

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.025

2014 年我国热塑性工程塑料研究进展

代芳,吕召胜,王金立

(《工程塑料应用》杂志社,济南 250031)

摘要:根据2014年国内公开发表的文献,综述了我国热塑性工程塑料的研究进展,着重介绍了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、饱和聚酯、聚苯醚等通用热塑性工程塑料及聚苯硫醚、聚砜类、氟塑料、聚酰亚胺等特种热塑性工程塑料的改性研究进展。

关键词:工程塑料;热塑性塑料;改性;共混物;进展

中图分类号:TQ322.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)03-0123-10

Advances in Engineering Thermoplastics of China in 2014

Dai Fang, Lyu Zhaosheng, Wang Jinli

(The Magazine House of EPA, Jinan 250031, China)

Abstract: Advances in engineering thermoplastics of China were summarized in accordance with the literature issued publicly at home in 2014. Researching advances in performance modification of common engineering thermoplastics such as ABS, PA, PC, POM, polyesters, poly(phenylene ether) and so on, as well as special engineering plastics such as PPS, PES sorts, fluoroplastic, PI and so on were introduced emphatically.

Keywords: engineering plastics; thermoplastic; modification; blend; advance

2014年我国在热塑性工程塑料聚酰胺(PA)的拉伸强度、冲击强度、电阻率及阻燃性等方面做了大量的研究工作;在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、饱和聚酯及聚苯醚(PPE)等通用工程塑料的合金化方面也有颇多研究,其中对聚碳酸亚丙酯(PPC)和聚丁二酸丁二酯(PBS)的研究有增多的趋势;在聚苯硫醚(PPS)、聚砜类、氟塑料、聚醚醚酮(PEEK)及聚酰亚胺(PI)等特种工程塑料的改性及实用化方面有一定的研究。笔者按通用和特种工程塑料两大类分别综述了2014年我国热塑性工程塑料的研究进展。

1 通用工程塑料

1.1 ABS

ABS复合材料 贵州师范大学^[1]以苯乙烯-马来酸酐(MAH)共聚物(SMA)为增容剂,在ABS基体中分别添加乙烯-辛烯共聚物弹性体(POE)、热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)以及ABS高胶粉(ABSHR),制备了ABS复合材料。与纯ABS相比,ABS/SMA/ABSHR复合材料各组分的相容性相对较好,橡胶相分布均匀且粒子尺寸较小,材料的冲击性能明显改善,其冲击强度较纯ABS提高了34.4%。

新型永久抗静电阻燃ABS材料 金发科技股份有限公司^[2]采用ABS为基体树脂,通过添加永久性抗静电剂聚醚-聚酰胺共聚物(MH2030)和阻燃剂十溴二苯乙烷,经过熔融

共混技术制备永久型抗静电阻燃ABS材料。当MH2030质量分数为10.0%,阻燃剂质量分数为12.0%时,体系的极限氧指数(LOI)达到28%,UL94阻燃等级达到V-0级,表面电阻率达到 $10^8 \Omega$,同时该材料具有优异的力学性能和加工性能,抗静电性能持久稳定。

ABS/GF复合材料 金发科技股份有限公司^[3]以ABS为基体,加入玻璃纤维(GF)制备高性能ABS/GF复合材料。加入自制的丙烯酸酯聚合物增容剂,使得ABS/GF复合材料的拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度等性能明显提高,还能明显减少浮纤,提高复合材料的光泽度。

ABS/PET合金 华东理工大学^[4]以苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯(SAG)和SMA为增容剂对ABS/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)合金进行增容。含有甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)基团的SAG比含有MAH基团的SMA的增容效果更好。

ABS管材专用料 中国石油天然气股份有限公司^[5]以ABS(PA709P)的物理力学性能为目标,在现有的ABS产品上调整了ABS粉料和苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)珠料的配比。结果表明,按ABS粉料4份、SAN珠料30份、SAN粒料6份、SAN粒料30份的配比制得的ABS管材专用料

联系人:代芳

收稿日期:2015-02-10

物理力学性能与 PA709P 相当。

ABS/LGF 复合材料 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心等^[6]采用熔体浸渍工艺制备了长 GF(LGF) 增强 ABS(ABS/LGF) 复合材料。随着 LGF 含量的增加,ABS/LGF 复合材料的力学性能和动态力学性能逐渐增加。

1.2 PA

PA6/SMA/N-PMI 复合材料 贵州大学^[7]采用熔融共混法制备了 PA6/SMA/N- 苯基马来酰亚胺(N-PMI) 复合材料。结果表明,当 N-PMI 用量为 15 份时,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度以及热变形温度均达到最大值,分别为 101,2 892,71.6 MPa 以及 56.6℃。

抗静电 PA6-PEG 共聚物 华南理工大学等^[8]以己内酰胺和聚乙二醇(PEG)为原料,通过熔融缩聚合成了 PA6 基抗静电聚醚酯酰胺共聚物(PA6-PEG)。PEG 的加入能够有效降低 PA6 的表面电阻率,达到 1×10^9 数量级,可以满足抗静电的要求;PEG 对 PA6 有一定的增韧作用。

无卤阻燃增强高流动性 PA6 株洲时代新材料科技股份有限公司^[9]采用高流动性 PA6 为原料,制备了一系列 GF 增强无卤阻燃 PA6 材料。与普通 PA6 相比,高流动性 PA6 由于熔体黏度低、熔体流动速率(MFR)高,因此在同样配方和工艺条件下,具有更好的阻燃效果与更优的力学性能。

双恶唑啉及环氧类扩链剂改性 PA6 中北大学^[10]通过熔融挤出法分别用环氧类和双恶唑啉类扩链剂扩链增黏 PA6。这两类扩链剂的质量分数均为 0.9% 时,PA6 的各项性能最佳;双恶唑啉类比环氧类扩链剂对 PA6 改性效果好。

PA6/ABS 合金 上海日之升新技术发展有限公司^[11]通过挤出制备 PA6/ABS 合金。以中黏度(2.4~2.7 Pa·s)的 PA6 与聚丁烯质量分数达到 16% 的 ABS 制备 PA6/ABS 合金的力学性能优异;当 ABS-g-MAH 质量分数为 3%,PA6 与 ABS 质量比为 62/35 时,PA6/ABS 合金有最佳的力学性能,缺口冲击强度可达 28 kJ/m²。

PA6/NMA 共混物 贵州大学^[12]以 PA6 为基体、自制 N- 苯基马来酰亚胺-MAH 二元共聚物(NMA)为耐热改性剂,制备了 PA6/NMA 共混材料。当 NMA 用量为 10 份时,共混物的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度及热变形温度分别较纯 PA6 提高了 25.1%,31.9%,15.7% 和 27.5%。

PA66/热致液晶原位复合材料 株洲时代新材料科技股份有限公司^[13]采用熔融共混方法制备了 PA66/埃洛石纳米管(HNTs)/热致液晶聚合物(TLCP)原位混杂复合材料。当 HNTs 质量分数为 40% 时,复合材料的储能模量及损耗模量分别提高了 188%,190%。

“沙袋结构”增韧 PA6/EPDM-M/nano-CaCO₃ 复合材料 浙江工业大学^[14]采用二步法工艺制备了含有独特“沙

袋结构”的超韧 PA6/三元乙丙橡胶-马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-M)/nano-CaCO₃ 三元复合材料。结果表明,PA6/EPDM-M/nano-CaCO₃(两步法)通过形成微纤、空穴而消耗大量能量,因此具备极高韧性。

纳米材料改性 PA6 金发科技股份有限公司^[15]将 PA6、纳米凹凸棒土、纳米羟基磷灰石晶须、纳米材料分散改性剂乙丙共聚物以及苯乙烯/丙烯酸丁酯二元接枝改性乙丙橡胶按不同的配比高速搅拌混合均匀,制备不同配方的纳米材料改性 PA6 材料。PA6 材料的力学性能显著提高。

环氧类扩链剂制备高黏度 PA6 中北大学^[16]采用化学扩链的方法,将环氧类扩链剂与 PA6 熔融反应,制备高黏度 PA6。当扩链剂质量分数为 0.9% 时,扩链后的 PA6 特性黏度、缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量和平衡扭矩均达到最大。

PA6/CaCl₂/EP 体系 贵州大学^[17]利用熔融挤出法制备了两种不同环氧值的环氧树脂(E20, E06)改性 PA6/CaCl₂ 复合体系。当 EP 含量为 9 份时,PA6/CaCl₂/E20 与 PA6/CaCl₂/E06 复合材料的拉伸强度均达到最大值,与 PA6/CaCl₂ 相比提高了 97% 和 85%。当 E20, E06 含量分别为 3 份、5 份时,PA6/CaCl₂/EP 复合材料的冲击强度均达到最大值 8.7 kJ/m²,与 PA6/CaCl₂ 相比均提高了 45%。

二丙基次磷酸铝阻燃 PA6 青岛科技大学^[18]研究了二丙基次磷酸铝(ADPP)对 PA6 的阻燃作用。当 ADPP 质量分数为 15% 时,阻燃 PA6 的 LOI 就高达 30.7%,阻燃等级达 UL 94 V-0 级。

PA6 高聚碘 太原理工大学等^[19]以 PA6、碘化钾和碘为原料,采用溶剂合成法制备了 PA6 高聚碘。结果表明,使用冰乙酸溶剂法合成的 PA6 高聚碘反应均匀,含碘量可控,反应后产物容易分离;PA6 高聚碘的水溶性很小,其溶碘量随着高聚碘含碘量的增加而降低,熔点随之也逐步降低。

含磷超支化聚合物共混改性 PA6 天津科技大学^[20]以 PA6 为基体树脂,含磷超支化聚酰胺(HBPA)为改性剂,制备了 PA6/HBPA 共混物。当 HBPA 含量为 0.5% 时共混物拉伸强度最大;当其含量为 1% 时,断裂伸长率和缺口冲击强度最大;当其含量为 1.5% 时,共混物的 LOI 达到 28.4%。

高强度阻燃导电尼龙材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[21]以炭黑(CB)及碳纤维(CF)为复合导电填料,配合溴系或磷系阻燃剂,以 GF 为增强剂,制备了高强度阻燃导电 PA66 材料。当导电填料中 CB 与 CF 质量比为 2/8、导电填料质量分数为 10%,红磷母粒质量分数为 12%、GF 质量分数为 40% 时,材料的阻燃等级达到 UL 94 V-0 级,表面电阻率为 $7.6 \times 10^2 \Omega$,弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度分别为 298,210 MPa 和 20 kJ/m²。

氧化铁协效次磷酸盐阻燃增强 PA66 金发科技股份有限公司^[22]研究了氧化铁(Fe_2O_3)对次磷酸盐阻燃增强 PA66 体系阻燃性能的影响。当 Fe_2O_3 质量分数为 0.5%、次磷酸盐为 15% 时,该体系阻燃性能可以达到 UL 94 V-0。

PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料 株洲时代新材料科技股份有限公司^[23]以 PA66 和高流动性 PA6 为基体树脂,采用熔融共混方法制备了 PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料。当 GF 质量分数为 40%,高流动性 PA6 用量达到基体树脂总质量的 20% 时, MFR 为 18.3 g / 10 min,较未加高流动性 PA6 时提高 1 倍,具有最佳的综合性能。

导热 PA66 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[24]用共混挤出法制备导热 PA66 复合材料。结果表明,在选用的 3 种导热填料中以 Al 填充 PA66 的效果最好;GF 与导热填料的共同作用使体系导热系数有一定提高。

PA11 / SiC 复合材料 中北大学^[25]以经硅烷化处理的碳化硅(SiC)和 11-氨基十一酸为原料,采用原位聚合法制备了 PA11 / SiC 复合材料。结果表明,当 SiC 质量分数为 4% 时复合材料的力学性能最好。SiC 的加入还使复合材料的吸油值下降,阻隔性能增加。

PA12 / 纳米 SiO_2 复合材料 河南教育学院^[26]以经过表面胺基改性后的纳米 SiO_2 为核心,在其表面接上树枝型结构,合成了 SiO_2 锚合聚酰胺-胺型(PAMAM)树枝状大分子。以原位聚合的方法制备了一系列的不同代数的树枝化 SiO_2 改性 PA12 复合材料。结果表明, SiO_2 表面树枝状大分子的接枝率随着代数的增加而提高。PA12 / 纳米 SiO_2 复合材料的缺口冲击强度较 PA12 的高。

PA1012 / POE-g-MAH / PE-HD 共混物 金发科技股份有限公司^[27]通过熔融共混法制备了 PA1012 / POE-g-MAH / 高密度聚乙烯(PE-HD)合金材料。当 PA1012 / POE-g-MAH / PE-HD 的质量比为 79.8 / 12 / 8 时,与 20% POE-g-MAH 增韧 PA1012 相比,缺口冲击强度、弯曲弹性模量分别提高了 30.4%, 19.8%。

PA6 / EP / LiCl / SiO_2 复合材料 贵州大学^[28]制备 PA6 / EP / LiCl / SiO_2 复合材料。当 EP 含量为 3 份时复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度均达到最大值,分别为 94.68 MPa, 11.5 kJ / m^2 和 135.36 MPa。

复合成核剂改性 PA6 北京理工大学等^[29]以苯甲酸钠和海泡石为成核剂改性 PA6。添加 0.20 份的海泡石和苯甲酸钠分别使 PA6 的弯曲应力提高 13.3%, 1.9%, 而海泡石和苯甲酸钠复配使用可使 PA6 的弯曲应力提高 15.9%。

微胶囊化次磷酸铝阻燃 GF 增强 PA6 东华大学^[30]将自制微胶囊化次磷酸铝(T-AlHP)与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配阻燃 GF 增强 PA6。T-AlHP 质量分数为 20%

时,阻燃 PA6 / GF 复合材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级, MCA 和 T-AlHP 质量分数均为 10% 时,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及缺口冲击强度分别为 126.35 MPa, 3.95%, 8.82 kJ / m^2 。

纳米乙烯基硅树脂微球 / 改性 MH 协同阻燃 PA6 南京理工大学^[31]将纳米乙烯基硅树脂(VSR)与改性氢氧化镁(MH)作为阻燃剂添加到 PA6 中。在阻燃剂总量不变的情况下, VSR 质量分数为 8.0% 时材料的协同阻燃效果最好; VSR 的加入使残炭量提高,促进了成炭, LOI 也有提高。

花球状锆酸酯改性 MH / MCA 协同阻燃 PA6 南京理工大学^[32]以 PA6 为基体, MCA 为主阻燃剂,重组自组装合成的花球状锆酸酯改性 MH 为协效阻燃剂,制备了 PA6 复合材料。锆酸酯改性 MH 质量分数 6% 时力学性能达到最优;复合材料的 LOI 增大,成炭效果好,综合阻燃性能提高。

石墨改性 PA46 导热复合材料 中南大学粉末冶金国家重点实验室^[33]采用石墨填充改性 PA46。当石墨的含量为 50% 时,材料导热率达到 3.743 W / ($\text{m} \cdot \text{K}$),是纯基体的 13.91 倍;热扩散系数为 2.344 mm^2 / s ,为纯基体的 15.95 倍。

MP / 硅改性酚醛成炭剂阻燃滑石粉填充 PA6 材料 四川大学^[34]采用三聚氰胺磷酸盐(MP)与硅改性酚醛(SPF)大分子成炭剂复合阻燃剂体系对滑石粉填充 PA6 进行阻燃,在最佳配方下获得了 LOI 达 28.3%, UL 94 垂直燃烧级别为 V-0 (1.6 mm) 的无卤阻燃复合材料。

热塑性淀粉增韧改性 PA6 福建工程学院^[35]将甘油增塑玉米淀粉制得的热塑性淀粉(TPS)与 PA6 进行熔融共混,制备 PA6 / TPS 共混物。甘油含量对 TPS 改性 PA6 的韧性影响显著,甘油含量为 25% 的 TPS 质量分数为 25% 时,其增韧效果最好,冲击强度比 PA6 提高了 63%。

三元共聚半芳香 PA 的低温聚合 株洲时代新材料科技股份有限公司^[36]采用成盐、预聚合、固相聚合三步法制备高摩尔质量的 PA6T / 6I / 66 三元共聚半芳香 PA。三元共聚半芳香 PA 的耐热性较 PA66 有大幅度提高,同时其具有优良的拉伸强度、弯曲强度。

抗静电 MCPA 江苏瑞丰科技实业有限公司等^[37]采用己内酰胺、氢氧化钠、甲苯二异氰酸酯及抗静电剂为原料,通过阴离子聚合制备了抗静电单体浇铸 PA(MCPA)。抗静电剂有效地降低了 MCPA 的表面电阻率和体积电阻率,且在一定的用量范围内,对力学性能有一定的增强作用。

1.3 PC

改性 PC / ABS 合金 江苏理工学院^[38]以 PC, ABS 为主体材料,以苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(SAG-002)和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、有机硅组成共聚物(S-2001)为增容剂,制得 PC / ABS 合金。在 PC

/ABS(质量比为80/20)中,加入2份SAG-002和4份S-2001,PC/ABS合金的相容性达到最佳状态。

无卤阻燃PC/ABS合金 株洲时代新材料科技股份有限公司^[39]研究了增容剂苯乙烯-丁二烯-马来酸酐共聚物(MPC 1545R)、四苯基双酚A二磷酸酯(BDP)与磷酸三苯酯(TPP)复配阻燃剂对PC/ABS合金性能的影响。当PC,ABS,MPC 1545R,BDP和TPP用量分别为70,30,5,10,3.5份时,制备的无卤阻燃PC/ABS合金的LOI为27.9%、阻燃等级为UL 94 V-0级,综合力学性能最好。适当地降低螺杆的剪切强度,可获得力学、阻燃性能及外观较好的合金。

BPS和BPA与碳酸二苯酯共聚合成阻燃性PC 中昊晨光化工研究院等^[40]以双酚S(BPS)、双酚A(BPA)和碳酸二苯酯(DPC)为单体,KOH为催化剂,通过熔融酯交换法共聚合成阻燃性PC。以KOH,BPS,BPA,DPC物质的量之比为 $5.0 \times 10^{-4} : 0.1 : 0.9 : 1.08$ 合成的PC黏均相对分子质量为24638,热分解温度达419.5℃,S元素含量为0.84%,阻燃性能达到UL 94 V-0级。

PC/纳米SiO₂复合材料 郑州大学^[41]采用熔融共混法制备了PC/纳米SiO₂复合材料。发现纳米SiO₂在基体中分散均匀;加入纳米SiO₂能显著改善PC的热稳定性,且PC/纳米SiO₂复合材料的热降解活化能明显高于PC。

异氰酸酯改性PPC/PLA 青岛科技大学等^[42]研究了异氰酸酯对聚碳酸亚丙酯/聚乳酸(PPC/PLA)共混物的扩链改性效果。结果表明,随异氰酸酯用量增加,PPC/PLA共混物MFR呈下降的趋势,PPC/PLA共混物的悬臂梁冲击强度、拉伸强度、维卡软化温度均有明显增加。

酯交换催化剂催化PC/PET合金 南京工业大学^[43]分别采用乙酸铈[La(Ac)₃]、乙酸铈[Ce(Ac)₃]和钛酸四丁酯[Ti(Obu)₄]作为PC/PET反应性共混的酯交换催化剂,研究表明,酯交换催化剂提高了PC/PET共混物中酯交换反应程度。Ce(Ac)₃是最高效的酯交换催化剂。

六苯氧基环三磷腈阻燃PC 青岛科技大学^[44]研究了六苯氧基环三磷腈(HPTCP)对PC的阻燃性影响。当其质量分数为10%时,阻燃PC的LOI就高达30.7%,阻燃等级达FV-0级,与未阻燃PC相比,其最高热释放速率明显降低,质量损失变慢,点燃时间和完全燃烧所需时间延长。

形状记忆PPC 中国矿业大学(北京)等^[45]研究了无定形PPC的形状记忆性能。PPC在25~55℃的形变/回复温度下弯曲-回复和在35~55℃的拉伸-回复的形状回复率均超过95%,且在25~35℃内弯曲-回复测试显示了良好的温度记忆效应。

PPC/(E/VAC)/PE-LD共混物 郑州轻工业学院^[46]以PPC为基体制备PPC/乙烯-乙酸乙烯酯塑料(E/VAC)

/低密度聚乙烯(PE-LD)共混物。当PE-LD质量分数为5%,E/VAC质量分数3.6%时,共混物具有较好的综合性能。

PPC/纤维素复合材料 中国科学院化学研究所等^[47]制备了完全可生物降解的PPC/纤维素复合材料。纤维素质量分数为30%时,复合材料的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, T_{max} 分别达到256.6,313.1和308.0℃,比纯PPC提高了约50℃。复合材料的拉伸强度为45 MPa,约是纯PPC的5.6倍,复合材料的维卡软化点为43℃,比纯PPC提高了11℃。

PPC/ABS-g-GMA/MMT复合材料 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心^[48]将ABS-g-GMA,PPC及蒙脱土(MMT)——无机蒙脱土(IMMT)或有机蒙脱土(OMMT)熔融共混制备了PPC/ABS-g-GMA/IMMT和PPC/ABS-g-GMA/OMMT复合材料。IMMT及OMMT的加入使复合材料的储能模量有了很大程度的提高。

1.4 POM

陶瓷晶须填充POM复合材料 开滦煤化工研发中心^[49]以陶瓷晶须为填料制备POM填充复合材料。当陶瓷晶须质量分数为15%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、弯曲弹性模量和热变形温度比纯POM分别提高9.5%,11.1%,21.5%,44%和29%,而MFR仅下降5.8%。

红磷膨胀阻燃体系阻燃POM 辽宁大学^[50]用膨胀阻燃体系阻燃改性POM。POM/红磷/聚酯型聚氨酯/MCA=65/20/10/5时,综合效果最佳,可达到离火自熄,点燃过程中形成的炭层明显,加工性能最好,增容剂KT-3对体系的增容效果最明显,力学性能最佳。

耐候型POM复合物 北京化工大学^[51]将二甲基硅氧烷、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、紫外线屏蔽剂、甲醛吸收剂与POM共混制备了耐候型POM。耐候助剂提高了POM的力学性能保持率。

POM/CF复合材料 开滦煤化工研发中心^[52]制备了POM/CF复合材料。结果表明,当CF质量分数为25%时,复合材料的弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度、断裂伸长率分别为19.8 GPa,187 MPa,153 MPa,16.2 kJ/m²,0.52%,综合力学性能最佳。

晶须复合增强POM 神华宁夏煤业集团煤化工公司^[53]采用美利肯HPR803i晶须对POM进行复合增强。随着晶须添加量的增加,POM复合材料的刚性和强度也逐步增大,但韧性下降;当晶须质量分数为8%时,弯曲弹性模量增加61%,当质量分数为10%时,弯曲弹性模量增加85%。

POM的耐磨改性 北京化工大学^[54]用聚四氟乙烯(PTFE)、石墨、MoS₂3种耐磨改性剂制备POM耐磨材料。3种耐磨改性剂改性POM耐磨材料的摩擦磨损性能均有不同程度的改善,PTFE改善效果最大,当PTFE质量分数为8%

时,材料摩擦系数为0.21,较纯POM降低38%,磨损体积为 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$,较纯POM降低一个数量级。

玻璃微珠填充改性POM复合材料 开滦煤化工研发中心等^[55]利用经硅烷偶联剂表面处理的玻璃微珠,通过直接和间接共混挤出方法制备玻璃微珠填充改性POM复合材料。间接法制备POM复合材料,当玻璃微珠质量分数为2%时,POM复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 8.94 kJ/m^2 ,当其质量分数为5%时,POM复合材料的弯曲强度达到最大值为124 MPa,较直接法制的POM复合材料分别提高了28.1%和27.8%。

POM/ACR共混物 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司研发中心^[56]制备POM/丙烯酸酯弹性体(ACR)共混物。当ACR质量分数为16%时,缺口冲击强度为 15 kJ/m^2 ,断裂伸长率为80.5%分别比纯POM提高158%,90%。

LGF增强POM复合材料 上汽通用五菱汽车股份有限公司^[57]制备了LGF增强POM复合材料。随着LGF含量的增加,LGF增强POM复合材料的力学和动态力学性能逐渐增加;LGF在基体树脂中具有良好的分散性。

POM/PUR-T共混合金 天津科技大学等^[58]采用熔融共混法制备了POM/热塑性聚氨酯(PUR-T)共混合金。PUR-T与POM具有良好的粘结效果;PUR-T对POM的增韧效果明显;PUR-T能显著提高POM的断裂韧性。

1.5 饱和聚酯

高抗冲PET/PC合金 上海锦湖日丽塑料有限公司^[59]以POE或GMA接枝POE(POE-g-GMA)为改性剂,制备PET/PC共混物。POE-g-GMA质量份为15份时,共混物的缺口冲击强度为 27.8 kJ/m^2 ,是纯PET的6倍,断裂伸长率达到373%。

PETG/PC/PUR-T合金共混改性 北京化工大学^[60]将PUR-T,PC和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)熔融共混制得PETG/PC/PUR-T三元共混物。对于同样硬度的PUR-T,聚酯型PUR-T对改善合金的拉伸强度和冲击强度均优于聚醚型PUR-T与PETG/PC共混。

PBT/SEBS共混合金 华南理工大学^[61]以乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(PTW)为增容剂,制备了系列聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/SEBS共混合金。结果表明,合金的熔体黏度及冲击强度随着SEBS含量的增加而增大;SEBS限制了PBT的结晶作用。

PBT/PE-LLD共混体系 西华大学^[62]采用反应性熔融共混制备了PBT/线型低密度聚乙烯(PE-LLD)共混物,在共混物中加入环氧化三元乙丙橡胶(eEPDM)为增容剂。与PBT/PE-LLD/EPDM共混体系相比,PBT/PE-LLD/eEPDM共混物的相区尺寸更小,分布更窄,而且加入

eEPDM在改善冲击强度方面比添加EPDM更有效。

PET/PEN 华东理工大学^[63]将乙烯-甲基丙烯酸离子键聚合物Surlyn加入PET/聚萘二甲酸乙二酯(PEN)共混物中。Surlyn用量为2份时,PET/PEN共混材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度达到最高。

阻燃聚酯/纳米SiO₂复合材料 兰州理工大学^[64]采用直接酯化法,用反应型含磷单体合成阻燃聚酯,在酯化产物中加入改性纳米SiO₂制备阻燃聚酯/纳米SiO₂复合材料。随着磷含量的增加,LOI逐渐上升,当纳米SiO₂质量分数为1.8%时达到最大。

可降解型PBS/PLA原位成纤增强复合材料 四川大学^[65]采用“熔融挤出-冷拉伸-微注成型”方法成功制备了可降解型PBS/PLA的原位成纤增强复合材料。拉伸强度与拉伸弹性模量分别比纯PBS提高了55%和140%,优于文献报道的几种天然纤维对PBS的增强效果。

扩链改性聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯) 中国科学院长春应用化学研究所^[66]以多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)为扩链剂,扩链改性聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-co-4HB)]。PAPI的质量份为2.0份时,体系综合性能最佳,其起始分解温度和最大分解温度分别比纯P(3HB-co-4HB)提高了16.7℃和11.4℃,其拉伸强度和断裂伸长率分别比纯P(3HB-co-4HB)提高了21%和218%。

可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)法合成聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 广西大学^[67]以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为单体,二硫代苯甲酸异丙苯酯为链转移剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲苯为溶剂,通过RAFT法合成聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。聚合温度升高及聚合时间延长时,单体转化率和聚合物相对分子质量均增加。

PBS/PLA交替多层复合材料 四川大学^[68]以PBS和PLA为原料,通过微纳多层共挤出技术制备了不同层数的PBS/PLA交替多层复合材料。随着层数的增加,交替多层复合材料界面作用增强,在超过16层后材料的断裂伸长率高于普通共混材料,屈服强度整体明显高于普通共混材料。

酰亚胺二元酸改性PBS 四川大学等^[69]先以均苯四甲酸酐和氨基乙酸为原料合成了一种新的酰亚胺二元酸(IDA),再用丁二酸、丁二醇与IDA采用熔融缩聚法合成一系列含酰亚胺结构的聚合物。随着IDA的加入,聚合物的熔点降低,结晶度下降,断裂伸长率增加,酶降解性明显提高。

PET/SiO₂-g-PBA复合材料 合肥工业大学^[70]用原子转移自由基聚合合法合成聚丙烯酸丁酯(PBA)接枝纳米SiO₂(SiO₂-g-PBA)。当SiO₂-g-PBA质量分数为2%时,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、拉伸断裂能、维卡软化温度较纯PET分别提高11.3%,23.1%,94.01%,3.6℃。

小分子环氧化合物增黏 PET 合肥工业大学^[71]采用1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDE),1,6-己二醇二缩水甘油醚(HDE),乙二醇二缩水甘油醚(GDE),二恶唑啉(PBO)等对PET树脂进行反应挤出改性。HDE扩链效果最佳,添加质量分数0.5%的HDE样品的特性黏度从0.588 dL/g增加到0.72 dL/g,拉伸和弯曲强度增加明显。

双层包覆改性CaCO₃高填充PBAT 中国科学院理化技术研究所等^[72]以聚对苯二甲酸己二酸丁二酯(PBAT)树脂为基材,以50%表面改性的CaCO₃为填充物制备出高填充复合材料。采用0.5% KH560和0.5%钛酸酯102双层包覆法表面改性CaCO₃,制备的复合材料拉伸强度达到20.28 MPa,相对于未改性的复合材料拉伸强度提高了39%,相对于单层KH560和钛酸酯102表面改性技术制备成的复合材料拉伸强度分别提高了16.8%和26.6%。

PBS/硅酸钙发泡材料 北京工商大学等^[73]利用乙烯基硅烷偶联剂对硅酸钙表面进行改性。将其与PBS熔融共混制备复合材料,利用超临界CO₂作为物理发泡剂对该复合材料进行釜压发泡。与未改性硅酸钙填充的PBS相比,改性硅酸钙填充PBS的结晶温度和储能模量显著提高。

PBS/丙三醇增塑淀粉复合材料 清华大学^[74]用丙三醇增塑玉米淀粉制备热塑性淀粉,采用熔融共混法制备了PBS/丙三醇增塑玉米淀粉(GTPS)复合材料。加入淀粉,PBS的拉伸强度、断裂伸长率降低,冲击强度上升。

高灼热丝PET/PA6合金材料 威海联桥新材料科技股份有限公司^[75]研究有机磷酸酯(OPs)、十溴二苯乙烷(DBDPE)和氢氧化物3种阻燃体系对PET/PA6合金材料的影响。DBDPE和OPs阻燃剂复配使用时,能够达到灼热丝小于2 s的要求,提高了合金材料的灼热丝效果;GMA类增韧剂含量在7%时,材料的力学性能均衡,符合使用要求。

磷酸化合物改性PBT/PC共混物 长春工业大学^[76]将聚磷酸铵(APP)、焦磷酸钠(SPP)及磷酸三苯酯(TPP)作为酯交换反应抑制剂,分别与PBT/PC进行熔融共混。纯PBT/PC的冲击强度为24 J/m,加入TPP后的共混体系缺口冲击强度达到130 J/m左右。

连续式蒸汽爆破处理棉秆皮纤维增强PBS复合材料 韶关学院等^[77]采用连续式蒸汽爆破装置对不同含水量的棉秆皮纤维进行预处理,并将其用于增强PBS,制备了复合材料。当爆破前纤维含水量为40%、爆破后纤维填充量为40%时,PBS/棉秆皮纤维复合材料拉伸性能最佳。

PBAT增韧改性交联PBS 天津科技大学^[78]采用PBAT对交联PBS进行熔融共混改性。结果表明,在PBAT质量分数为30%时断裂伸长率达到300%,约为纯PBS的30倍,材料的韧性明显提高。

1.6 PPE

核壳改性剂增韧PPE/聚苯乙烯共混物 中国科学院院长春应用化学研究所^[79]采用乳液聚合方法合成了核壳[聚丁二烯(PB)/聚苯乙烯(PS)]比为50/50,粒径分别为120 nm和350 nm的PB-g-PS接枝共聚物,而后将PB-g-PS弹性体与高抗冲PS(PS-HI)同时作为改性剂增韧PPE/PS共混物。结果表明,随着基体中PPE含量的增加,共混物的冲击强度和拉伸屈服强度显著提高。

无卤阻燃PPE/PS材料 中山赛特工程塑料有限公司^[80]以磷酸三苯酯(TPP)与MCA为复配阻燃剂,制备了无卤阻燃PPE/PS材料,通过增加PPE和通用PS的含量以及加入DENGKA树脂(IP树脂),改善该无卤阻燃体系的热变形性能。加入质量分数为10%的IP树脂,很好地提高无卤阻燃PPE/PS体系的热变形温度,改善复合体系熔体流动性。

SEBS和SEBS-g-MAH改性PPE/PP合金 浙江工业大学^[81]采用SEBS和SEBS-g-MAH增容改性PPE/PP合金。PPE/PP/SEBS-g-MAH合金的综合力学性能较PPE/PP/SEBS合金高;当PPE,PP,SEBS(SEBS-g-MAH)质量比为48:28:24时,PPE/PP/SEBS(SEBS-g-MAH)合金综合力学性能最佳;SEBS-g-MAH和SEBS可降低PPE/PP合金的黏度,提高其加工性能。

GF增强PPE/PP复合材料 上海日之升新技术发展有限公司^[82]研究了增容剂SEBS-g-MAH,PP-g-MAH,SEBS以及三者的复配对GF增强PPE/PP共混物的影响。PP-g-MAH与SEBS复配使用可以有效地改善PPE/PP/GF复合体系的相容性,提高了复合材料的力学性能和加工性能,当其质量分数为8%时,复合材料的综合性能最为优异。

PPE/PA合金 上海电力学院等^[83]研究了PPE-g-MAH对PPE/PA66合金的增容作用以及SEBS对合金的增韧作用。结果表明,加入PPE-g-MAH和SEBS后,PPE/PA66合金的韧性明显提高。

2 特种工程塑料

2.1 PPS

高强耐磨PPS/PTW/GF复合材料 株洲时代新材料科技股份有限公司^[84]在PPS中加入活化处理过的PTW和GF,熔融共混挤出制得PPS/PTW/GF复合材料。当PPS/PTW/GF质量比为48/12/40时,复合材料的冲击强度为10.1 kJ/m²、拉伸强度为157 MPa、弯曲强度为208 MPa、摩擦系数为0.14、磨耗量为28 mg。

抗热氧化PPS复合材料 太原理工大学^[85]向PPS添加耐高温抗氧化剂KYN-818,制备抗热氧化PPS复合材料。当KYN-818质量分数为0.3%时,PPS复合材料的氧化诱导温度较纯PPS提高10℃;KYN-818起到增塑剂和异相成

核剂的作用,使 PPS 复合材料的 T_g 降低 5℃ 左右,降温结晶温度向高温方向移动;PPS 复合材料的拉伸断裂强度不变。

St-AN-GMA 增容 PPS/PA66 共混物 常州大学^[86] 采用苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯(St-AN-GMA)作为 PPS/PA66 共混物的增容剂,当 St-AN-GMA 质量分数为 4% 时,共混物的综合力学性能较好。

GF 增强 PPS/ Al_2O_3 导热复合材料 华南理工大学^[87] 采用 GF 增强 PPS/微米级 Al_2O_3 导热体系,发现当 Al_2O_3 的用量为 40%~50% 时,PPS/GF/ Al_2O_3 复合材料中 Al_2O_3 粒子间距适中,GF 在 Al_2O_3 粒子之间导热桥接作用明显。

2.2 聚砜类

含苯环侧基聚芳硫醚砜-聚砜嵌段共聚物 四川大学^[88] 通过两步法合成一种含有苯环侧基的聚芳硫醚砜-聚砜嵌段共聚物(PASS-b-PSF)。结果表明,共聚物的 T_g 均高于 212℃,初始降解温度 $T_{d,5\%}$ 高于 430℃,拉伸强度均在 50 MPa 以上,具有优良的热性能及力学性能。

合成杂萘联苯结构可交联聚芳醚腈 徐州工程学院^[89] 以 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ),4-(3-烯丙基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(allyl-DHPZ)和 2,6-二氟苯腈(DFBN)为单体,采用芳香亲核取代法,通过改变单体的物质的量配比,合成了系列可溶解可交联的聚芳醚腈。聚芳醚腈在室温时可溶于氯仿、二甲基乙酰胺等极性有机溶剂,交联后的聚合物不溶于任何有机溶剂(凝胶含量最高达到 98.6%),有良好热稳定性能(1% 热失重为 450℃)。

聚砜中空纤维膜 贵州大学^[90] 以低分子量 PEG 为添加剂,二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂,采用纺丝及浸没沉淀相转化法制备了聚砜中空纤维膜。当 PEG 与 DMAc 的质量比为 35/45,空气间隙为 5 cm 时,膜的综合性能最好,其纯水通量为 129.0 L/(m²·h),牛血清白蛋白截留率为 96.8%,孔隙率为 75.5%,拉伸强度为 5.01 MPa。

侧链末端为磺酸根基团的磺化改性聚砜 中北大学^[91] 采用两步一锅法,在聚砜(PSF)主链上键联了末端基为磺酸根基团的侧链,获得了疏水主链与磺酸根基团“微相分离”结构的磺化改性 PSF。以氯乙基异氰酸酯(CEIC)为亲电试剂,使 PSF 主链上的苯环发生付-克烷基化反应,制得侧链含有活性基团-NCO 的中间产物聚合物 PSFeic;通过-NCO 与对羟基苯磺酸钠(HBSAS)生成氨基甲酸酯的较快速的反应,获得侧链末端为磺酸根基团的磺化改性聚砜 PSF-sas。以 PSF-sas 为膜材制备了 PSF 阳离子交换膜,其具有高的离子交换容量,适当的吸水率与高的质子传导率。

2.3 氟塑料

PVDF/CB 层状复合材料 四川大学^[92] 以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体、导电炭黑(CB)为填料,制备了 PVDF/

CB 复合材料。将质量分数为 15% 的 CB 填充的 PVDF 与纯 PVDF 按不同层厚比叠合成 2 层样品后进行电磁屏蔽效能(SE)测试,随着 PVDF/CB 层厚增加,PVDF 层厚降低,层状体系的 SE 逐渐提高。与具有相同层厚、相同 CB 含量的 PVDF/CB 复合体系相比,层状体系的 SE 明显高于前者。

高回弹低磨损食品级 PTFE 密封材料 华南理工大学等^[93] 以硫酸钡为基本填料制备食品级聚四氟乙烯(PTFE)密封材料。结果表明,将质量分数为 2% 的钛铬黄与 20% 的硫酸钡协同改性的 PTFE 密封材料制成食品用密封产品,经实际生产验证,其使用寿命可达 10 000 h。

PVDF/ $BaTiO_3$ 高介电复合材料 贵州大学等^[94] 制备新型 PVDF/ $BaTiO_3$ 复合材料。改性前,复合材料的介电常数(高频下)较纯 PVDF 提高 83.05%,介电损耗降低,改性后,介电常数随 $BaTiO_3$ 含量增大逐渐升高,最大值为 66.12。

表面处理 Al_2O_3 纤维增强 PTFE 南京农业大学^[95] 采用钛酸酯偶联剂对 Al_2O_3 纤维进行表面处理。结果表明,经偶联剂处理后的 Al_2O_3 纤维增强 PTFE 复合材料的拉伸强度、冲击强度、减摩耐磨性能有所提高。PTFE 与偶联剂处理后的 Al_2O_3 纤维界面粘结性能较好。

再铸全氟磺酸-PTFE 共聚物/磺化氧化锆复合膜 昆明理工大学等^[96] 利用溶液再铸法制备了全氟磺酸-PTFE 共聚物/磺化氧化锆(SZ)复合膜。将复合膜用于直接甲醇燃料电池(DMFC)的电解质膜时,使用了 3% 和 6%SZ 的复合膜的 DMFC 在 45℃ 和 5 mol/L 甲醇进料时的峰值输出功率密度分别为 46.27,59.47 mW/cm²,明显高于同样条件下全氟磺酸-PTFE 共聚物膜的 38.2 mW/cm²。

TiO_2 溶胶改性 PVDF 超滤膜 华南理工大学等^[97] 利用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶并添加到铸膜液中,应用非溶剂致相法制备 PVDF 成品膜。溶胶态 TiO_2 在铸膜液中分散良好,制得成品膜具有优良的综合性能,溶胶态 TiO_2 的加入使得膜的接触角明显降低,孔隙率和平均孔径增大。

SEBS 增韧 PVDF 青岛科技大学^[98] 采用不同结构热塑性弹性体 SEBS 作为增韧剂添加到 PVDF 中以提高韧性。结果表明,线型结构的 SEBS 有利于提高 PVDF 的拉伸韧性,相容剂 SEBS-g-MAH 有助于进一步提高拉伸韧性,其用量在 1% 时共混体系的断裂伸长率达到最大值。

2.4 PEEK

PEEK 表面壳聚糖的固定 北京工商大学^[99] 通过紫外光接枝和湿化学法连用在 PEEK 表面固定上具有抑菌杀菌作用的壳聚糖。改性后材料表面亲水性提高;随着壳聚糖浓度的提高,材料表面的壳聚糖接枝率增加。

2.5 PI

含羟基 PI 薄膜 四川大学^[100] 以 2,2'-双[4-(3,4-二

羧基苯氧基)苯基]丙二酐(BPADA)、羟基二胺、含氰基二胺(CNDA)为原料,在160℃且不添加化学脱水剂的情况下,制备了含羟基PI(CN-OH-PI)薄膜。与以BPADA和CNDA为原料制备的含氰基PI(CN-PI)对比,在300℃条件下热处理12 h后,CN-OH-PI的 T_g 比CN-PI提高约20℃。

PI/PTFE复合材料 承德石油高等专科学校^[101]以PTFE为填料,PI为基体,制备了PI/PTFE自润滑复合材料。当PTFE质量分数为30%时,PI/PTFE复合材料磨损率最低。与纯PI相比,PI/PTFE复合材料耐磨性提高3个数量级。

PI/PANI/CB抗静电复合薄膜 南京工业大学^[102]以导电CB和PANI为导电改性剂,采用原位复合法制备抗静电PI复合薄膜。混合填料填充的薄膜粒子间的分散性优于单独加入CB或PANI体系;当PANI和CB比为1:2时薄膜表面电阻达到抗静电的要求且热稳定性最好。

3 其它

溶液法液晶离聚物的制备 大连工业大学^[103]以对苯二酚、复合二元酰氯、4-羟基萘偶氮对苯磺酸钠为反应基元,采用溶液缩聚法合成液晶离聚物(LCI)。LCI的熔点为197℃,相对分子质量为5607,具有热致液晶性,液晶织构为向列型,其清亮点高于分解温度,具有较宽的液晶态温度范围;LCI具有良好的热稳定性,初始分解温度可达296℃,热失重速率仅为0.71%/℃。

TLCP/T-ZnOw抗静电复合材料 华东理工大学^[104]以热致液晶高分子(TLCP)为基体,四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)为导电填料制备抗静电性T-ZnOw/TLCP复合材料。结果表明,T-ZnOw经偶联剂改性后,随其用量的增加,复合材料表面电阻率显著下降,热变形温度、拉伸强度、冲击强度均呈现先增大后减小趋势。

合成一种氟化含吡啶和氧化三苯膦结构聚芳酰胺 江西师范大学^[105]以4-三氟甲基苯甲醛和4-硝基苯乙酮为主要原料,经两步反应合成了一种含吡啶结构和三氟甲基侧基的芳香二胺,并将其与二(4-氯甲酰苯基)苯基氧化膦进行低温溶液缩聚制备了一种氟化含吡啶和氧化三苯膦结构的聚芳酰胺。该聚芳酰胺具有非晶态结构及良好的透光率,其 T_g 为291℃,在氮气气氛中 $T_{d,10\%}$ 为540℃,800℃时的残炭率为64%。该聚合物的体积电阻率、表面电阻率和介电常数分别为 $8.62 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $9.85 \times 10^{14} \Omega$ 和3.48(100 Hz)。

参考文献

- [1] 陈辉林,等.塑料科技,2014(10):51-54.
Chen Huilin, et al. Plastics Science and Technology, 2014(10):51-54.
- [2] 秦旺平,等.塑料工业,2014,42(4):106-110.
Qin Wangping, et al. China Plastics Industry, 2014,42(4):106-110.
- [3] 王亮,等.塑料工业,2014,42(5):83-85.
Wang Liang, et al. China Plastics Industry, 2014,42(5):83-85.
- [4] 刘辉辉,等.塑料工业,2014,42(7):47-49.
Liu Huihui, et al. China Plastics Industry, 2014,42(7):47-49.
- [5] 王庆,等.塑料工业,2014,42(8):135-137.
Wang Qing, et al. China Plastics Industry, 2014,42(8):135-137.
- [6] 张道海,等.现代塑料加工应用,2014(2):21-23.
Zhang Daohai, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(2):21-23.
- [7] 张景中,等.塑料科技,2014(4):48-51.
Zhang Jingzhong, et al. Plastics Science and Technology, 2014(4):48-51.
- [8] 陈根根,等.工程塑料应用,2014,42(10):12-15.
Chen Gengen, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):12-15.
- [9] 宋克东,等.工程塑料应用,2014,42(10):33-36.
Song Kedong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):33-36.
- [10] 宗胜男,工程塑料应用,2014,42(12):29-33.
Zong Shengnan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12):29-33.
- [11] 陈光伟,等.塑料工业,2014,42(4):20-22.
Chen Guangwei, et al. China Plastics Industry, 2014,42(4):20-22.
- [12] 张景中,等.塑料科技,2014(10):41-45.
Zhang Jingzhong, et al. Plastics Science and Technology, 2014(10):41-45.
- [13] 王雄刚,等.中国塑料,2014(5):54-58.
Wang Xionggang, et al. China Plastics, 2014(5):54-58.
- [14] 张孟欢,等.塑料工业,2014,42(6):33-36.
Zhang Menghuan, et al. China Plastics Industry, 2014,42(6):33-36.
- [15] 刘奇祥,等.塑料工业,2014,42(8):131-134.
Liu Qixiang, et al. China Plastics Industry, 2014,42(8):131-134.
- [16] 宗胜男,等.工程塑料应用,2014,42(7):30-33.
Zong Shengnan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):30-33.
- [17] 刘典新,等.工程塑料应用,2014,42(9):5-9.
Liu Dianxin, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):5-9.
- [18] 袁志刚,等.高分子材料科学与工程,2014,30(5):108-112.
Yuan Zhigang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014,30(5):108-112.
- [19] 王渊,等.工程塑料应用,2014,42(1):7-11.
Wang Yuan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):7-11.
- [20] 辛金菲,等.工程塑料应用,2014,42(2):30-33.
Xin Jinfei, et al. Engineering Plastics Application, 2014,42(2):30-33.
- [21] 何杰,等.工程塑料应用,2014,42(2):34-37.
He Jie, et al. Engineering Plastics Application, 2014,42(2):34-37.
- [22] 金雪峰,等.塑料工业,2014,42(2):111-113.
Jin Xuefeng, et al. China Plastics Industry, 2014,42(2):111-113.
- [23] 黄自华,等.工程塑料应用,2014,42(2):16-19.

- Huang Zihua, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):16-19.
- [24] 张学锋,等. 工程塑料应用, 2014, 42(5):34-37.
Zhang Xuefeng, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):34-37.
- [25] 弓亚琼,等. 工程塑料应用, 2014, 42(10):24-27.
Gong Yaqiong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):24-27.
- [26] 吴崇珍,等. 工程塑料应用, 2014, 42(8):35-38.
Wu Chongzhen, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):35-38.
- [27] 丁超,等. 塑料工业, 2014, 42(5):46-49.
Ding Chao, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):46-49.
- [28] 刘典新,等. 工程塑料应用, 2014, 42(4):1-4.
Liu Dianxin, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):1-4.
- [29] 郭敏,等. 合成树脂及塑料, 2014(1):1-4.
Guo Min, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(1):1-4.
- [30] 谭逸伦,等. 合成树脂及塑料, 2014(3):21-24.
Tan Yilun, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(3):21-24.
- [31] 廖逢辉,等. 现代塑料加工应用, 2014(3):24-27.
Liao Fenghui, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(3):24-27.
- [32] 居亚庆,等. 现代塑料加工应用, 2014(6):8-11.
Ju Yaqing, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(6):8-11.
- [33] 张雁楠,等. 塑料, 2014(1):67-70.
Zhang Yannan, et al. Plastics, 2014(1):67-70.
- [34] 陈文华,等. 塑料, 2014(2):44-46, 29.
Chen Wenhua, et al. Plastics, 2014(2):44-46, 29.
- [35] 方辉,等. 中国塑料, 2014, 28(8):27-30.
Fang Hui, et al. China Plastics, 2014, 28(8):27-30.
- [36] 曹凯凯,等. 塑料工业, 2014, 42(10):13-16, 35.
Cao Kaikai, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):13-16, 35.
- [37] 项尚林,等. 塑料工业, 2014, 42(10):109-112.
Xiang Shanglin, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):109-112.
- [38] 周健,等. 工程塑料应用, 2014, 42(9):25-29.
Zhou Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):25-29.
- [39] 黎敏,等. 工程塑料应用, 2014, 42(11):38-42.
Li Min, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):38-42.
- [40] 张廷健,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4):22-25.
Zhang Tingjian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(4):22-25.
- [41] 冯跃战,等. 合成树脂及塑料, 2014(5):75-78, 84.
Feng Yuezhan, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(5):75-78, 84.
- [42] 王勋林,等. 现代塑料加工应用, 2014(1):33-36.
Wang Xunlin, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(1):33-36.
- [43] 贾鹏飞,等. 现代塑料加工应用, 2014(3):16-19.
Jia Pengfei, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(3):16-19.
- [44] 王峰,等. 现代塑料加工应用, 2014(4):25-28.
Wang Feng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(4):25-28.
- [45] 杨帅龙,等. 塑料, 2014(3):25-27.
Yang Shuailong, et al. Plastics, 2014(3):25-27.
- [46] 苏海丽,等. 塑料, 2014(3):69-71.
Su Haili, et al. Plastics, 2014(3):69-71.
- [47] 安晶晶,等. 塑料, 2014(4):65-68.
An Jingjing, et al. Plastics, 2014(4):65-68.
- [48] 邵会菊,等. 塑料科技, 2014(1):56-59.
Shao Huiju, et al. Plastics Science and Technology, 2014(1):56-59.
- [49] 刘莉莉,等. 塑料科技, 2014(5):88-91.
Liu Lili, et al. Plastics Science and Technology, 2014(5):88-91.
- [50] 赵静,等. 中国塑料, 2014(2):50-54.
Zhao Jing, et al. China Plastics, 2014(2):50-54.
- [51] 陶兆增,等. 中国塑料, 2014(4):28-33.
Tao Zhaozeng, et al. China Plastics, 2014(4):28-33.
- [52] 马小丰,等. 工程塑料应用, 2014, 42(1):23-26.
Ma Xiaofeng, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):23-26.
- [53] 宋美丽,等. 塑料工业, 2014, 42(7):28-30.
Song Meili, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):28-30.
- [54] 傅全乐,等. 工程塑料应用, 2014, 42(7):34-37.
Fu Quanle, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):34-37.
- [55] 陈曦,等. 工程塑料应用, 2014, 42(11):28-32.
Chen Xi, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):28-32.
- [56] 李丽英,等. 塑料工业, 2014, 42(12):21-24.
Li Liying, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(12):21-24.
- [57] 危学兵,等. 塑料, 2014(2):23-25.
Wei Xuebing, et al. Plastics, 2014(2):23-25.
- [58] 刘娜,等. 塑料工业, 2014, 42(9):27-31.
Liu Na, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(9):27-31.
- [59] 宋治乾,等. 塑料工业, 2014, 42(5):29-54.
Song Zhiqian, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):29-54.
- [60] 苏昱,等. 塑料工业, 2014(1):23-26.
Su Yu, et al. China Plastics Industry, 2014(1):23-26.
- [61] 林向坤,等. 塑料工业, 2014, 42(7):97-101.
Lin Xiangkun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):97-101.
- [62] 卞军,等. 塑料工业, 2014, 42(8):31-36.
Bian Jun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(8):31-36.
- [63] 吴唯,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1):48-52.
Wu Wei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(1):48-52.
- [64] 杨保平,等. 工程塑料应用, 2014, 42(4):9-14.

- Yang Baoping, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):9-14.
- [65] 闫冬雪,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2):95-99.
Yan Dongxue, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2):95-99.
- [66] 郝艳平,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):39-42.
Hao Yanping, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3):39-42.
- [67] 李光华,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4):30-34.
Li Guanghua, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(4):30-34.
- [68] 王溢,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8):71-75.
Wang Yi, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(8):71-75.
- [69] 贺雯,等. 工程塑料应用, 2014, 42(5):1-6.
He Wen, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):1-6.
- [70] 唐龙祥,等. 合成树脂及塑料, 2014(3):17-20.
Tang Longxiang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(3):17-20.
- [71] 朱花竹,等. 现代塑料加工应用, 2014(4):35-37.
Zhu Huazhu, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(4):35-37.
- [72] 杨冰,等. 塑料, 2014(1):4-7, 40.
Yang Bing, et al. Plastics, 2014(1):4-7, 40.
- [73] 周洪福,等. 塑料, 2014(2):51-55.
Zhou Hongfu, et al. Plastics, 2014(2):51-55.
- [74] 刘丹,等. 塑料, 2014(4):25-28.
Liu Dan, et al. Plastics, 2014(4):25-28.
- [75] 兰浩,等. 中国塑料, 2014, 28(10):52-55.
Lan Hao, et al. China Plastics, 2014, 28(10):52-55.
- [76] 贺金新,等. 塑料工业, 2014, 42(10):32-35.
He Jinxin, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):32-35.
- [77] 胡松喜,等. 塑料工业, 2014, 42(10):75-80.
Hu Songxi, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):75-80.
- [78] 刘亚丽,等. 塑料工业, 2014, 42(11):30-33, 59.
Liu Yali, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(11):30-33, 59.
- [79] 宋立新,等. 塑料工业, 2014, 42(6):25-28.
Song Lixin, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(6):25-28.
- [80] 胡世军,等. 塑料工业, 2014, 42(7):90-92.
Hu Shijun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):90-92.
- [81] 廖文强,等. 现代塑料加工应用, 2014(6):42-45.
Liao Wenqiang, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(6):42-45.
- [82] 王尹杰,等. 塑料工业, 2014, 42(10):25-28.
Wang Yinjie, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):25-28.
- [83] 付杰辉,等. 塑料工业, 2014, 42(10):36-39.
Fu Jiehui, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):36-39.
- [84] 张志军,等. 塑料工业, 2014, 42(7):20-22.
Zhang Zhijun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):20-22.
- [85] 张勇,等. 工程塑料应用, 2014, 42(6):22-25.
Zhang Yong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):22-25.
- [86] 成骏峰,等. 塑料, 2014(3):41-43.
Cheng Junfeng, et al. Plastics, 2014(3):41-43.
- [87] 赵建青,等. 塑料工业, 2014, 42(10):81-84, 99.
Zhao Jianqing, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(10):81-84, 99.
- [88] 李东升,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):153-157.
Li Dongsheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3):153-157.
- [89] 董黎明,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(6):1-4.
Dong Liming, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(6):1-4.
- [90] 肖登荣,等. 工程塑料应用, 2014, 42(7):16-20.
Xiao Dengrong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):16-20.
- [91] 乔宗文,等. 功能高分子学报, 2014(4):399-407.
Qiao Zongwen, et al. Journal of Functional Polymers, 2014(4):399-407.
- [92] 赵文鹏,等. 塑料工业, 2014, 42(7):93-96.
Zhao Wenpeng, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):93-96.
- [93] 叶素娟,等. 工程塑料应用, 2014, 42(2):20-24.
Ye Sujuan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):20-24.
- [94] 朱永军,等. 现代塑料加工应用, 2014(3):20-23.
Zhu Yongjun, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(3):20-23.
- [95] 顾红艳,等. 塑料, 2014(1):8-10.
Gu Hongyan, et al. Plastics, 2014(1):8-10.
- [96] 侯宏英,等. 中国塑料, 2014, 28(6):69-72.
Hou Hongying, et al. China Plastics, 2014, 28(6):69-72.
- [97] 余常友,等. 塑料工业, 2014, 42(12):83-86.
Yu Changyou, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(12):83-86.
- [98] 马长花,等. 塑料工业, 2014, 42(11):34-38, 62.
Ma Changhua, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(11):34-38, 62.
- [99] 刘焕萍,等. 中国塑料, 2014, 28(6):52-56.
Liu Huanping, et al. China Plastics, 2014, 28(6):52-56.
- [100] 张俊伟,等. 合成树脂及塑料, 2014(3):30-33, 41.
Zhang Junwei, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(3):30-33, 41.
- [101] 贾志宁,等. 塑料, 2014(5):54-57.
Jia Zhining, et al. Plastics, 2014(5):54-57.
- [102] 文晓梅,等. 中国塑料, 2014, 28(8):42-46.
Wen Xiaomei, et al. China Plastics, 2014, 28(8):42-46.
- [103] 夏英,等. 合成树脂及塑料, 2014(2):25-28.
Xia Ying, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(2):25-28.
- [104] 张帝漆,等. 塑料工业, 2014, 42(9):80-83.
Zhang Diqi, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(9):80-83.
- [105] 李琳,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4):35-39.
Li Chong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(4):35-39.