

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.024

聚乳酸/POSS 纳米复合材料的研究进展

孙洁,赵强强,王成群,蔡再生

(东华大学化学化工与生物工程学院,上海 201620)

摘要:综述了近年来聚乳酸/多面低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米复合材料的性能、制备方法等研究进展,展望了聚乳酸/POSS 纳米复合材料的发展方向,指出优化合成工艺、降低成本是新型功能化聚乳酸/POSS 纳米复合材料未来研究应用的关键。

关键词:多面低聚倍半硅氧烷;聚乳酸;纳米复合材料

中图分类号:TQ323.41 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)05-0112-05

Research Progress in PLA/POSS Nanocomposites

Sun Jie, Zhao Qiangqiang, Wang Chengqun, Cai Zaisheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Recent investigations on preparation, properties of polylactic acid (PLA)/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites were reviewed. The developing trends of PLA/POSS nanocomposites were forecasted. The keys to further extend the application of new functional PLA/POSS nanocomposites are to optimize the synthesis process and reduce the cost.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane; polylactide; nanocomposites

聚乳酸(PLA)虽具有良好的生物相容性、透明、可生物降解等优点,但存在韧性、耐热性、热加工性差等不足,因而对 PLA 进行无机纳米粒子复合改性以提高其使用性能一直是研究热点。POSS 是具有分子内杂化结构的硅烷化合物,结构简式为 $\text{RSiO}_{3/2}$,其中 R 基团既可以为环己基、环戊基、异丁基、苯基等惰性基团,又可以是羟基、氨基、烯基、丙烯酸酯类等活性基团,三维尺寸皆为 1~3 nm,是最小的硅颗粒,具有纳米尺寸效应、结构可设计性和溶解性良好等特点^[1]。将分散性好、热稳定性优异、不含金属元素、具有活性基团的多面低聚倍半硅氧烷(POSS)引入到 PLA 中,会显著提高 PLA 的力学性能、热性能、介电性能等。笔者综述近年来 POSS 改性 PLA 的方法及 PLA/POSS 纳米复合材料的研究进展,展望了 PLA/POSS 纳米复合材料的发展方向。

1 制备 PLA/POSS 的方法

目前制备 PLA/POSS 的途径分两种:一是 POSS 直接与 PLA 进行物理共混;二是丙交酯或乳酸单体与 POSS 结构中所含可反应性官能团进行化学共聚。

1.1 物理共混法

物理共混法是获取综合性能优异 PLA 材料的重要途径之一,它分为熔融共混法和溶液共混法,后者又分为溶液挥发法和溶液沉淀法。D.Turan 等^[2]利用熔融共混法制备 PLA/丙氨基异丁基-POSS 及聚乙二醇(PEG)/PLA/丙氨基异丁基-POSS。当丙氨基异丁基-POSS 在基体中的质

量分数为 3% 时,它以 1~5 μm 粒径尺寸分散,含量增加发生团聚现象。POSS 与 PEG/PLA 界面相容性优于 PLA。R.Wang 等^[3]将八乙烯基-POSS(vPOSS)和环氧环己基-POSS(ePOSS)分别用熔融共混法和溶液-熔融两步共混法添加到 PLA/聚(己二酸-丁二酸)丁二醇共聚酯(PBSA)混合物中。当 vPOSS 用量为 2 份时,它以规则结晶形态分布;当 vPOSS 用量增加到 5 份时,聚集成为 0.2~3 μm 大小的颗粒。与 vPOSS 相比, ePOSS 具有更好的分散性,添加相同量时,基体中的 ePOSS 尺寸明显小于 vPOSS。左旋 PLA (PLLA)/八甲基-POSS^[4]和 PLA/环氧基-POSS(EVOS)^[5]等纳米复合材料也通过熔融共混法被制备出,其中八甲基-POSS 的分散相尺寸约 200~400 nm。

张晓静等^[6]采用溶液共混法制备出 PLLA/笼形氨丙基聚倍半硅氧烷(OAPS)和 PLLA/笼形氯化氨丙基聚倍半硅氧烷(OCAPS)^[7]两种杂化材料, PLLA 的羰基与 POSS 的氨基之间形成氢键,使其分散性能良好。Yu Jing 等^[8]采用超声辅助方法将八乙烯基-POSS 与 PLLA 进行溶液挥发,成功制得 PLLA/八乙烯基-POSS 纳米复合材料,低含量纳米粒子的分散尺寸范围在 100~200 nm 之间。将八异丁基-POSS 分别用溶液挥发法^[9]和溶液沉淀法^[10]分散在

联系人:蔡再生,教授,博士研究生导师,主要从事功能聚合物(试剂)合成、性能和应用,高分子材料表面改性等研究工作

收稿日期:2013-02-28

PLLA中,八异丁基-POSS的尺寸分别为200~400 nm和100~200 nm。与溶液挥发法相比较,溶液沉淀法能有效抑制POSS纳米粒子的团聚。由此可知,即使采用相同的制备方法,不同POSS的分散程度也不同,说明POSS在PLA基体中的分散相尺寸与POSS种类相关。

张凯等^[11]通过溶液-熔融两步共混方法用EVOS对PLA进行改性。当EVOS质量分数为1%时,EVOS粒子以100 nm左右尺寸均匀分散在PLA中,随着EVOS含量的增加,尺寸明显增加,当质量分数为10%时出现1 μm 左右的粒子。表明EVOS的环氧官能团与PLA分子的反应活性相对较弱。

物理共混法具有简单方便、成本低、适用性广等优点,但POSS用量较高时易发生团聚现象,用量较低时虽能保证分散性能,但改性效果达不到要求。熔融共混法的能耗高,采用溶液共混法时,会使用大量溶剂,而溶剂挥发法则在造成污染环境的同时增加成本,因此物理共混法有待改进。

1.2 化学共聚法

化学共聚法是采用具备活性取代基团的POSS分子作引发剂,乳酸单体或丙交酯单体进行原位共聚成PLA,从而在POSS结构上接枝PLA,最终实现纳米粒子在分子水平上均匀地分散于基体中,获得综合性能优异的PLA/POSS纳米复合材料。

J.H.Lee等^[12]选择3-羟丙基七异丁基-POSS在辛酸亚锡催化作用下进行丙交酯熔融开环聚合得到POSS-g-PLA,其分散性能良好,无颗粒团聚现象。A.L.Geffine等^[13-14]采用同样方法制得氨丙基七异丁基-POSS(aPOSS)-g-PLA,将其与PLA熔融共混制得PLA/aPOSS-g-PLA纳米复合材料,透射电子显微镜(TEM)观测到PLA/aPOSS中含有1 μm 左右的聚集态aPOSS晶体粒子,而在PLA/aPOSS-g-PLA中,粒子的尺寸约100 nm,且均匀分布。同样,邹俊^[15-16]和陈悬^[17]采用不同取代基的POSS(八(2-(2,3-环氧)丙氧基)乙基-POSS、八环氧丙基-POSS、氨丙基异丁基-POSS和1,2-丙二醇异丁基-POSS)制备出4种POSS-g-PLLA,POSS的存在没有改变PLA的微观结构,且POSS在杂化材料中分散性良好。Wang Bingtao等^[18]首先将 NH_2 -POSS与二乙醇丙烯酸酯在温和条件下反应制得 N,N' -双(二乙醇丙烯酸酯基)丙基-POSS(BH-POSS),再将其与PLA低聚物和二丁醇对苯甲酸单体共同进行原位熔融共聚制得聚二丁醇对苯甲酸聚乳酸共混物(PBTL)/BH-POSS材料,BH-POSS与PBTL之间以共价键结合,在基体中以50~100 nm大小的纳米粒子分散。

由于PLA和POSS的合成均较复杂,在PLA合成过程中直接引入POSS的研究正处于起步阶段。现阶段POSS

化学共聚接枝PLA所采用的主要方式是开环聚合。由于合成的POSS-g-PLA受限于PLA的分子量较低,所以只能将POSS-g-PLA作为母料,仍需再进一步将其与PLA进行物理共混得到复合材料。

2 在PLA中的作用

2.1 提高材料热性能

POSS具有特殊笼状结构,分子中有机基团与强耐热性无机分子结构相连,使得其在高温条件下稳定。同时,它的摩尔质量与分子尺寸均比一般无机填料大,能很好地抑制聚合物分子链的运动,从而提高聚合物的使用温度。POSS对聚合物热性能的主要影响因素有:POSS的纳米尺寸效应、分子间作用力、稀释效应和交联效应^[19]。因此POSS对PLA热性能的改善程度取决于POSS取代基种类、POSS含量、PLA/POSS制备方法及二者的结合方式等。

经物理共混法制备的PLA/POSS纳米复合材料,多数相容性较弱,热降解过程中材料的降解机理不变,玻璃化转变温度(T_g)变化不明显,热稳定性基本不变^[2,5-7,20]或轻微下降^[4,8,9]。相对于纯PLA/PBSA, vPOSS/PLA/PBSA复合材料的最大热失重速率温度(T_{max})和热降解活化能(E_a)分别从425℃和190 kJ/mol提高到436℃和216 kJ/mol, vPOSS降解形成的陶瓷层起到物理阻隔的作用,限制气流和热流向材料内部扩散,从而提高了复合材料的热稳定性。但vPOSS用量为5份时,vPOSS的分散性变差,团聚现象明显,材料热失重5%时的温度 $T_{5\%}$ 降低到366℃。ePOSS/PLA/PBSA复合物的 T_{max} 和 E_a 则分别提高到445℃和252 kJ/mol,与vPOSS相比,ePOSS具有更好的热稳定性,这是由于ePOSS的 $T_{5\%}$ 高于PLA/PBSA,由ePOSS形成的界面层的量比vPOSS降解形成的阻隔层大,物理阻隔作用相对提高。同时,ePOSS与PLA/PBSA分子链间的反应减少了分子链羟基和羧基含量,化学键结合也降低了分子链的运动能力,从而延缓了PLA/PBSA的热降解。纳米粒子添加量过多会发生ePOSS的团聚现象,添加5份ePOSS的ePOSS/PLA/PBSA纳米复合材料的热稳定性低于添加2份的纳米复合材料。据报道^[21],ePOSS在发生热分解或挥发前,在350~400℃范围内会发生自身开环聚合反应,产生自由基,自由基的存在会导致PLA/PBSA分子链断链,加速热降解,因此ePOSS用量较大时材料的热稳定性也降低。此外,ePOSS/PLA/PBSA和vPOSS/PLA/PBSA的热失重曲线均呈现单一的热失重平台,表明POSS对聚合物基体的热降解机理无明显影响^[3]。

多数研究表明,POSS与聚合物之间形成的化学键结合比物理共混能更好地增强复合材料的热性能,且在适度范围内POSS含量越多,复合材料的热性能越好。J.H.Lee等^[12]

对 PLLA/异丁基 POSS-g-PLLA 复合材料在 N_2 气氛下进行热重分析,研究表明,POSS 质量分数为 1%~20% 时,复合材料的热稳定性优于纯 PLLA,随着 POSS 含量增加,热降解温度逐步轻微递减;当 POSS 质量分数为 30% 时,其热降解温度反而低于纯 PLLA。而 POSS-g-PLLA 在空气气氛中热失重 5% 时的温度 $T_{5\%}$ 和热失重 50% 时的温度 $T_{50\%}$ 均低于 N_2 气氛,但仍高出纯 PLLA 约 2~15℃。Zou Jun 等^[15-17] 分别选取不同官能团 POSS 与 PLLA 共聚,当 PLLA-POSS 质量分数为 1%~10% 时,PLLA/PLLA-POSS 纳米复合材料的 T_g 、冷结晶温度 (T_{ch}) 和熔融温度 (T_m) 均比纯 PLLA 高,而不同官能团的 POSS 对 PLA 热稳定性增强的程度不同,其中带有氨基的氨丙基异丁基 -POSS 和 PLLA 产生酰胺基并可与 PLLA 形成氢键,增强效果最好。Wang Bingtao 等^[18] 通过原位熔融共聚得到的 BH-POSS/PBTL,跟纯 PBTL 相比, T_g 和初始降解温度分别由 26.9℃ 和 282.5℃ 升高到 32.1℃ 和 336.1℃,这是由于 BH-POSS 与 PLLA 之间形成化学键结合,它限制了聚合物分子链的自由移动,从而导致热性能有较大提高。相较于 NH_2 -POSS 来说,PEG-POSS 本身含有八个长链 PEG,它们极大增强了与 PBTL 的相容性,且 PEG-POSS 的分散性也更好,从而使初始降解温度增加到 331.8℃。

2.2 赋予阻燃性能——阻燃协效剂

POSS 作为阻燃剂添加到 PLA 中时,其作用在于:(1) POSS 的有机组分分解会消耗热量,从而减缓 PLA 的分解速度;(2)POSS 燃烧过程中消耗氧气,可稀释可燃有机气体的不燃气体如 N_2 、 NH_3 等,抑制燃烧;(3)POSS 燃烧后形成硅氧化合物 (SiO_2) 沉积在还未燃烧的聚合物表面,形成保护层,起到减缓热量传递、抑制可燃气体挥发、阻隔可燃气体和氧气混合的作用;(4)POSS 分解的硅氧化合物能够向聚合物熔体表面逐步迁移,形成具有较高热稳定性的阻隔层,抑制热质传递作用。

S.Bourbigot 等^[22] 研究发现,乙烯基 -POSS(FQ-POSS),在一定程度上能提高 PLA 的热降解性能,降低燃烧性。与传统阻燃剂相比,能很大程度上抑制熔滴现象。将其与传统阻燃剂复配使用时,氧指数 (LOI) 可从 21% 提高到 28%~34%,具有协效阻燃作用。Xuan Shanyong 等^[23-25] 将三硅醇异丁基 -POSS (TPOSS) 作为阻燃协效剂引入微胶囊包覆聚磷酸铵/三聚氰胺膨胀阻燃体系,用于阻燃 PLA。TPOSS 以纳米尺寸分散于复合材料中,燃烧初期聚磷酸铵微胶囊囊材降解、破裂,释放出磷酸和大量不燃性气体,催化 PLA 降解形成膨胀、多孔炭层,之后 TPOSS 受热氧化降解生成 SiO_2 类物质覆盖在炭层表面,提高其热稳定性。TPOSS 可提高 PLA 熔体的黏度,有利于增强抗滴落性,也能明显增加复合材料的膨胀性并促进成炭。

2.3 改善力学性能

POSS 在纳米尺度能起到增强作用,可提高 PLA 的强度,并能增加弹性模量和硬度,提高力学性能。当氨丙基异丁基 -POSS 质量分数由 1% 增加到 3% 时,复合材料的弹性模量提高 40%,而断裂伸长率呈下降趋势;PEG-PLLA/POSS 的弹性模量比 PLLA 提高 35%,由于 PEG 的塑化作用,其断裂伸长率在 3% 时达到最大^[2]。八环氧基 -POSS 能显著提高 PLA 的拉伸性能和储能模量,当其质量分数为 0.5% 时,断裂伸长率和储能模量达到最大值,分别为 2.23% 和 7352 MPa;冲击强度随含量的增加而增加,当质量分数为 5% 时复合材料的冲击强度比纯 PLA 提高了 22.83%^[5]。PLA/EVOS 复合材料的拉伸强度随着 EVOS 含量的增加而增大,含 1% 的 EVOS 的材料拉伸强度和断裂伸长率分别比纯 PLA 提高 9.6% 和 10.1%,增强的同时提高了韧性;当 EVOS 质量分数为 5% 时,复合材料拉伸强度达到最大值,比纯 PLA 的拉伸强度提高 26.2%^[11]。PBTL/BH-POSS 纳米复合材料因 BH-POSS 在 PBTL 基体中呈现良好分散性和相容性,共聚物链的弹性好,使其拉伸弹性模量大幅增加,同时断裂伸长率提高到 500%,拉伸强度约为纯 PBTL 的 3 倍^[18]。添加剂在提高聚合物力学性能的同时一般也会增加其加工难度,而由于 POSS 具有纳米尺寸,它的加入可在提高材料力学性能的同时保持原有的加工性能^[2,26]。

2.4 改善结晶性能

目前的研究表明,含不同取代基的 POSS,如氨丙基异丁基 -POSS^[2]、环氧基 -POSS^[3]、八乙烯基 -POSS^[3,8,27]、八甲基 -POSS^[4]、八异丁基 -POSS^[9-10]、八(2-(2,3-环氧)丙氧基)乙基 -POSS^[15]、氯化氨丙基 -POSS^[28] 等都具备成核作用,可明显提高 PLA 的成核密度,有效加速等温结晶及冷结晶过程,并且随着含量的增加,结晶速率提高也愈明显。

2.5 其他

有些无机物纳米粒子如蒙脱土、石墨烯、碳纳米管等与 PLA 之间的相容性差,而采用 POSS 改性后能提高其在 PLA 基体中的分散性能并增强两者的相容性,改善无机物纳米粒子的增强改性作用的同时可赋予 PLA 材料更优异的性能。

毕丹^[29] 利用氨丙基异辛基 -POSS 对蒙脱土 (MMT) 及石墨烯进行改性以提高其在 PLA 中的相容性。改性后 MMT 片层间距由 1.683 nm 增大到 3.813 nm,在复合材料中的分散性提高,复合材料的热稳定性及力学性能都有所改善,尤其是气体阻隔性能显著提高,同样,向 PLA 内添加 POSS 改性的石墨烯有利于提高材料的热性能、结晶性能以及气体阻隔性能。J.H.Lee 等^[30] 通过 POSS- NH_3^+ 与 Na-MMT 进行离子交换对 MMT 改性得到 POSS-MMT,用熔融法将质量分数 1%~10% 的 POSS-MMT 与 PLA 进行复合,

测试结果表明,低含量的 POSS-MMT 就能加速复合材料的结晶,质量分数 3% 时,复合材料的熔融结晶速率达到最大值,插层状结构 POSS-MMT 与 POSS-NH₂ 晶体共同起到异相成核作用。

B.S.Kim 等^[31]将表面酸化的碳纳米管(MWNTs-COOH)与氨丙基二甲基硅氧环己基-POSS 反应得改性 POSS-MWNTs,将其与 PLA 溶液混合后进行电纺纺丝。结果表明,POSS-MWNTs 能在 PLA 基体中良好分散;POSS-MWNTs 导电性能相对较高,获得了直径均一(650~750 nm)的电纺纺丝纳米纤维,而 POSS 自身优异的热稳定性及纳米尺寸效应也提高了纳米纤维的热性能和力学性能。为了克服—NH₂ 和—COOH 间反应活性不高的问题,Chen Guangxin 等^[32]将酰氯化碳纳米管(MWNTs-COCl)与 POSS-NH₂ 反应制备 MWNTs-g-POSS, MWNTs 表面均匀接枝 POSS,提高了 MWNTs-g-POSS 在有机溶剂中的溶解性,不管采用溶液共混法还是熔融共混法制备的 PLLA/MWNTs-g-POSS 纳米复合材料, MWNTs-g-POSS 在基体中的分散性都比 MWNTs 好。MWNTs-g-POSS 起成核剂作用,能加快 PLA 结晶,但材料的 T_m 下降,而纳米增强效应限制聚合物分子链的移动,使 T_g 增加。

此外, Qiu Zhaobin 等^[9-10]研究了在碱性条件下, PLLA/八异丁基-POSS 纳米复合材料的水解机理及 POSS 对水解速率的影响。结果表明, PLLA 及纳米复合材料遵循表面降解机制,均呈线性速率降解, POSS 纳米粒子对材料水解有促进作用,且随 POSS 含量增加,水解速率呈现递增趋势。

3 结语

POSS 改性 PLA 纳米复合材料具有优异的综合性能。POSS 具有的独特笼型立体三维结构及灵活的分子可设计性,可为新型 PLA 复合材料的进一步开发提供良好的载体。目前其应用于 PLA 的研究尚在初期阶段,以下方向尚待研究发展:

(1) 深入研究基础理论。

现阶段 POSS 对 PLA 的改性增强机理研究尚不充足, POSS 在改性 PLA 方面的优势未能充分发挥。继续深入基础理论研究、完善 PLA/POSS 纳米复合材料结构与性能的关系、改进 POSS 与 PLA 的杂化方法等是 PLA/POSS 纳米复合材料拓展所需重视的研究方向。

(2) 改进合成方法降低成本。

由于 POSS 和 PLA 的合成成本均较高,而目前致力于降低合成成本方面的研究还很少。两者高效共聚合成的具体研究更是有待展开。只有成功降低 PLA/POSS 的成本,才有利于材料的推广应用。

(3) 制备新型 PLA/POSS 纳米复合材料。

应用于 PLA 改性的 POSS 种类相对较少,尤其是功能化 POSS 尚未见应用于 PLA 中,只有制备出更多适用于 PLA 的新型 POSS,才能拓宽使用领域。需要深入研究 POSS 的物理、化学、生物和其它特殊性能。合成在光、电、催化、生物医药等方面有特定效果的功能化 POSS 改性 PLA 纳米复合材料,也是今后发展的方向。

参考文献

- [1] Li Guizhi, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11(3):123-154.
- [2] Turan D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(2):1 067-1 075.
- [3] Wang Ruyin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(5):3 095-3 102.
- [4] Yu Jing, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3):890-897.
- [5] 马建莉,等. 塑料, 2012(2):18-20, 101.
Ma Jianli, et al. Plastics, 2012(2):18-20, 101.
- [6] 张晓静,等. 精细化工, 2008(12):1 145-1 148.
Zhang Xiaojing, et al. Fine Chemicals, 2008(12):1 145-1 148.
- [7] 张晓静,等. 材料导报, 2009(8):105-107, 111.
Zhang Xiaojing, et al. Materials Review, 2009(8):105-107, 111.
- [8] Yu Jing, et al. Thermochimica Acta, 2011, 519(1-2):90-95.
- [9] Qiu Zhaobin, et al. Composites Science and Technology, 2010, 70(7):1 089-1 094.
- [10] Pan Hong, et al. Macromolecules, 2010, 43(3):1 499-1 506.
- [11] 张凯,等. 化工新型材料, 2010(1):75-78.
Zhang Kai, et al. New Chemical Materials, 2010(1):75-78.
- [12] Lee J H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2):1 039-1 046.
- [13] Goffin A L, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(10):4 103-4 113.
- [14] Goffin A-L, et al. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(42):9 415-9 422.
- [15] Zou Jun, et al. Express Polymer Letters, 2011, 5(8):662-673.
- [16] 邹俊. 聚乳酸及其纳米复合材料的研究[D]. 上海:华东理工大学, 2011.
Zou Jun. Study on Polylactides and its nanocomposites [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [17] 陈悬. PLLA/POSS 纳米复合材料的制备及其微观结构性能的研究[D]. 镇江:江苏科技大学, 2011.
Chen Xuan. Poly(l-lactide) nanocomposites containing octaglycidylether polyhedral oligomeric silsesquioxane: preparation, structure and properties [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011.
- [18] Wang Bingtao, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 50(19):1 374-1 382.
- [19] 徐洪耀,等. 高分子材料科学与工程, 2008(12):15-19.

- Xu Hongyao, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2008(12):15-19.
- [20] 郭有钢,等. 河南化工, 2010(16):36-39.
- Guo Yougang, et al. Henan Chemical Industry, 2010(16):36-39.
- [21] Choi J, et al. Macromolecules, 2003, 36(15):5 666-5 682.
- [22] Bourbigot S, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2008, 486(1):325-339.
- [23] Xuan Shanyong, et al. Combustion Science and Technology, 2012, 184(4):456-468.
- [24] Wang Xin, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2011, 51(2):255-268.
- [25] Song Lei, et al. Thermochimica Acta, 2012, 527:1-7.
- [26] 马建莉,等. 塑料科技, 2012(1):72-75.
- Ma Jianli, et al. Plastics Science and Technology, 2012(1):72-75.
- [27] Yu Jing, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(22):12 579-12 586.
- [28] 张晓静,等. 高分子材料科学与工程, 2010(3):75-78.
- Zhang Xiaojing, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2010(3):75-78.
- [29] 毕丹. 聚乳酸/层状无机物插层纳米复合材料的合成及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
- Bi Dan. Synthesis and properties of polylactide / layered inorganic intercalation nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [30] Lee J H, et al. Fibers and Polymers, 2011, 12(2):180-189.
- [31] Kim B S, et al. Advanced Materials Research, 2011(175-176):341-344.
- [32] Chen Guangxin, et al. Polymer, 2008, 49(4):943-951.

美国亨斯迈聚氨酯保温材料项目落户青白江区

世界 500 强企业、美国亨斯迈集团的高阻燃级聚氨酯外墙保温材料项目已在青白江区工业园选址,项目的详细规划方案已经完成,项目现场已开始打围,为该区新材料产业链又增添了重量级一员。

据了解,该项目由成都利亨聚氨酯新材料有限公司和上海亨斯迈聚氨酯有限公司共同投资 3.2 亿元,计划年产 3 300 万 m² 高阻燃级聚氨酯外墙保温夹芯板材、4 万 t 聚氨酯混合料。(慧聪网)

旭化成将扩建南通聚异氰酸酯装置

日本旭化成化学株式会社 4 月 11 日宣布,决定将其位于中国南通的用于汽车涂料原料的 HDI 系聚异氰酸酯生产装置进行扩建。

旭化成将投资 22 亿日元,将 HDI 系聚异氰酸酯装置产能扩大 1 万 t/a。计划于 2013 年秋开始施工,2015 年初开始商业化生产。目前旭化成在南通和宫崎县日向市各有 1 万 t/a 的产能。

旭化成独家开发的 HDI 系聚异氰酸酯,主要作为汽车、建筑、高防腐等无黄变聚氨酯涂料的硬化剂和油漆、黏结剂、注塑材料的原料被广泛应用于诸多领域。预计 HDI 系聚异氰酸酯的全球需求量将持续增长,尤其是以我国为中心的亚洲市场,随着汽车销售数量的增加和社会基础设施的完善,今后仍将保持较高的增长率。(慧聪网)

河北宏广新上 3 条尼龙管线生产线

河北宏广金属制品有限公司针对近期国内外用户对高性能尼龙管线需求增加的情况,一方面投资新上 3 条尼龙管线生产线,提升产能,另一方面积极研制生产高性能复合高压输送管等六大类 40 多个规格型号的新产品,满足了化工、制药等生产厂家的需要。(中化信网)

乐天三井 PP 催化剂装置投产

4 月 1 日,三井化学和韩国乐天化学各持股 50% 的合资公司——乐天三井化学公司开启了先前宣布的位于韩国丽

水的一套聚丙烯(PP)催化剂装置。该合资企业采用的是三井化学的 PP 催化剂生产技术。(中化信网)

日本帝人将优化其全球聚碳酸酯网络

据报道,由于全球聚碳酸酯市场竞争加剧,日本帝人公司计划细化旗下三大生产基地的供应功能,根据市场需求调整产品供应功能,以提高其聚碳酸酯业务的竞争力。帝人公司是日本最大的聚碳酸酯生产商,拥有三大生产基地,分别是其国内的爱媛县松山工厂、新加坡的帝人聚碳酸酯(新加坡)公司和我国浙江的帝人聚碳酸酯(中国)公司。

据称,帝人公司将对其松山工厂现有设备进行改造,还将增加生产设备以满足产品多样化需求,并优先进行高端产品的开发和生产。将逐步增加新加坡生产厂的高附加值产品的生产,并定位新加坡作为东南亚地区聚碳酸酯复合物的另一个供应基地。对于我国的生产厂,则主要通过扩能来满足不断增长的市场需求,主要是板材供应,进一步加强与聚碳酸酯板材厂商的合作,扩大我国市场聚碳酸酯复合物的供应能力。(中化)

日本旭化成扩建再生纤维素纤维装置

日本旭化成纺织株式会社不久前决定,将其位于宫崎县延冈市的再生纤维素纤维(铜氨丝)生产装置进行扩建。

扩建工程总投资约 30 亿日元,扩建后的产能约比现在增加 10%。2013 年 4 月开始施工,2014 年 4 月开始生产。

铜氨丝是以棉籽绒为原料的再生纤维,穿着效果清爽舒适,凭借其天然原料特有的环保特性,如今已从高级套装的里布扩展到外衣、内衣、睡衣及运动衣等诸多领域。

(中化信网)

海湾国家塑料工业增长迅速

科威特《祖国报》援引海湾石化与化学品协会公布的报告称,2012 年,海湾国家生产塑料原料产品 2 100 万 t(科威特约占 4%);塑料工业产能实现增长 11%,占全球份额由 2011 年的 4.5% 上升到 7.6%,占海湾国家石化工业总产能的 18.6%,自 2007 年以来,复合年增长率达 16%。(中化)