而, BPA 会对人体健康产生影响。

在 BPA 代替物研发的过程中, Kaleigh Reno 及其导师 Richard Wool 博士将原材料目标锁定于木质。与传统的烃类物质相比,木质是一种复杂多变碳氢化合物,且含有芳族环。为便于制取, Reno 发明了一种特殊转换工艺,能将木质碎片转换正一种名为 BGF 的复合材料。该新型材料与 BPA 外形及内部构造及其相似。他们一致认为,该物质就是他们一直寻找的 BPA 取代物。

Wool 表示,他们会用一年的时间对 BGF 进行深入研究,用事实证明环境友好型 BGF 具备 BPA 的相同性质但对人体无害。

与此同时, Reno 表示,若不出意外, BGF 或将在 2~5 年内正式推向市场,进行商业化大规模生产。(中塑在线)

PET 产能过剩已蔓延到全球市场

近日, ICIS 第二届全球 PET 会议于欧洲召开。会上,来自各大洲的业内人士及企业家学者们就 PET 产能过剩问题进行了深入分析和探讨。

美国 GSI 公司 CEO Francisco Zan Ji 在发表演讲时表示, PET 产能过剩这个严峻的问题正在全球范围内蔓延。随着各大新增装置的相继投产, 2014 年全球 PET 市场总供给达到 2 940 万 t, 较此前增长 20%。而其需求则以 6% 的速度增长, 其总量最多为 1 970 万 t。换言之, 今年全球将有 970 t PET 产能过剩。

与会专家一致认为亚洲将成为所受新一轮产能过剩冲击最大的市场。其中,我国将成为全球 PET 产能过剩最为严重的国家。据预计, 2014 年我国 PET 总产出为 800 万 t, 而其需求至多为 420 万~450 万 t。为转移国内产能过剩压力, 届时我国方面很可能会进一步加大出口力度。

此外, 欧洲市场也将难逃厄运。因供过于求, 目前欧洲 PET 市场走势正在进一步恶化。尽管欧洲很多 PET 项目已被迫延期或取消, 但乐天公司位于英国的一套 20 万 t/a PET 装置和印度 JBF 工业公司位于比利时的一套 44 万 t/a PET 装置的相继开工, 今年该地区仍会新增 30 万 t PET。与此同时, 埃及和土耳其的生产商正在新建 PET 装置, 合计产能达 90 万 t/a, 大部分产品将出口欧洲市场。

市场人士分析指出, 为缓解产能过剩压力, 欧洲 PET 装置开工率将由 2013 年的 80% 以上降至 2015 年的 60%~65%。(环球塑化网)

美国塑料机械走势回暖, 产品订单增加

美国塑料工业协会(SPI)最新公布数据表明, 2013 年美国第四季度塑料机械(包括注塑机、挤出机、吹塑机、热成型机等在内)市场走势良好, 其供给状况表现很好。

据不完全统计, 2013 年美国第 4 季度塑料机械订单总值约 3.35 亿美元, 较去年 4 个季度之最。SPI 称, 美国 2013 年第 4 季度塑料机械订单市值较 2013 年第 3 季度增长 3%, 较 2012 年同期略微偏低。据悉, 2012 年是北美塑料机械市场的黄金时期。当年该地区注塑机、薄膜吹塑机、挤出机、成型机以及其他一些辅助设备订单均实现全面增长。

SPI 行业分析师指出, 总体而言 2013 年美国塑料机械订单较去年增加 8%。其中, 第 4 季度注塑机订单量较 2012 年同期下跌近 5%。与此同时, 单螺杆挤出机订单量也相应减少 2%。然而, 该季度美国双螺杆挤出机订单却大幅增长, 较去年同期增加 72%。此外, 第 4 季度美国吹塑机和热成型机市场也出现了涨跌互现的局面。与去年同期相比, 吹塑机订单量再创新高, 较此前增加 91%; 而热成型机订单却较去年同期下跌 34%。(中塑在线)