

PA66/TLCP/埃洛石纳米管三元复合材料的结构与性能^{*}

肖波¹ 刘述梅¹ 陈俊¹ 殷陶¹ 傅轶^{1,2} 赵建青¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 东莞 523187)

摘要 采用熔融共混方法制备了尼龙 66(PA66)/热致液晶聚合物(TLCP)/埃洛石纳米管(HNTs)三元复合材料。结果表明,TLCP 对 PA66 起到一定的增强增韧作用,加入 HNTs 后,PA66/TLCP/HNTs 三元复合材料的弯曲性能明显提高,含有质量分数 10% TLCP 和 5% HNTs 的三元复合材料相比纯 PA66,在冲击强度提高 32.6% 的同时,拉伸强度、弯曲强度、热变形温度分别提高了约 16.3%、103%、22℃。采用差示扫描量热分析研究了复合材料中 TLCP 和 HNTs 对 PA66 结晶和熔融性能的影响,扫描电子显微镜照片和动态热机械分析表明,HNTs 的加入改善了 PA66 与 TLCP 的相容性,TLCP 在 HNTs 的作用下能够较好地原位成纤。

关键词 尼龙 66 热致液晶聚合物 埃洛石纳米管 三元复合材料 原位成纤

尼龙 66(PA66) 具有高强、耐磨、自润滑等优良性能,广泛应用在汽车、电子电器、石油化工等行业。但其存在冲击强度低、吸水率大、热变形温度低等缺陷,通过共混和无机填充的方式可使其性能得到一定的改善。热致液晶聚合物(TLCP)是一种具有高模量、高强度、耐高温、在液晶态下呈现特有的流动性和稳定性等优良性能的新型高分子材料^[1],目前主要应用于电子电器行业中接插件、开关、继电器、模塑印刷电路板、光缆结构件等部件。与其它聚合物共混制备合金时,当 TLCP 质量分数大于 20% 时,能较好地原位成纤,显著降低共混体系粘度,大幅提高复合材料的力学性能^[2~4]。由于 TLCP 价格高昂,致使所制得的复合材料成本居高不下,如何在较少 TLCP 添加量下获得较高性能的复合材料成为近年来的研究重点。埃洛石纳米管(HNTs)是一种天然的沉积铝硅酸盐 $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O]$,由高岭石的片层在天然条件下卷曲而成的多壁纳米管状材料。HNTs 具有易于分散的性质,加之其储量丰富,将其作为一种新型的聚合物增强材料在聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等体系中的应用已得到了初步的研究^[5~7],增强效果明显。笔者将 HNTs 引入 PA66/TLCP 体系,期望通过 HNTs 较大的长径比来辅助提高 TLCP 的原位成纤能力,实现较少的 TLCP 添加量能较大幅度地提高复合材料综合性能的目的,以拓宽 TLCP 的应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原料

HNTs: 使用前过 50 μm 筛,于 80℃ 下真空干燥 12 h,自制;

PA66: Zytel 101L,共混前于 95℃ 下热风干燥

12 h,美国 Dupont 公司;

TLCP: Vectra A950(聚酯型液晶),共混前于 105℃ 下热风干燥 8 h,美国 Celanese 公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: PolyLab OS RheoDrive 7 型,德国赛默飞世尔公司;

注塑机: JPH50 型,广东泓利机器有限公司;

万能拉力机: Roell Z010 型,德国 Zwick 公司;

冲击测试仪: Zwick I 型,德国 Zwick 公司;

热变形温度(HDT)测试仪: HDT 3 Vicat 型,意大利 Ceast 公司;

动态热机械(DMA)仪: DMA242C 型,德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204F1 型,德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6380LA 型,日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

将 PA66 与 HNTs、TLCP 按配方混合均匀,用双螺杆挤出机熔融挤出造粒,所得粒料于 95℃ 下热风干燥 8 h 后用注塑机注塑成标准试样。其中,挤出工艺条件为: 10 段挤出温度依次设定为 230、280、300、300、290、280、280、280、275℃,螺杆转速 200 r/min。注射工艺条件为: 注射温度每段依次设定为 230、265、270、300℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

^{*} 粤港招标资助项目(2006168302)、广东省产学研资助项目(2006D90404016)

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
HDT 按 GB/T 1634.1 - 2004 测试;
DMA 分析: 三点弯曲模式, 试样尺寸 60 mm × 8 mm × 4 mm, 温度范围 30 ~ 240℃, 升温速度 3℃ / min;
DSC 分析: 在氮气氛围中先将试样以 20℃ / min 升温至 300℃, 保温 5 min, 然后以 10℃ / min 的速度冷却至 0℃, 再以 10℃ / min 升温至 300℃;

SEM 分析: 复合材料试样的冲击断口经真空喷金后, 采用 SEM 观测微观结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的力学性能

美国 Celanese 公司的 Vectra 系列聚酯型液晶综合性能较均衡, 商品化程度高, 因此选用 Vectra A950 型 TLCP。改变 TLCP 的添加量, 测定不同 TLCP 含量下 PA66/TLCP 二元复合材料的力学性能, 结果如表 1。从表 1 可以看出, 随着 TLCP 的加入, PA66/TLCP 二元复合材料的力学性能有所提高, 这表明高强高模的 TLCP 对 PA66 同时具有增强和增韧的作用。当 TLCP 质量分数为 10% 时, 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量、缺口冲击强度均达到最大值, 分别比纯 PA66 提高了 11%、18%、25%、31%、28%; 继续增加 TLCP 的含量, 各项性能则开始下降。由此可见, 质量分数 10% 的 TLCP 对 PA66 的增强增韧作用最为明显, 因此以下实验固定 TLCP 质量分数为 10%。

表 1 PA66/TLCP 二元复合材料的力学性能

PA66/TLCP	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
100/0	69.3	2.8	55.7	1.3	4.3
95/5	72.2	3.0	62.2	1.5	5.1
90/10	76.7	3.3	69.6	1.7	5.5
85/15	74.2	3.3	67.2	1.7	4.9
80/20	70.3	3.1	65.3	1.3	4.3

固定 TLCP 质量分数为 10%, 研究 PA66/TLCP/HNTs 三元复合材料的力学性能随着 HNTs 含量变化的规律, 结果如表 2。从表 2 可知, 随着 HNTs 的加入, 三元复合材料的拉伸性能和弯曲性能明显改善。含质量分数 5% HNTs 的三元复合材料比仅含 10% TLCP 的二元复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了约 63% 和 106%, 较之纯 PA66, 拉伸弹性模量和弯曲强度分别提高了约 132%、103%, 拉伸强度和缺口冲击强度分别提高了约 16.3%、32.6%; HNTs 质量分数为 10% 时, 三元复合材料的

拉伸强度更进一步提高, 其它性能则开始下降。由此可见, HNTs 在提高各项力学性能的同时, 对复合材料的弯曲性能改善尤为显著。这是因为 HNTs 具有较大的长径比, 在树脂基体中扮演着传递载荷和应力的桥梁作用, 可以显著增加复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量, 增加复合材料的韧性。

表 2 PA66/TLCP/HNTs 三元复合材料的力学性能

PA66/TLCP/HNTs	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
100/0/0	69.3	2.8	55.7	1.3	4.3
90/10/0	76.7	3.3	69.6	1.7	5.5
85/10/5	80.6	6.5	113.1	3.5	5.7
80/10/10	84.8	5.6	93.3	2.8	4.2
70/10/20	69.2	3.5	84.9	2.7	3.4
65/10/25	70.1	2.3	85.6	2.8	3.0

2.2 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的耐热性能

HNTs 含量对 PA66/TLCP/HNTs 复合材料 HDT 的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出, 质量分数 10% 的 TLCP 使 PA66 的 HDT 提高约 17℃, 进一步加入质量分数 5% HNTs 的三元复合材料仅增加 5℃, 比 PA66 提高约 22℃; 继续增加 HNTs 含量, HDT 则有所下降, 与仅加入质量分数 10% TLCP 的二元复合材料基本相同。三元复合材料 HDT 的提高主要是因为 HNTs 与 PA66 之间存在较为强烈的界面相互作用, 限制了 PA66 的链段运动, 使复合材料在受热受力作用时, 不易发生形变。然而当 HNTs 的含量达到一定程度时, 容易团聚, 界面作用力迅速减弱, 导致 HDT 降低。

表 3 PA66 与各二元、三元复合材料的 HDT

PA66/TLCP/HNTs	100/0/0	90/10/0	85/10/5	80/10/10	70/10/20	65/10/25
HDT/℃	89.1	105.7	110.7	108.7	104.7	103.6

2.3 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的结晶和熔融性能

PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的第二次升温 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, PA66 的熔点是 263℃, 为熔融单峰, 峰型较平滑。加入质量分数 10% TLCP 后, 在 PA66 主熔融峰的低温侧出现一个明显的熔融肩峰, 峰形变宽。对于改性 PA66 熔融形成双峰, 有多种解释^[8]。此种情况是由于加入 TLCP 后, PA66 在冷却结晶过程中存在着两种结晶温度不同的晶型, 大多数在较低温度下形成 α 晶型, 规整程度高, 熔融温度也高, 形成主熔融峰; 少量的 PA66 与 TLCP 之间因为形成氢键^[9]使两者分子链相互缠结, 导致一部分规整度低的 α

晶型产生,形成次熔融肩峰。当加入质量分数 5% HNTs 后,三元复合材料的熔点略微向高温区移动,熔融肩峰也略微平缓,这可能是由于 HNTs 的异相成核能力局部促进了 PA66 结晶程度的完善,相应的结晶度也有所提高(表 4)。当 HNTs 质量分数超过 10% 后,肩峰渐渐变宽,不规整性增加,这与 PA66 分子链的运动受到 HNTs 团聚体的阻碍有关。

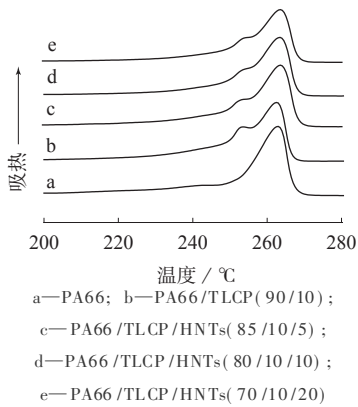


图 1 PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的熔融 DSC 曲线

表 4 列出 PA66、PA66/TLCP 和 PA66/TLCP/HNTs 的 DSC 数据,其中 T_c 为结晶峰值温度, ΔT 为过冷度, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, T_m^0 为平衡熔点,PA66 的 T_m^0 为 $265\text{ }^{\circ}\text{C}^{[10]}$, ΔH_m 为熔融热, X_c 为结晶度。从文献 [10] 知,100% 结晶的 PA66 的 ΔH_m 为 $194.69\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,结合由升温 DSC 曲线求出的 PA66 的 ΔH_m , 可得出复合材料的结晶度 $X_c = \Delta H_m / 194.69$ 。从表 4 可以看出,质量分数 10% 的 TLCP 使 PA66 结晶度显著下降,过冷度也大幅降低。加入质量分数 5% 的 HNTs 后,材料的结晶度从 14.7% 提高到 16.2%,说明少量的 HNTs 对 PA66 的结晶能力有促进作用。HNTs 在复合材料中一方面起到异相成核作用促进结晶,另一方面又会破坏 PA66 的规整度,阻碍 PA66 分子链运动,这两种相反作用的结果使结晶度略有上升。随着材料中 HNTs 含量的增加,HNTs 阻碍 PA66 分子链运动占主导地位,从而使得复合材料的熔融热和结晶度随着 HNTs 含量的增加而显著降低。

表 4 PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的 DSC 数据

PA66/TLCP/HNTs	$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
100/0/0	210.0	55.0	38.4	19.7
90/10/0	232.4	32.6	28.6	14.7
85/10/5	234.5	30.5	31.6	16.2
80/10/10	236.9	28.1	24.5	12.6
70/10/20	236.4	28.6	26.0	13.3
65/10/25	236.7	28.3	25.2	12.9

PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的降温结晶 DSC 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,TLCP 的加入使得二元复合材料的结晶温度比 PA66 大幅提高,约 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$,而且结晶峰变得尖锐,这说明 PA66 一旦结晶,结晶速度加快;加入质量分数 5% HNTs 后,结晶峰变得更加尖锐。这说明 TLCP 和 HNTs 都具有异相成核作用,加快了结晶速度。当 HNTs 质量分数超过 5% 后,结晶峰面积迅速减小,熔融热降低,这可能是由于 HNTs 发生团聚,从而使得 PA66 分子链活动受阻,结晶度降低。继续添加 HNTs,复合材料的结晶温度并没有继续向高温方向移动。

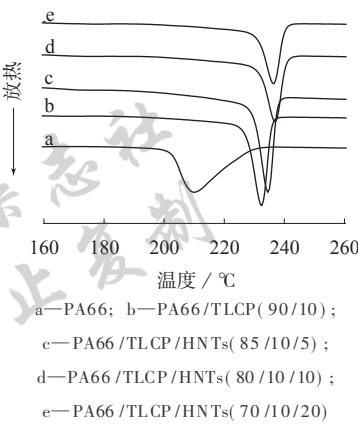


图 2 PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的结晶 DSC 曲线

2.4 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的断面形貌分析

PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 试样缺口冲击断面的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出,纯 PA66(图 3a)断面平整,呈现脆性断裂特征;加入质量分数 10% TLCP 后(图 3b),断面呈现明显的两相分离特征,TLCP 以球状粒子的形态分布在 PA66 基体中,无微细纤维状 TLCP 形成;加入质量分数 5% 的 HNTs 后(图 3c),基体中除了分布有少量的 HNTs 粒子,还可以观察到少量的 TLCP 微纤,长度为 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$,TLCP 与 PA66 两相界面也变得模糊,相容性有所增加,断裂形貌呈现一定的韧性断裂特征。当 HNTs 质量分数增加至 10% 时,TLCP 微纤数量明显降低,长度变短,断面上可以观察到大量 HNTs 粒子;当 HNTs 质量分数达到 20% 时(图 3e),HNTs 团聚明显,PA66 基体中出现孔洞结构,产生明显的相分离特征,复合材料韧性大幅下降。

2.5 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的 DMA 分析

图 4 是 PA66/TLCP 和 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的 DMA 曲线。由图 4 可知,加入质量分数 5% 的 HNTs 后,复合材料的 $\tan\delta$ 值大幅提高,比其它配

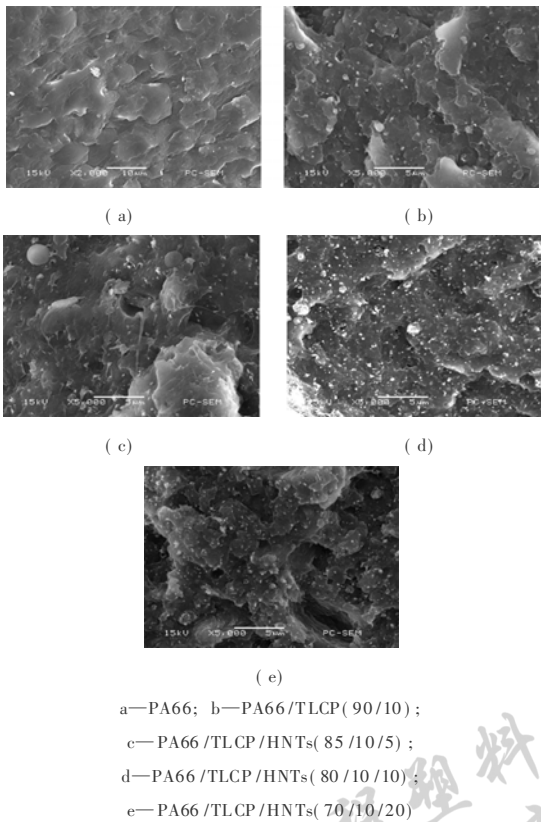


图3 PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 冲击断面的 SEM 照片

方高约 20%, 这说明 HNTs 与 PA66 间存在强烈的相互作用, 限制了链段运动, 使得内耗大幅提高, 从而 $\tan \delta$ 值大幅提高。

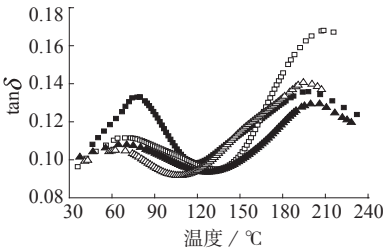
PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 复合材料中 PA66 与 TLCP 相容性的好坏可以通过玻璃化转变温度 (T_g) 的变化来说明, 具体可以根据公式 (1) 计算^[11]:

$$D = \frac{T_{g1}^p - T_{g2}^p}{T_{g1}^p - T_{g2}^p} \tag{1}$$

式中: D ——相容程度;

T_{g1}^p ——组分 1 在复合材料中的 T_g ;

T_{g1}^p ——100% 组分 1 的 T_g 。对于组分 2 依次类推。



▲—PA66/TLCP(90/10); ■—PA66/TLCP/HNTs(85/10/5);
△—PA66/TLCP/HNTs(80/10/10); □—PA66/TLCP/HNTs(65/10/25)

图4 PA66/TLCP 和 PA66/TLCP/HNTs 的 $\tan \delta$ 与温度变化曲线

如果复合材料相容性较好的话, 组分 1 与组分 2 在复合材料中的 T_g 值就会互相靠拢, $T_{g1}^p - T_{g2}^p$ 值就会减小, D 值相应地减小。根据 $\tan \delta - T$ 曲线(如图 4 所示), 将各材料的 D 值计算结果列于表 5。

表5 PA66、PA66/TLCP、PA66/TLCP/HNTs 的 T_g 及 D 值

PA66/TLCP/HNTs	(PA66) $T_g / ^\circ\text{C}$	(TLCP) $T_g / ^\circ\text{C}$	D
100/0/0	64.6 ^[10]		
0/100/0		239.7 ^[12]	
90/10/0	70.9	201.9	0.748
85/10/5	79.4	195.8	0.665
80/10/10	62.4	196.6	0.766
65/10/25	70.1	227.7	0.900

从表 5 可以看出, 向 PA66/TLCP 二元复合材料中加入质量分数 5% 的 HNTs 后, D 值由 0.748 降低到 0.665, 说明 HNTs 使 TLCP 与 PA66 的相容性有所改善。继续增加 HNTs 的用量, D 值则迅速增加, 表明两者相容性又变差。这可能是由于 HNTs 发生团聚, 颗粒过大, 阻碍了 TLCP 与 PA66 相互接触, 产生了一定程度的相分离。

3 结论

(1) 通过熔融共混制备出了具有优良力学性能和耐热性能的 PA66/TLCP/HNTs 三元复合材料。其中含有质量分数 10% TLCP 和 5% HNTs 的三元复合材料与纯 PA66 相比, 其拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、热变形温度分别提高了约 16.3%、32.6%、103%、22℃, 实现了对 PA66 的增强增韧。

(2) DSC 分析表明, HNTs 具有一定的异相成核作用, 能提高 PA66 的结晶度。

(3) SEM 和 DMA 分析表明, HNTs 与 PA66 有较好的界面结合, 增加了 PA66 与 TLCP 之间的相容性, 并辅助 TLCP 形成了一定数量的微细纤维。

参考文献

[1] Tjong S C. Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics[J]. Mater Sci Eng, 2003, 41(1): 1-60.

[2] Saengsuwan S, Bualek-Limcharoen S, Mitchell G R, et al. Thermotropic liquid crystalline polymer (Rodrun LC5000) /polypropylene in situ composite films: rheology, morphology, molecular orientation and tensile properties[J]. Polymer, 2003, 44: 3407-3415.

[3] Meng Y Z, Tjong S C. Rheology and morphology of compatibilized polyamide 6 blends containing liquid crystalline copolyesters[J]. Polymer, 1998, 39: 99-107.

[4] Meng Y Z, Tjong S C. Morphology and mechanical characteristics of compatibilized polyamide 6-liquid crystalline polymer composites [J]. Polymer, 1997, 38: 4609-4615.

[5] Liu Mingxian, Guo Baochun, Du Mingliang, et al. Properties of hal-

loysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems[J] . Nanotechnology, 2007, 18(45) : 45 - 54.

[6] Du Mingliang, Guo Baochun, Liu Mingxian, et al. Preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene/halloysite composite[J] . Polymer, 2006, 38: 1 198 - 1 204.

[7] 黄志方, 贾志欣, 郭宝春, 等. PBT/埃洛石纳米管复合材料的结构与性能[J] . 塑料工业, 2008, 36(5) : 29 - 35.

[8] Hybart F J, Platt J D. The melting of 66 nylon: Observations by differential thermal analysis[J] . J Appl Polym Sci, 1967, 11: 1 449 - 1 460.

[9] Rardmard B, Dadmun M D. The accessibility of functional groups to intermolecular hydrogen bonding in polymer blends containing a liquid crystalline polymer[J] . Polymer, 2001, 42: 1 591 - 1 600.

[10] an Krevelen D W. Properties of polymer[M] . Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co, 1990: 641 .

[11] Tjong S C, Meng Y Z. Structural-mechanical relationship of epoxy compatibilized polyamide 6/polycarbonate blends[J] . Mater Res Bull, 2004, 39: 1 791 - 1 801.

[12] Castellano M, Nebbia D, Turturro A, et al. Reactive blending of polyamide 6, 6 and vectra A, 2-ole of a bifunctional epoxy coupler[J] . Macromol Chem Phys, 2002, 203: 1 614 - 1 624.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PA66/TLCP/HALLOYSITE
NANO-TUBES TERNARY COMPOSITES

Xiao Bo¹, Liu Shumei¹, Chen Jun¹, Yin Tao¹, Fu Yi^{1, 2}, Zhao Jianqing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech. Co. Ltd., Dongguan 523187, China)

ABSTRACT Polyamide 6, 6(PA66) /thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP) /halloysite nano-tubes(HNTs) composites were prepared by means of melt blending. The results showed that TLCP could improve tensile and impact properties of the composites. With the addition of HNTs, the flexural property of PA66/TLCP/HNTs ternary composites was remarkably improved. In the case of 10 wt% TLCP and 5 wt% HNTs, the values of tensile strength, notched impact strength, flexural strength and heat deformation temperature (HDT) of the ternary composites were increased by 16.3%, 32.6%, 103% and 22℃, respectively. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to investigate the influence of TLCP and HNTs on the crystallization and melting behaviors of polyamide 6, 6. Scanning electron microscope (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA) revealed that the compatibility of composites was enhanced with the addition of HNTs and TLCP had good in-situ fibrillation in the existence of HNTs.

KEYWORDS polyamide 6, 6, thermotropic liquid crystalline polymer, halloysite nano-tubes, ternary composites, in-situ fibrillation

2009 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2009 年 4 月 14 日 - 16 日	2009 中国(上海) 国际塑料、橡胶工业展览会	上海光大会展中心
2009 年 4 月 23 日 - 25 日	2009 中国国际塑料橡胶注射成型工业(江苏) 展览会	南京国际博览中心
2009 年 4 月 28 日 - 30 日	第九届中国哈尔滨国际塑胶机械及包装工业展览会	中国哈尔滨国际会展中心
2009 年 5 月 16 日 - 18 日	2009 中国·临沂第四届国际塑料机械暨塑料包装工业展览会	临沂鲁信国际会展中心
2009 年 5 月 18 日 - 21 日	第二十三届中国国际塑料橡胶工业展览会	中国·广州·中国进出口商品交易会琶洲展馆
2009 年 5 月 25 日 - 27 日	2009 第七届中国国际塑料橡胶工业展览会	大连世界博览广场
2009 年 6 月 4 日 - 5 日	2009 第二届上海橡塑助剂及原辅料工业技术展览会	上海世贸商城
2009 年 7 月 28 日 - 30 日	2009 广州国际电线电缆专用设备 & 原辅材料采购展览会	广州·琶洲国际采购中心
2009 年 8 月 20 日 - 23 日	第 11 届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2009 年 9 月 2 日 - 4 日	2009 第十届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京中国国际展览中心
2009 年 9 月 17 日 - 19 日	第九届中国塑料交易会	浙江·路桥·台州市国际会展中心
2009 年 9 月 23 日 - 25 日	第四届中国国际新型阻燃技术、阻燃材料工业展览会	上海新国际博览中心
2009 年 10 月 28 日 - 30 日	2009' sampe 中国国际先进材料与工艺技术展览会	天津滨海国际会展中心
2009 年 11 月 6 日 - 9 日	第十一届中国塑料博览会	余姚中塑国际会展中心
2009 年 11 月 19 日 - 21 日	2009 第三届中国(重庆) 国际复合材料及玻璃纤维工业展览会	重庆展览中心
2009 年 11 月 24 日 - 27 日	第十一届亚太国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2009 年 11 月 25 日 - 28 日	第六届中国国际工程塑料工业展览会	上海新国际博览中心