

国内外聚甲醛产品的开发及应用

程晔华^{1,2} 李云勇³ 刘莹¹

(1. 开封龙宇化工有限公司, 开封 475200; 2. 南京工业大学, 南京 210009;

3. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 对比分析了国内外主要聚甲醛(POM)生产企业通用型、增强/填充型、增韧型、耐磨/润滑型、耐候型、抗静电/导电型及其它类型POM产品的开发生产情况、主要性能及应用;概述了国内改性POM主要专利情况,指出了国内外POM产品开发方面的差距,并提出相应建议。

关键词 聚甲醛 改性 产品

自1959年美国杜邦公司成功开发聚甲醛(POM)并工业化生产以来,POM以其优异的性能在汽车、电子电器、日用消费品、机械工业等领域获得了广泛运用,迅速发展成为五大工程塑料之一。POM为线性结晶型聚合物,分子链结构规整、内聚能密度大、结晶度高、力学性能优异,具有较高的弹性模量、很高的刚度和硬度、拉伸强度、弯曲强度,耐蠕变性和耐疲劳性能优良,比强度和比刚性接近于金属,是工程塑料中力学性能最接近金属的材料,有金属塑料之称。另外,POM耐反复冲击、去载回复性优;固有吸振性、消音性、绝缘性好且不受湿度影响;耐化学药品性优;其力学性能受温度影响小,具有较高的热变形温度。缺点是阻燃性差、易燃烧、冲击强度低、缺口敏感性大、热稳定性差、耐候性不理想等^[1]。这些缺点极大地限制了POM在各个领域中应用范围的扩大,因此,针对POM在不同领域应用的改性研究非常活跃,各种新产品也层出不穷^[2-3]。笔者分类比较了国内外主要POM生产厂商各种POM产品的开发、主要性能及应用。

1 国内外主要POM生产商各类品级POM产品开发、性能及应用

1.1 通用型POM产品性能及应用

通用牌号是指未经过增强改性的基础类POM产品,体现了POM树脂的固有性能。根据熔体流动速率(MFR)分为高粘度、中粘度、低粘度3种类型。高粘度的产品如杜邦的Delrin 100P BK602、Delrin 100P NC010、Delrin 111P BK402、Delrin 111P NC010、Delrin II 100 NC010;日本宝理的M25-44/M25S;韩国工程的F10;云天化的M25等,其MFR为(2~3) g/10 min,主要用于厚壁制件如板材、棒材、管材,通过挤出成型加工。高粘度POM在通用型POM中冲击强度最高,有较高的刚性,能承受较

高的压力,耐蠕变和耐疲劳性能良好。中粘度的产品有杜邦的Delrin 311DP BK402、Delrin 311DP NC010、Delrin 500P BK602、Delrin 500P NC010、Delrin 511P BK402、Delrin 511P NC010;宝理的M90-44/M90S、M140-44/M140S;韩国工程的F15、F20、F25;云天化的M90/M90-01、M120;蓝星的M90;这类产品的MFR为(6~16) g/10 min,有较为平衡的流动性和抗冲击性能,通过注塑加工,作为机械部件如齿轮、凸轮、紧固件、各种需要再次机械加工的零件等得到了广泛使用。低粘度的产品有杜邦的Delrin 900P BK602、Delrin 900P NC01;宝理的M270-44/M270S、M450-44/M450S;韩国工程的F30、F40;云天化的M270/M270-01、M450;蓝星的M270。低粘度产品流动性好,其MFR为(25~55) g/10 min,成型周期短,适宜注塑薄壁、复杂结构的产品,有较好的表面质量。目前国内仅生产通用型POM。表1示出国内外主要POM生产商生产的通用型POM产品。

1.2 增强/填充型POM产品性能及应用

增强POM主要有用玻璃纤维(GF)、玻璃球及碳纤维(CF)增强等多种。采用GF增强POM,其强度和刚度得到大幅度提高,韧性基本不变或是略有提高。杜邦公司的均聚甲醛增强产品在GF质量分数为25%时其拉伸强度从通用型的70 MPa提高到145 MPa,拉伸弹性模量由3 000 MPa提高到9 400 MPa,1.8 MPa下负载热变形温度由100℃提高到172℃,缺口冲击强度8 kJ/m²维持不变。宝理公司的增强POM产品在GF质量分数为25%时其拉伸强度从62 MPa提高到136 MPa,拉伸弹性模量由2 700 MPa提高到8 500 MPa,1.8 MPa下负载热变

表 1 国内外主要 POM 生产商生产的通用型 POM 产品

分类	杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tarnoform	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成		LG LUCCEL	韩国科隆 Kocetal	云天化	蓝星
						TENAC	TENAC - C				
高粘度	100P BK602 100P NC010 111P BK402 111P NC010 H100 NC010	M25 - 44 M25S	200	F10	F10	2010 SH210 3010 SH310	3510		K100	M25	
中粘度	311DP BK402 311DP NC010 500P BK602 500P NC010 511P BK402 511P NC010	M90 - 44 M90S M140 - 44 M140S	300 400 411	F20 F25	F15 F20 F25	4010 SH410 4060 5010 SH510	4520 5520	N109 - LD N109 - LDS N109 - WR	K300 K500	M90 M90 - 01 M120	M90
低粘度	900P BK602 900P NC010	M270 - 44 M270S M450 - 44 M450S	500 700	F30 F40	F30 F40	7010 SH710	7520 8520	N127 - LD VC127 - LD N45 - LD	K700 K900	M270 M270 - 01 M450	M270

形温度由 100℃左右提高到 162℃, 缺口冲击强度略微提高。三菱瓦斯增强 POM 其拉伸强度从 64 MPa 提高到 140 MPa, 拉伸弹性模量由 2 900 MPa 提高到 10 000 MPa(25% GF), 1. 8 MPa 下负载热变形温度由 105℃左右提高到 166℃, 缺口冲击强度从 7. 0 kJ/m²提高到 9. 0 kJ/m²。其它公司 GF 增强 POM 产品情况与此类似, 各种力学性能指标均大幅提高。GF 增强 POM 因为提高了材料的强度、刚性、热变形温度和耐蠕变性, 降低了产品的翘曲性, 故大量用于机械机器零部件如齿轮、轴承等。用玻璃微珠或其它无机填料增强, 其强度提高不多, 但刚性和热变形

温度有较大提高, 而且制品的成型收缩率和变形大大减少, 如杜邦的 570 NC000, 宝理的 GB - 25、GM - 20、TR - 5、TR - 10D、TR - 20、KT - 20, 波兰的 300 GB2、300 GB4、300 GB6、500 GB6、300 MW4、300 MW6 等。采用 CF 增强, 不但能达到和 GF 同样的增强效果, 而且可以弥补 GF 增强导致耐磨性大幅度下降的不足^[4]。

国外各 POM 生产商都成功开发出各自的增强填充类产品, 但国内厂家如云天化、蓝星等尚未有相应产品销售。表 2 示出国外主要 POM 生产商生产的增强/填充型 POM 产品。

表 2 国外主要 POM 生产商生产的增强/填充型 POM 产品

杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tarnoform	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成		LG LUCCEL	韩国科隆 Kocetal
					TENAC	TENAC - C		
		300 GF2 300 GF3 300 GF4						GF702
510GR NC000	GH - 20	300 GF5	FG2050	FG2025				GF705
525GR NC000	GH - 25D	300 GF6	MF3020	MF3025				GB705
570 NC000	GB - 25	500 GF6	FB2050	FB2025		GN455	EC - 605B	WH701
100ST BK602	GM - 20	500 GF8	FC2020D	FC2020D	GA510	GN755	GC - 210	WH702
100ST NC010	TR - 5	300	FC2020H	FC2020H	GA520	CF452	GC - 225	WH704
100T BK602	TR - 10D	GF2GB2	FT2010	FT2010	GN705	CF454	GC - 240	TC701
100T NC010	TR - 20	300 GB2	FT2020	FT2020		MT754		TC702
500T BK602	KT - 20	300 GB4	TC3015	TC3010				TC704
500T NC010	CH - 10	300 GB6	TC3030	TC3020				CF302
400MTD BLA079	CH - 15 CH - 20	500 GB6 300 MW4 300 MW6						CF304

1.3 增韧型 POM 产品性能及应用

POM 属于高结晶性聚合物, 硬度和刚性特别高, 在所有工程塑料中 POM 的拉伸强度最高。同时, POM 的耐冲击性也非常好, 共聚中粘度 POM 的

冲击强度可达 250 kJ/m²。但由于 POM 结晶度高, 极易形成大的球晶结构, 造成 POM 树脂缺口敏感性大^[5], 往往以脆性方式遭到破坏, 尤其是“V”型缺口影响十分明显。有缺口冲击吸收能仅为无缺口的

1/15 ~1/40, 缺口敏感性大。为克服 POM 这一弱点,扩大 POM 的应用范围,美国杜邦、日本宝理、波兰 ZAT 等都先后开发了增韧系列产品。杜邦公司于 1983 年首先开发了牌号为 Delrin100ST、Delrin500ST 的超韧性 POM,其缺口冲击强度要比纯 POM 树脂提高 10 倍以上^[6]。热塑性聚氨酯(PUR-T)是目前使用的最有效的 POM 用增韧改性剂,PUR-T 与 POM 共混能降低 POM 结晶度,缩小球晶尺寸,显著降低 POM 的缺口敏感性,大大提高 POM

缺口冲击强度,可满足特定需要,用作耐冲击轴瓦、机械零件中的柔性齿轮、汽车零件、照相机零件、仪表零件、赛车用脚蹬零件、体育用品中的滑雪板及建筑金属物的连接部件等^[7]。除 PUR-T 外,也有用其它弹性体进行改性的 POM 产品^[8-9]。国内 POM 生产商增韧改性 POM 产品基本上还是空白,虽然很多高校或研究机构都对 POM 改性进行了研究^[6,9-13],但尚未进行到商业化生产阶段。表 3 示出国外主要 POM 生产商生产的增韧型 POM 产品。

表 3 国外主要 POM 生产商生产的增韧型 POM 产品

杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tamofom	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成 TENAC	LG LUCCEL	韩国科隆 Kocetal
100ST BK602	SF-10	200 H14					
100ST NC010	SF-15	300 H12					
100T BK602	SF-20	300 H14					
100T NC010	TD-10	300 H16	FU2025	FU2020 TE-24		HI-510	UR304
500T BK602	TD-15	500 H12	FU2050	FU2050 TE-24S	4012	HI-515	EL304
500T NC010	TD-20	500 H14				HI-520	
	TD-25	300 C12					
	TD-30	300 C14					
	TD-35						

1.4 耐磨/润滑型类 POM 产品性能及应用

POM 具有较高的磨蚀阻力和低的摩擦系数,并且具有较好的自润滑性能,但普通 POM 在相对速度较高、负荷较大的场合下作为摩擦件使用时,由于得不到充分润滑、摩擦产生的热不易及时传出去,会使零件变形、加速磨损,因此只能用于制造低速、低负荷条件下工作的摩擦件。但用聚四氟乙烯(PTFE)、石墨、二硫化钼、液体润滑油、低分子聚乙烯等改性后,其耐磨性进一步提高^[14],从而使 POM 更好地应用于齿轮、链轮、凸轮、轴承、轴套、输送带等对摩擦磨损性能要求较高的产品。

在 POM 中加入 PTFE 可以减小摩擦、降低磨耗,使其可用作高速转动和承受较高负荷的材料等^[15-16]。相应产品有杜邦公司的 100AF、500AF、500TL 等,波兰 ZAT 的 300 TF、300 TF2、300 TF4,韩国工程的 FL2010、FL2020 等。

在 POM 中加入硅油,生产含油 POM,可以有效提高 POM 耐摩擦磨损性能,在同等条件下其摩擦系数仅为普通 POM 的一半,它的极限 PV 值(PV 值指的是轴承载荷和速度的乘积)为普通 POM 的 2.5 倍以上(普通 POM 的 PV 值为 3.5 MPa·m/s,含油 POM 的 PV 值可达 9.81 MPa·m/s),很适合制造轴承、齿轮、滑轮、滑块、衬套、转子等零件^[17-19]。

在 POM 中加入润滑剂如 MoS₂,可降低与金属

的摩擦、磨耗、噪音等,用于对耐磨要求较高的机械零部件。这类产品较多,如杜邦的 100AL、100KM、100TL、500AF、500AL、500CL、500MP、500TL、520MP、911AL、500SC,波兰 ZAT 的 300 DW、300 K、300 M、300SI、KSI,韩国工程的 FW-24、FS2022、TS-22、SC-22、FM2020、LO-21、TX-11H、TX-31、FM2520S、TP-20、TM-21 等。

表 4 示出国外主要 POM 生产商生产的耐磨/润滑型 POM 产品。

1.5 耐候型 POM 产品性能及应用

POM 是线性聚合物,高度结晶,分子主链为 C—O 键,对波长在 280 ~400 nm 范围内的紫外光敏感。紫外线的短波长、高频率使其具有很高的能量,当照射到 POM 分子链上时,容易将高分子链切断,使生产中已封端的 POM 出现不稳定自由基,从而引发降解反应。紫外光照射是 POM 老化的主要因素,改善 POM 的耐紫外光老化性能是改善 POM 稳定性和耐候性的关键所在。目前提高 POM 耐紫外光性能的方法主要是添加光稳定剂,包括光屏蔽剂、紫外线吸收剂、猝灭剂和受阻胺类光稳定剂等^[20-23]。

各 POM 生产商(除国内云天化、蓝星及 LG 外)都针对户外使用的 POM 开发了光稳定 POM 产品。表 5 示出国外主要 POM 生产商生产的耐候型 POM 产品。

表 4 国外主要 POM 生产商生产的耐磨/润滑型 POM 产品

杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tarnoform	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成		LG LUCCEL	韩国科隆 Kocetal
					TENAC	TENAC - C		
100AL NC010				FL2010				
100KM BK402				FL2020				
100KM NC000		300 DW	LO - 21A	FW - 24				
100TL NC010		300 K	FX - 11	FS2022	LT802			TF302
500AF		300 M	FX - 11J	TS - 22	LT804			TF304
500AL NC010	NW - 02	300 TF	FL2010	SC - 22	LT200			SO301
500CL BK601	AW - 01	300 TF2	FL2020	FM2020	FS410	LD755	FW - 700S	LF301
500CL NC010	SW - 01	300 TF4	FW - 21	LO - 21	LA541	LT350	FW - 720F	LF302
500MP NC010		300 SI	FW - 24	TX - 11 H	LA543			MS301
500TL NC010		300 GF2TF2	FS2022	TX - 31	LM511			
520MP NC010		KSI	FM2020	FM2520S	LS701			
911AL NC010				TP - 20				
500SC NC010				TM - 21				

表 5 国外主要 POM 生产商生产的耐候型 POM 产品

杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tarnoform	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成		韩国科隆 Kocetal
					TENAC	TENAC - C	
127UV BK701				F20 - 52			
127UV NC010	M25 - 45		F20 - 51	F30 - 52	3013A	3513	WR301
327UV NC010	M90 - 45	300 LS	F20 - 52	F20 - 51	4013A	4513	WR501
527UV BK701	M270 - 45	300 UV	F20 - 54	F30 - 51	5013A	4563	WR701
527UV NC010				GD - 52		7513	

1.6 抗静电/导电型 POM 产品性能及应用

POM 树脂在石油化工厂内使用, 或者作为记录媒体设备中的部件、在有粉尘的环境中使用, 为防止静电引发火灾或者爆炸危害, 危及人员及设备安全, 要求 POM 制品具有抗静电性, 消除制品表面静电聚积。通过在 POM 中加入 CF、金属纤维、炭黑、脂肪酸单甘油酯、变性硅油及改性聚乙二醇(PEG)等可以降低 POM 表面电阻率^[24]。

宝理公司的防静电 POM 其表面电阻率从通用 POM 的 $1 \times 10^{16} \Omega$ 降至 $1 \times 10^{13} \Omega$, 而导电 POM 其表面电阻率更是降至 $2 \times 10^2 \Omega$ 的水平。韩国工程通用性抗静电 POM 表面电阻率为 $1 \times 10^{13} \Omega$ 、特殊牌号达到 $1 \times 10^{11} \Omega$ 。国内厂家、旭化成、LG、三菱尚未见抗静电 POM 品种。

表 6 示出国外主要 POM 生产商生产的抗静电/导电型 POM 产品。

表 6 国外主要 POM 生产商生产的抗静电/导电型 POM 产品

名称	杜邦 Delrin	宝理 DURACON	波兰 Tarnoform	三菱 Jupital	韩国工程 KEPITAL	旭化成 TENAC - C	韩国科隆 Kocetal
抗静电型	300ATB BK000	EB - 08 EB - 10 ES - 5	300 AST 500 AST		FV - 30 FV - 40 F25 - 63 F30 - 63		CB302
导电型		CH - 10 CH - 15 CH - 20	300 CF2 300 XEC1	ET - 20 FC2020D	ET - 20S ET - 20H FC2020 D	TFC64	EC301

1.7 其它改性 POM 产品

除了上述常见的一些品种之外, 还有一些其它改性品种。如杜邦的抗模垢品种挤出级 Delrin 150, 其粘度高, 降低了成型过程中的模垢沉积, 用于挤出棒材、管材、板材或是生产厚壁制件; 低释放品种 Delrin 100PE、Delrin 500PE, 有效降低了 POM 加工和使用过程中甲醛释放量; 金属填充 POM Delrin

400MTD BLA079 等可提高 POM 的传热性及耐摩擦磨损耗性能。宝理公司还开发有抗蠕变的 CP15X、耐热型 M90 - 71 及耐氯水的 WR - 01 品种。

POM 的改性品种以物理改性居多, 但也有化学改性的产品, 如宝理公司的高刚性品种 HP25X、HP90X、HP270X 通过调整共聚单体用量, 引入多功能基团, 优化了 POM 分子链的结构, 提高了结晶度,

使其具有接近均聚甲醛的刚度^[25],这种改性方式是值得重视和研究的。

2 国内 POM 改性产品主要专利状况

国内 POM 生产企业研发力量薄弱,多与高校或科研院所合作开发。其它改性塑料企业也有对 POM 改性进行研究,但开发力量较为分散,品种较少。上海杰事杰股份有限公司和浙江巨石集团申请了 GF 增强 POM 技术专利^[26-27];四川大学、中国石化、深圳科聚新材料有限公司、上海日之升新材料技术有限公司研究开发增韧 POM^[28-31],四川大学^[32]还开发了纳米复合增强增韧 POM;中国石化、中国科学院兰州化学物理研究所、上海塑料研究所、清华大学开发了润滑耐磨 POM^[33-36];兰州化学物理所^[37]还发明了二硫化钼插层聚合法改性 POM;四川大学、云天化股份有限公司开发热稳定 POM^[38-41];四川大学^[42]研究开发了耐候型 POM;佛山市汉达精密电子科技有限公司^[43]开发了低释放、可多次循环使用的 POM;四川大学、深圳科聚新材料有限公司开发了阻燃 POM^[44-45];上海材料研究所^[46]发明了纳米改性 POM 的原位聚合法;南京航空航天大学^[47]发明了利用自然材料改性 POM 生产环境友好 POM 的方法。

3 结语

POM 分子结构简单,故其改性可借助的手段不多,但国外 POM 生产企业通过多年研究,已形成较为完整的产品系列,POM 的应用得到很大拓展。国内企业通过引进 POM 成套生产技术,在通用类品牌 POM 生产方面其生产能力不断扩大,在品种数量上已经和国外企业相差无几。但是,在 POM 改性产品开发上国内 POM 生产企业远远落后于国外公司,至今没有改性产品上市,这需要引起国内企业足够的重视,为了在未来的市场竞争中取得优势,除不断提高通用产品的质量外,还应加快 POM 改性产品的研究和开发。

参考文献

- [1] 石安富,龚云表.工程塑料手册[M].上海:上海科技出版社,2003:554-581.
- [2] 石安富,龚云表.聚甲醛工程塑料的改性及应用开发[J].合成树脂及塑料,1987(3):64-69.
- [3] 刘莉,徐开杰.聚甲醛改性研究现状[J].工程塑料应用,2008,36(2):71-75.
- [4] 于建.聚甲醛的合金化及复合增强研究[J].工程塑料应用,2001,29(7):47-51.
- [5] 谢刚,王鹏,耿凯,等.热塑性聚氨酯弹性体共混增韧聚甲醛的研究[J].橡塑技术与装备,2007,33(11):36-39.
- [6] 洪成海,汪晓东,刘迪南,等.聚甲醛的增韧研究进展[J].延边大学学报:自然科学版,2002,28(1):67-71.
- [7] 朱至仪.超韧聚甲醛[J].塑料工业,1986(1):25-31.
- [8] 丁军,刘维民,潘广勤,等.不同热塑性弹性体增韧聚甲醛[J].合成橡胶工业,2005,28(3):195-199.
- [9] 于建,王书武,黄国锋,等.丁腈橡胶对聚甲醛树脂的增韧机理研究[J].高分子学报,2000(1):90-94.
- [10] 马瑞申,黄秀云,江明.增韧聚甲醛的研究[J].工程塑料应用,1987,15(1):7-9.
- [11] 徐卫兵,朱士旺,蔡琼英.热塑性聚氨酯增韧改性聚甲醛的研究[J].塑料工业,1994,22(5):37-40.
- [12] 温变英,张学东,李迎春,等.聚甲醛/聚氨酯高韧合金的研究[J].塑料工业,2000,28(1):7-9.
- [13] 程振刚,王琪.热塑性聚氨酯弹性体改性聚甲醛的研究[J].四川大学学报:工程科学版,2006,38(5):107-111.
- [14] 邹华,赵素合.聚甲醛共混改性研究进展[J].现代塑料加工应用,2000,12(4):54-57.
- [15] 徐卫兵,朱士旺.改性聚甲醛和聚四氟乙烯共混合金的力学性能和摩擦磨损性能[J].塑料,1995,24(1):5-9.
- [16] 吴周安,徐国耀,叶昌明.聚甲醛与聚四氟乙烯高分子合金的研究与开发[J].中国塑料,2001,15(6):42-45.
- [17] 晨光化工研究院 803 组.含油聚甲醛的研究[J].塑料工业,1980,8(2):26-32.
- [18] 郁小强.含油聚甲醛的性能和应用[J].塑料工业,1986,14(2):42-44.
- [19] 郭梅,王桂岚.含油聚甲醛的制造[J].化学工程师,1998(6):60,32.
- [20] 赵红军,蔡绪福,陈山玉,等.聚甲醛耐老化性能及其改进研究[J].塑料工业,2004,32(4):19-21.
- [21] 任显诚,赵红军,蔡绪福,等.聚甲醛的光稳定化研究[J].塑料科技,2005(2):7-10.
- [22] 任显诚,赵红军,蔡绪福,等.光屏蔽剂对聚甲醛耐老化性能的影响[J].中国塑料,2005,19(4):78-81.
- [23] 唐明静,杨明娇,谈宜.聚丙烯酯/TiO₂复合粒子对聚甲醛结构和性能的影响[J].中国塑料,2006,20(6):22-26.
- [24] 于建,胡明辉.聚甲醛树脂的永久抗静电化[J].塑料工业,1996,24(1):59-63.
- [25] 钱知勉.聚甲醛的改性方向及其应用[J].上海塑料,2005(3):31-33.
- [26] 张毓强,米娜,张志坚,等.一种玻璃纤维增强聚甲醛树脂复合材料:中国,101343396[P].2009-01-14.
- [27] 杨桂生,郝文涛,梁培亮.连续纤维增强聚甲醛材料:中国,1605456[P].2005-04-13.
- [28] 杨涛,唐倬,孟成铭.一种综合性能优异的高韧性聚甲醛材料的制备方法:中国,101205347[P].2008-06-25.
- [29] 徐东,左建东.一种增强增韧聚甲醛组合物及其制备方法:中国,1011030621[P].2008-02-27.
- [30] 张师军,乔金梁,张薇,等.一种高韧性聚甲醛组合物及其制备方法:中国,1342723[P].2002-04-03.
- [31] 王琪,白时兵,刘靖琳,等.一种高韧性、耐磨自润滑聚甲醛材

料及其制备方法:中国,1970621[P]. 2007-05-30.

[32] 傅强,高小铃,王跃林,等. 聚甲醛纳米复合材料及其制备方法:中国,1421488[P]. 2003-06-04.

[33] 张师军,翟仁立,张薇,等. 充油聚甲醛材料及其制造方法和应用:中国,1296034[P]. 2001-05-23.

[34] 王宏刚,简令奇,杨生荣. 改性聚甲醛自润滑复合材料及其制备方法:中国,1978523[P]. 2007-06-13.

[35] 李小慧,刘斓琿,杨宝国. 一种不含铅的改性聚甲醛材料及其制备方法:中国,101121809[P]. 2008-02-13.

[36] 于建,秦燕. 一种高耐磨自润滑性聚甲醛树脂的制备方法:中国,1270187[P]. 2000-10-18.

[37] 刘维民,王廷梅,田军,等. 聚甲醛二硫化钼插层复合材料的制备方法:中国,1450119[P]. 2003-10-22.

[38] 叶林,胡友亮,赵晓文. 含三聚氰胺甲醛缩合物的热稳定性聚甲醛及其制备方法:中国,1730545[P]. 2006-02-08.

[39] 叶林,孙天举. 聚甲醛胺处理热稳定化的方法:中国,1891753[P]. 2007-01-10.

[40] 叶林,夏和生,胡友亮,等. 一种热稳定性聚甲醛及其制备方法:中国,1569957[P]. 2005-01-26.

[41] 向明,杨锋,刘国刚,等. 制备热稳定共聚甲醛的方法:中国,101357973[P]. 2009-02-04.

[42] 淡宜,蔡绪福,赵红军,等. 耐候型聚甲醛材料及其制备方法:中国,1618872[P]. 2005-05-25.

[43] 岳瑟,刘济林. 聚甲醛改性材料:中国,101130619[P]. 2008-02-27.

[44] 王琪,刘渊,谢代义,等. 聚氨酯基复合阻燃剂阻燃聚甲醛材料的制备方法:中国,1810881[P]. 2006-08-02.

[45] 徐东,贺永,迟宏宇. 一种无卤环保阻燃的聚甲醛树脂及其制备方法:中国,1995130[P]. 2007-07-11.

[46] 李小慧,潘钢樑. 纳米改性聚甲醛的原位聚合方法:中国,1817926[P]. 2006-08-16.

[47] 向定汉,李科. 一种用自然材料改性的聚甲醛环境友好复合材料及其制备方法:中国,101108910[P]. 2008-01-23.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF POM PRODUCT AT DOMESTIC AND OVERSEAS

Cheng Yehua^{1,2}, Li Yunyong³, Liu Ying¹

(1. Kaifeng Longyu Chemical Co. Ltd., Kaifeng 475200, China; 2. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 6100065, China)

ABSTRACT The development, production, property and application of general type, reinforced/filled type, wear/lubrication type, weather resistant type, antistatic/conductive type and other types of POM product of leading companies at domestic and overseas are compared and analyzed. The main patents of modified POM in China are summarized. The gap of developing POM between Chinese companies and foreign companies is pointed out, and relevant advices to Chinese POM manufacturers is given.

KEYWORDS POM, modification, product

全球生物塑料可望实现两位数增长

美国 BCC 研究机构曾预测,全球生物塑料年增长率 17%,从 2007 年的 24.6 万 t 增长到 2012 年的 54.5 万 t。尽管目前生物塑料用量不到全球塑料总用量的 10%,但生物塑料市场仍将保持两位数的速度增长,尤其在包装领域和在一些耐用制品领域。

普立万公司全球生物聚合物总监指出,尽管不同产品和市场存在较大差异,但从整体上看,这一市场仍将以两位数速度增长。这一增长速度与可制堆肥和可生物降解的生物聚合物的增长有关。

分析人士指出,生物塑料增长的驱动力来自消费需求与波动的油价。可口可乐和沃尔玛等企业已宣布将致力于扩大生物塑料应用领域。可口可乐公司推出新的可完全回收利用的塑料瓶,其中 30% 由甘蔗和糖浆制成,其余部分为石油基聚乙烯。

“生物塑料”一词不再局限于那些用谷物或淀粉制造的可生物降解或可制堆肥的塑料,也包括可降解的石油基塑料、不能生物降解的天然基塑料及含有石油基和植物基材料的塑料等。目前的生物塑料主要缺点是耐热性、抗冲击性和阻隔性差。阿克苏诺贝尔公司 2009 年与荷兰聚乳酸生产公司 PURAC 公司合作开发出由有机过氧化物技术制备的聚乳

酸塑料添加剂。

生物塑料价格往往高于普通塑料。同时,生物降解塑料并非适用于所有的应用领域,例如生物降解塑料管材不能埋在地下,在地下这些管材并不稳定,会突然开裂。聚乳酸生物塑料也需要进一步提高强度。

传统塑料中可降解添加剂的用量在不断增加,但有些可降解添加剂对 PET 制品和回收材料的影响还不清楚。专家呼吁,在未得到评估和认证之前,PET 树脂和包装制品生产厂家应停止加入可生物降解添加剂。(烨)

欧洲第三季度 PBT 合同价格保持稳定

欧洲市场第三季度聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 长期协议供货合同价格已经确定,和第二季度持平,仍为 2.20 ~ 3.25 欧元/kg(3.19 ~4.71 美元/kg)。尽管上游原料价格上涨和来自汽车工业需求的提高,PBT 供应仍选择保持第三季度 PBT 合同价格的稳定。一家销售商表示:“这是一个艰难的决定,但在需求增长得到巩固之前,保持价格稳定也难以维持价格的生长”。而买方则认为目前产业链的需求量开始增长,但仍低于 2008 年的同期水平。业内厂商预测市场将在 2010 年才能恢复到正常状态。然而,一些生产商表示,虽然仍对目前的复苏持谨慎态度,但看好今年剩余时间的市场走势。(中化网)