

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.023

可溶性聚酰亚胺制备研究进展

姚盼,张秋禹,陈营,吴广磊,卓龙海

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:根据分子设计思路的不同,分别从分子主链引入柔性基团、大的侧基、非共平面结构、含氟基团、不对称结构,共聚以及制备超支化聚酰亚胺等7个方面介绍了近年来制备可溶性聚酰亚胺的研究进展,并在分子水平上讨论了各方法能够改善聚酰亚胺溶解性的原因。

关键词:可溶性;聚酰亚胺;研究进展

中图分类号: TQ322.3;TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0107-05

Research Progress in Preparation of Soluble Polyimides

Yao Pan, Zhang Qiuyu, Chen Ying, Wu Guanglei, Zhuo Longhai

(Department of Applied Chemistry in Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : According to the differences of molecular design, the recent progress of soluble polyimides on seven aspects such as bringing flexible groups, bulky side groups, non-coplanar structures, fluorine-containing groups as well as asymmetric structures into the main chain of molecules, copolymerization and preparing hyperbranched polyimides were introduced. Meanwhile, the reasons why these methods could improve the solubility of polyimides were discussed on the molecular level.

Keywords : solubility ; polyimides ; recent progress

聚酰亚胺是一种具有优异热稳定性、突出力学性能以及良好电学性能的高性能聚合物^[1-3],广泛应用于航空航天、微电子、复合材料基体和非线性光学材料等领域^[4-7]。但普通的聚酰亚胺由于具有分子链规整性好、刚性大、链间相互作用力强等结构特点而难熔难溶,加工成型困难,应用受到限制。因此,在保持聚酰亚胺优良综合性能的同时,改善其加工性能所进行的可溶性聚酰亚胺研究,已成为目前聚酰亚胺功能化研究的热点之一。

笔者主要介绍近年来制备可溶性聚酰亚胺的研究进展,并在分子水平上探讨可溶性聚酰亚胺的结构特点。常用的制备可溶性聚酰亚胺的方法有:在主链上引入柔性基团、大的侧基、非共平面结构、含氟基团、不对称结构,共聚以及制备超支化聚酰亚胺等,下面分别介绍其分子设计的思路与研究进展。

1 合成方法

1.1 主链引入柔性基团

在聚酰亚胺分子主链上引入醚键、硅氧键、羰基、亚异丙基和烷基基团等柔性基团可以降低链的内旋转能垒,增加链的柔顺性,减小分子链堆积,进而改善溶解性能,若含柔性基团的单体同时含有大量苯环,单体内的大共轭体系未被破坏,则聚酰亚胺的热稳定性不会受到严重影响。

M.A.Shahram 等^[8]用4-羟基苯甲酸与对苯二甲酰氯

进行亲核反应生成对苯二甲酰双(4-羟基苯)酸,然后与1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷通过Yamazaki法反应得到含有酯基、醚基和酰胺基的半脂肪族二胺——对苯二甲酰双(4-{2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙基氨基甲酰}苯基)酯(TABE),将该二胺与不同的芳香族二酐在三甲基氯硅烷的存在下缩聚制得一系列聚酰亚胺。所制得的聚酰亚胺为半结晶态,可以溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),N-甲基吡咯烷酮(NMP),二甲基亚砜(DMSO)和间甲酚等溶剂中,其热稳定性良好,热失重10%时的温度为373~394℃,玻璃化转变温度为143~172℃。

D.J.Liaw 等^[9]用 α, α' -双(4-羟基-3,5-二甲苯基)-1,4-二异丙苯与1-氯-4-硝基苯亲核取代,随后对中间体的二硝基进行氢化,制得一种含有亚异丙基和亚芳基醚的二胺—— α, α' -双[3,5-二甲苯-4-(4-氨基苯氧基)]-1,4-二异丙苯(BDAPD)。将该二胺与不同的芳香族二酐经传统二步法热酰亚胺化或化学酰亚胺化反应制得一系列非结晶聚酰亚胺。经化学酰亚胺化得到的聚酰亚胺的特性黏度为0.60~0.85 dL/g。实验中间产物聚酰胺酸可以经溶液流涎加热转变为透明、柔韧的聚酰亚胺膜。除了与均苯四酸二酐(PMDA)反应得到的聚酰亚胺,其他由化学酰亚胺化得到的

联系人:张秋禹,教授,博导,主要研究方向为可溶性聚酰亚胺

收稿日期:2013-02-18

聚酰亚胺,在不同溶剂如 NMP, DMAc, DMF, DMSO、吡啶、环己酮和四氢呋喃(THF)等中都表现出良好的溶解性。玻璃化转变温度为 241~270℃,空气中热失重 10% 时的温度在 466~488℃之间。

在聚酰亚胺主链上引入亚甲基和醚键等柔性基团在一定程度上能提高其溶解性,但是随着柔性基团数目的增加,链的柔顺性和分子间排列的规整性增加,使分子间堆积紧密,溶解性反而会下降。所以过度增加主链柔性基团的数目不是提高聚酰亚胺溶解性的好方法。

1.2 主链引入大的侧基

聚酰亚胺主链引入叔丁基、苯环或三氟甲基等大的侧基可以显著改善其溶解性。大侧基的引入使分子链间的距离增加,链间作用力减少,分子链本身发生扭曲,整个分子呈现立体不对称态,从而使聚酰亚胺的溶解性提高。此外,若侧基含有苯环,由于苯基共轭的结构特征,所得聚酰亚胺不仅溶解性提高,而且具有优异的热稳定性和光学性能。

Wang Chenyi 等^[10]合成了带有四甲基大侧基的二胺单体——3,3',5,5'-四甲基侧基-4,4'-联苯胺-4"-叔丁基甲苯,将该二胺与 4 种芳香族二酐经一步高温聚合反应,制得一系列聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺均表现出优异的溶解性,甚至与均苯四甲酸二酐(PMDA)和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)反应制得的聚酰亚胺都可以在室温下迅速溶于 NMP, DMAc, DMF, DMSO、间甲酚、CHCl₃ 以及 CH₂Cl₂ 中,其玻璃化转变温度均大于 321℃,热稳定性良好,氮气中热失重 10% 时的温度在 526~547℃之间。实验中聚酰亚胺酸经溶液流涎可得几乎无色的柔韧薄膜,光学透明度高,紫外截止波长为 322~350 nm,80% 透过率的波长范围是 395~414 nm。与不含 3,3',5,5'-四甲基侧基的类似聚酰亚胺相比,实验所得的聚酰亚胺表现出更好的溶解性、更高的光学透明度和更低的介电常数。

Huang Xiaohua 等^[11]用一种含两个叔丁基的二胺(MBTBA)分别与含一个硫醚键的二酐及含有一个砜基的二酐经一步法反应,合成了两种高度可溶的聚酰亚胺。两者都易溶于 NMP, DMF, DMAc, DMSO 和吡啶,甚至可以溶解在 THF、二氯甲烷(DCM)和 CHCl₃ 中。数均分子量分别为 6.0×10^4 和 8.3×10^4 ,多分散系数分别为 1.80 和 1.82。玻璃化转变温度分别为 286℃和 358℃。N₂ 氛围下热失重 5% 时的温度都在 490℃左右。实验中聚酰亚胺酸经溶液流涎可以得到透明、柔韧的薄膜。

M.Ghaemy 等^[12]以咪唑为初始材料,经四步反应成功制成一种含有大侧基的芳香二胺单体——N-(4-(9H-咪唑-9-基)苯基)-3,5-二氨基苯甲酰胺(DAC),用该二胺与 3 种芳香族二酐经传统二步法化学酰亚胺化制得一系列聚酰亚胺。

测试发现,这些聚酰亚胺的特性黏度在 0.38~0.46 dL/g 之间,易溶于 NMP, DMAc, DMF, DMSO、吡啶和二氧己烷等溶剂,玻璃化转变温度为 277~288℃,热稳定性优异,空气中热失重 10% 时的温度在 524℃以上。

1.3 主链引入非共平面结构

聚酰亚胺分子链中引入非共平面扭曲结构,既不破坏聚酰亚胺分子链的刚性,又有效地降低了分子链间的相互作用、结晶能力以及溶解自由能,破坏了主链的规整性,分子间的自由体积增大,提高了分子的构象熵,进而溶剂分子容易扩散到分子链内部,使聚酰亚胺的溶解性能得到提高,而且其热稳定性及玻璃化转变温度均未受到影响。

Zhang Shujiang 等^[13]制得了一种主链含斯皮罗结构、侧基带三氟甲基的二胺单体——2',7'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)-斯皮罗(苄-9,9'-氧杂蒽),用该二胺与不同芳香族二酐经传统二步法反应得一系列聚酰亚胺。测试发现,经化学酰亚胺化和热酰亚胺化得到的聚酰亚胺都可以室温或加热溶解于 DMAc, NMP, 间甲酚和邻氯苯酚中,与刚性较弱的二酐合成得到的聚酰亚胺甚至可溶于 THF 和 1,4-二氧己烷。这些聚酰亚胺都可以做成强韧的浅色薄膜,透明度高,紫外可见光吸收波长范围是 356~384 nm,热稳定性优良,空气和氮气氛围中热失重 10% 时的温度都大于 540℃,玻璃化转变温度在 274~323℃之间。

Jiang Guomin 等^[14]合成了 2,7-二氨基-2',7'-二叔丁基-9,9'-螺二苄,用该二胺与 3 种芳香族二酐经一步法缩聚合成一系列含螺二苄基团的有机可溶聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺质均分子量在 20 600~341 000 之间,多分散系数为 1.02~1.30,用该二胺与 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)反应合成的聚酰亚胺室温可溶于 NMP, DMF, DMAc、间甲酚、氯仿和二氯苯中。玻璃化转变温度范围为 289~322℃,氮气中热失重 10% 时的温度高于 435℃,800℃时的质量保持率在 58% 以上。

Zhang Quanyuan 等^[15]制得了一种含有三蝶烯基团的二酐——1,4-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)]三蝶烯二酐。用该二酐与不同的二胺在间甲酚中经传统一步缩聚法反应得到一系列含有三蝶烯基团的非结晶聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺可以溶解在间甲酚、氯仿及 NMP, DMF, THF, DMAc 和 DMSO 中。热性能和热氧化稳定性优异,初始分解温度为 448~486℃,N₂ 氛围热失重 10% 时的温度为 526~565℃,玻璃化转变温度为 221~296℃。这些聚酰亚胺可以做成透明柔韧的薄膜,拉伸强度为 95~118 MPa,断裂伸长率为 5.3~16.2%,拉伸弹性模量为 1.03~1.38 GPa。

将叔丁基和咪唑环等大侧基或斯皮罗结构和三蝶烯等非共平面结构引入聚酰亚胺主链,对于提高聚酰亚胺的溶解

性本质是一样的:都会使分子链扭曲,严重破坏其原来主链的规整性,而且这些结构的引入会使聚酰亚胺结构变得松散,便于溶剂分子的渗入,这两种方法异曲同工,都因此而大幅提高了聚酰亚胺的溶解性。

1.4 主链引入含氟基团

将含氟基团尤其是三氟甲基基团引入分子主链可以得到一种具有很大发展潜力的聚酰亚胺材料。三氟甲基基团可以破坏主链的规整性,使分子链呈立体扭曲态,因此含氟聚酰亚胺可以溶于多种有机溶剂。另外,氟原子极性很强,将其引入聚酰亚胺分子主链能增加链的极性,从而提高聚酰亚胺在极性溶剂中的溶解性。

H.Behniafar 等^[16]用 1,5-二羟基萘与 4-氯-3-硝基三氟化甲基苯在碳酸钾存在的条件下,于 DMF 中亲核取代,随后产物在乙醇中经肼与 Pd/C 催化还原,得到一种新型二胺——1,5-双(2-氨基-4-三氟甲基苯氧基)萘(DA1524),用该二胺与不同芳香族二酐,经传统二步法化学酰亚胺化制得一系列聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺特性黏度为 0.73~1.10 dL/g,质均分子量为 25 000,数均分子量为 12 000,多分散系数在 2.0 左右,室温易溶于 DMF, DMAc, DMSO, NMP、吡啶和 THF。实验中聚酰胺酸可以制成无色透明的柔性聚酰亚胺薄膜,热稳定性优异,氮气氛围中热失重 5% 和 10% 时的温度分别为 520℃ 和 530℃。

Tao Liming 等^[17]合成了多三氟甲基取代的芳香二胺——1,1-双[4-(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯基]-1-(3''-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟乙烷(12FDA)和 1,1-双[4-(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯基]-1-[3'',5''-双(三氟甲基)苯基]-2,2,2-三氟乙烷(15FDA),用这两种二胺与不同芳香族二酐缩聚,制得一系列聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺室温均易溶于 NMP, DMAc, DMF, CHCl₃, THF 及丙酮,特性黏度为 0.47~0.69 dL/g。实验中聚酰胺酸经流涎可得强韧的聚酰亚胺薄膜,热稳定性良好,玻璃化转变温度为 209~239℃,力学性能突出,拉伸强度为 88~111 MPa,拉伸弹性模量为 2.65~3.17 GPa。光学透明度高,450 nm 处透光率为 97.0%,截止波长为 298 nm,平均折射率为 1.506 0,平均双折射范围为 0.003 6~0.009 5。

另外,氟原子电负性高、C—F 键能高,使得聚酰亚胺的耐热性和热氧稳定性高,并且氟原子的高电负性可以破坏聚酰亚胺分子结构中具有发色功能结构基团的电子云共轭性,因而使聚酰亚胺透光性好。再者,氟原子较强的疏水性使聚酰亚胺吸湿率很低,氟原子摩尔极化率较低使聚酰亚胺介电常数降低。

1.5 主链引入不对称结构

在聚酰亚胺分子主链上引入不对称结构,主要是通过

使用不对称单体来实现。改变单体分子的对称性可以破坏聚酰亚胺分子链的规整性,使分子链的堆砌变得松散,分子内及分子间相互作用力降低,从而提高了聚酰亚胺的溶解性;另一方面,不对称结构的引入也增大了分子链间的空间距离和自由体积,有利于溶剂分子进入聚合物体系使其溶胀以致溶解,进而改善聚酰亚胺的溶解性。

H.Choi 等^[18]用 2-溴-5-硝基-三氟甲苯与 4-硝基-1,2-苯二胺反应,得到含有苯并咪唑环和三氟甲基基团的不对称二胺单体——6,4'-二氨基-2'-三氟甲基-2-苯基苯并咪唑,将该二胺单体与不同芳香族二酐经一锅合成法聚合得一系列聚酰亚胺。所得聚酰亚胺室温均易溶于 NMP, DMAc, DMF, DMSO、间甲酚和 THF,玻璃化转变温度为 289~352℃,热稳定性高,热失重 10% 时的温度为 500℃,热膨胀系数为 $26.1 \sim 46.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。折射率为 1.46~1.68,双折射率为 0.02。

S.H.Hsiao 等^[19]由 1,3-二羟基萘与 2-氯-5-硝基三氟甲苯反应,制得含有柔性醚键和大体积三氟甲基取代基的不对称二胺单体——1,3-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)萘,用该二胺与不同芳香族二酐经传统二步法热酰亚胺化或化学酰亚胺化反应得到一系列聚酰亚胺。这些聚酰亚胺室温或加热可溶于 NMP, DMAc 和 DMF 中,有些可溶于 DMSO、间甲酚及邻氯苯酚中。与刚性较弱的二酐反应得到的聚酰亚胺还可溶于 THF, 1,4-二氧六环、二氯甲烷和丙酮中。玻璃化转变温度为 236~268℃,氮气或空气氛围下热分解温度高于 500℃。光学透明度高,紫外可见光吸收波长范围为 377~426 nm。实验中的聚酰胺酸可以经溶液流涎得到透明强韧的薄膜,拉伸强度为 57~113 MPa,断裂伸长率为 5%~14%,初始模量为 1.72~2.15 GPa。

Shao Yu 等^[20]以对苯二酐为原料,经三步法合成了一种不对称的二胺单体——1,4-(2',4''-二氨基二苯氧基)苯(OAPB),与不同的芳香族二酐经传统二步法热酰亚胺化或化学酰亚胺化制得一系列聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺特性黏度为 0.38~0.58 dL/g,在 DMSO, DMF, DMAc 和 NMP 中表现出良好的溶解性,加热也可溶于氯仿和甲苯。实验中聚酰胺酸可经流涎而成强韧透明的薄膜,测试发现,这些薄膜具有优异的热稳定性,热失重 5% 时的温度在 505℃ 以上,玻璃化转变温度为 230~299℃。力学性能优异,拉伸强度为 41.4~108.5 MPa,断裂伸长率为 5%~9%,初始模量为 1.15~1.68 GPa。

通常,二酐或二胺单体的官能团在苯环上的位置对聚酰亚胺的溶解性有显著影响,处于邻位的聚酰亚胺溶解性最好,间位的次之,对位的则最差。比如用间苯二酐合成的聚酰亚胺的溶解性优于用对苯二酐合成的聚酰亚胺。

1.6 共聚

在聚酰亚胺的合成过程中,用两种芳香二胺或芳香二酐,可以制得共聚聚酰亚胺。二胺或二酐单体分子结构上的差异,使得所形成的聚酰亚胺分子对称性和规整性均受到破坏,分子链间距离增大,进而链间相互作用力降低,结晶度降低,结构变疏松,从而溶解性提高。

Chao Min 等^[21]用 4,4'-ODA 与 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER)作为混合二胺,以不同比例与二酐 PMDA 经三步酰亚胺化,制得一系列聚酰亚胺。所得的共聚聚酰亚胺都是半结晶的,但结晶度与晶型各不相同,共聚改变了聚酰亚胺的晶体结构,随 TPER 比例的增加,共聚聚酰亚胺从球晶变为多角晶。当两种二胺单体的含量各占 50% 时,共聚聚酰亚胺链不对称、不规整,晶体结构最不完善,结晶度最小,此时聚酰亚胺溶解性最好,室温可溶于 NMP,加热可溶于 DMAc 和间甲酚,部分溶于 THF 和氯仿。各共聚聚酰亚胺都表现出优异的热稳定性,氮气中热失重 5% 时的温度均高于 553℃。

Fang Yuqing 等^[22]用含有非极性长烷基侧链的 4-十二烷氧基-联苯-3',5'-二氨基苯甲酸(DBPDA)与 3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基-二苯胺基甲烷(DMMDA)作为混合二胺,与二苯醚四酸二酐(ODPA)经一步法共聚合成了一系列聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺都易溶于 NMP, DMF, DMAc, DMSO 和间甲酚等,也能溶于氯仿(TCM)和 THF。热性能良好,玻璃化转变温度在 219~242℃之间。这些聚酰亚胺都很容易经溶液流涎得到柔性薄膜,在大于 400 nm 的波长处表现出高透明度,经摩擦液晶的预倾角仍大于 89°。

前面介绍的 5 种方法都需要设计合成新的二胺或二酐单体,费时费力,成本较高,共聚聚酰亚胺通常是用已有的、商业可得的二胺或二酐单体,这样有利于大规模商业化生产,并且通过调整共聚单体的比例可以调节所得聚酰亚胺的性能,通过调整加料顺序得到的有序共聚聚酰亚胺在有机溶剂中的溶解性能比无规共聚聚酰亚胺更好。

1.7 合成超支化聚酰亚胺

近年来,超支化聚合物以其独特的物理化学性质和简便的制备工艺而备受关注。超支化聚合物分子是三维球状结构,球体外围有大量端基官能团,链缠结低,外围分布功能基团,使其功能活性极高,溶解性良好,黏度低。将超支化结构引入到聚酰亚胺大分子链中,可以制得具有优异溶解性和热性能的超支化聚酰亚胺。

Chen Wenqiu 等^[23]合成了一种 BB₂-型芳香三胺——2,4,6-三(4-氨基苯基)吡啶(TAPP),用其在微波辐射下与不同芳香族二酐反应,制得一系列胺封端或酐封端含三苯基吡啶的超支化聚酰亚胺。这些非结晶的超支化聚酰亚胺在间

甲酚和 NMP 中室温可溶,在 DMSO 中加热可溶,在 DMAc 和 DMF 中沸腾部分可溶,特性黏度为 0.39~0.47 dL/g,玻璃化转变温度高于 310℃,热稳定性好, N₂ 氛围热失重 10% 时的温度在 559℃以上,拉伸强度大于 53.1 MPa,拉伸弹性模量大于 1.01 GPa。胺封端和酐封端超支化聚酰亚胺紫外吸收范围分别为 200~400 nm 和 200~350 nm。

Liu Yu 等^[24]将三胺单体 1,3,5-三(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯(TFAPOB)分别与不同线性长度的芳香族二酐缩聚,制得一系列酐封端超支化聚酰亚胺。所得的聚酰亚胺都是非结晶的,质均分子量为 15 000~89 000,分散系数为 2.3~4.1,室温易溶于 DMSO, DMAc, DMF, NMP 和 THF,有些可溶于丙酮和氯仿,热稳定性高,热失重 10% 时的温度为 516~629℃。力学性能优异,杨氏模量为 2.37~2.56 GPa。实验中聚酰胺酸经溶液流涎可得光学透明度高的薄膜,800 nm 处透光率为 87%~94%,紫外可见吸收范围为 350~395 nm, 650 nm 处最小双折射值为 0.002 5,在光通信波长 1 310~1 550 nm 范围内几乎没有光吸收。

此外,聚酰亚胺的溶解性也与其合成方法特别是酰亚胺化方法有很大关系,通常用化学酰亚胺化制得的聚酰亚胺比用热酰亚胺化得到的聚酰亚胺溶解性更好,这是因为加热使分子链具有较高的取向甚至结晶,而且过高的温度会导致聚酰亚胺交联。

2 结语

现阶段制备可溶性聚酰亚胺基本按照以上所述 7 种方法进行,实验证明,这 7 种分子设计的思路均可以制得具有良好溶解性和加工性能的聚酰亚胺,各种方法在提高其溶解性能以外,对于其他性能的影响各不相同,所以将多种方法结合如:将引入不对称结构与含氟基团结合^[25],将引入大的侧基与不对称结构结合^[26],将引入柔性基团、吡啶与含三氟甲基大侧基结合^[27]等,更有利于在保持其各种优异性能的同时提高其溶解性。此外,随着可溶性聚酰亚胺制备方法的多样化,聚酰亚胺的应用也更宽泛、更先进,如设计合成平板液晶显示器的液晶配向膜^[28],制备具有记忆功能的电学开关^[29]等,随着研究的进一步深入,可溶性聚酰亚胺将在各种高科技领域得到进一步应用。

参考文献

- [1] Ghaemy M, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(6): 1 681-1 688.
- [2] Bu Qianqian, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(10): 1 911-1 918.
- [3] Liu Junpeng, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(6): 987-994.
- [4] Jun Keol Choi, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(6): 1 652-1 658.

- [5] Liaw D J, et al. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7):907-974.
- [6] Qi Haixia, et al. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(1):33-41.
- [7] Mariola C, et al. Macromolecules, 2010, 43(5):2 268-2 275.
- [8] Shahram M A, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(1):93-100.
- [9] Liaw D J, et al. Polymer, 2001, 42(12):5 175-5 179.
- [10] Wang Chenyi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(9):1 526-1 532.
- [11] Huang Xiaohua, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(4):506-512.
- [12] Ghaemy M, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(11):3 108-3 115.
- [13] Zhang Shujiang, et al. Materials Chemistry and Physics, 2011, 128(3):392-399.
- [14] Jiang Guomin, et al. Polym Int, 2010, 59(7):896-900.
- [15] Zhang Quanyuan, et al. Polymer, 2007, 48(21):6 246-6 253.
- [16] Behniafar H, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132(11):878-884.
- [17] Tao Liming, et al. Polymer, 2009, 50(25):6 009-6 018.
- [18] Choi H, et al. Polymer, 2008, 49(11):2 644-2 649.
- [19] Hsiao S H, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(9):1 878-1 890.
- [20] Shao Yu, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(10):4 389-4 397.
- [21] Chao Min, et al. Journal of Macromolecular Science, PartB:Physics, 2012, 51(10):2 003-2 014.
- [22] Fang Yuqing, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(5):1 163-1 167.
- [23] Chen W, et al. Macromol Chem Phys, 2010, 211(16):1 803-1 813.
- [24] Liu Yu, et al. Journal of Polymer Science:PartA:Polymer Chemistry, 2009, 47(22):6 269-6 279.
- [25] Choi H, et al. Polymer, 2008, 49(11):2 644-2 649.
- [26] Ghaemy M, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(6):1 681-1 688.
- [27] Ma Tao, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131(6):724-730.
- [28] Hahm S G, et al. Macromolecular Research, 2009, 17(12):976-986.
- [29] Li Yueqin, et al. J Mater Chem, 2011, 21(6):1 810-1 821.

普利特斥近 3 亿建高性能复合材料项目

普利特公司近日公告,公司拟自筹资金投资全资子公司重庆普利特新材料有限公司,以建设“高性能环保型塑料复合材料生产项目”。高性能复合材料项目拟投资 29 700 万元,其中公司以自有资金投资 10 000 万元,尚需筹措资金 19 700 万元。

公司称,上述项目预计于 2014 年 6 月 30 日前投入生产,第一年达产 30%,第二年达产 60%,第三年达产 80%,第四年全部达产。公司表示,本次投资的实施是为了进一步扩大生产规模、优化产品结构、提高公司盈利能力,符合公司长期可持续发展的目标。

(复塑在线)

和氏璧化工手持式电动工具外壳材料解决方案

和氏璧化工作为国内知名的化工原材料综合服务供应商,不断致力于新型材料的研究和推广,电动工具也是和氏璧重点关注与发展的一个领域。目前,和氏璧化工提供完整的外壳材料解决方案,向市场提供外壳材料和包胶规格。

和氏璧化工为适应客户和市场要求,推出了以尼龙(PA)6 为主要基材的汇邦品牌合金增强材料,命名为 PA Alloy。该材料以 PA6 为主要基材,引入了与 TPE 材料粘结性能更佳的材料,并加入 30% 玻璃纤维,制备合金增强材料,旨在提高电动工具外壳(特别是手柄)材料与 TPE 材料粘结的可靠性。

汇邦 PA Alloy 材料具有以下特点:

(1) 与 30% 玻纤增强 PA6(以下简称 PA6+30% GF)材料的力学强度及冲击强度相似;

(2) 比 PA6+30% GF 材料具有更低的吸水率,在潮湿环境中有着更好的尺寸稳定性以及更好的绝缘性能;

(3) 密度比 PA6+30% GF 材料低 5% 左右;

(4) 比 PA6+30% GF 材料有着更好的表面质量,更少表面浮纤;

(5) 与 TPE 材料有着更高的粘结强度。

和氏璧化工作为早期涉足 TPE 市场的供应商,包胶规格已经成熟应用于市场,在 PA, PC, ABS, PC/ABS 及其合金的粘结方面经验丰富。和氏璧化工采用了同一 PA 包胶规格的和氏璧 TPE 材料,在同等注塑参数的条件下,对 PA6+30% GF 材料(市售)及 PA Alloy 分别进行二次注塑包覆成型,测试了其剥离强度,数据如表 1。

表 1 PA6+30% GF 材料(市售)及 PA Alloy 的剥离强度

材料	测试方法	数值/(N·cm ⁻¹)
PA6+30%GF	LAB	30
汇邦 PA Alloy	LAB	35

从以上测试数据可以看出,汇邦 PA Alloy 与和氏璧 TPE 材料的剥离强度比 PA6+30% GF 材料高,即 PA Alloy 与 TPE 包胶比 PA6+30% GF 材料更可靠。(余金文,宋平)

三菱树脂在日本将新设塑料瓶生产线

三菱树脂不久前宣布,为增加用于饮料及调味料等容器的高性能塑料瓶产量,将在日本神奈川平冢工厂内新设生产线,将产能提高一倍。

该生产线投资 10 亿日元,预计今年 11 月开始投入运营,这是三菱树脂在日本的第二家同类工厂。(中聚网)

阿根廷延长对华 PET 反倾销调查期限

4 月 4 日,阿根廷经济与公共财政部外贸国务秘书处照会我国驻阿根廷使馆经商参处,通知阿方决定再次延长对原产于韩国、中国、中国台北、印度和泰国的特性黏度在 0.7~0.86 dL/g 之间的颗粒状聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的反倾销调查期限,延长时限为 6 个月。(中聚网)