

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.022

2012 年我国热塑性工程塑料研究进展

王金立,代芳,吕召胜,赵志鸿

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要:根据2012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、聚醚酮类、氟塑料等特种工程塑料的改性研究进展,展望了今后热塑性工程塑料研究的发展趋势。

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(2013)03-0098-08

Advances in Engineering Thermoplastics of China in 2012

Wang Jinli, Dai Fang, Lü Zhaosheng, Zhao Zhihong

(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 2012. 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, PEK sorts, fluoroplastic and so on were introduced emphatically. Then developing trend of the engineering thermoplastics was prospected.

Keywords: engineering plastics, thermoplastic, modifying, blend, advance

1 通用工程塑料

1.1 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)

动态硫化改性 ABS 天津科技大学^[1]研究了动态硫化对ABS力学性能及流变性能的影响。结果表明,动态硫化改性的ABS熔体为假塑性流体,熔体表现黏度随硫化剂用量的增加而增大;在一定范围内随着硫化剂用量的增加,动态硫化改性ABS的拉伸强度、缺口冲击强度逐渐提高。

阻燃 ABS 四川大学^[2]用对苯二甲酰氯和1,3-丙二胺通过界面缩聚合成了一种新型聚酰胺成炭剂(PPTA),发现PPTA可显著提高ABS/聚磷酸铵(APP)共混物在高温下的残炭量和阻燃性能。当PPTA的质量分数为7.5%,APP的质量分数为22.5%时,复合材料的极限氧指数(LOI)达到最大值32.4%,且其垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级。

ABS/芳纶复合材料 大连工业大学^[3]采用水解反应对芳纶1414进行了水解处理,制备了ABS/芳纶1414复合材料。水解处理提高了芳纶1414与ABS树脂的相容性,改善了ABS/芳纶1414复合材料的力学性能。当芳纶1414水解处理时间为18 h时,ABS/芳纶1414复合材料的拉伸强度和断裂伸长率比未水解处理的分别提高了9.2%和57%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到76.24 MPa和3.40 GPa。

阻燃 ABS/PTFE 株洲时代新材料科技股份有限公司

^[4]考察了聚四氟乙烯(PTFE)对阻燃ABS性能的影响。结果表明,在溴代三嗪与三氧化二锑阻燃体系下,PTFE的加入可以明显减少材料的燃烧时间,提高材料的阻燃性能。

苯并噁嗪与微胶囊红磷及丁腈橡胶阻燃 ABS 华南理工大学^[5]采用苯并噁嗪(BOZ)与微胶囊化红磷(MRP)复配制备了无卤阻燃ABS。当BOZ/MRP质量比为3:2且两者总质量分数为20%时,可制得LOI达24.4%,垂直燃烧等级达UL 94 V-0级的无卤阻燃ABS;丁腈橡胶质量分数为8%时,阻燃体系垂直燃烧等级达UL 94 V-0级,拉伸强度为30.8 MPa,缺口冲击强度达11.4 kJ/m²。

ABS/PET共混物 泉州师范学院^[6]采用醇化聚对苯二甲酸乙二酯和乙烯-正丁基丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)进行改性,再与ABS共混,发现采用改性PET可使ABS/PET共混物的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别提高10.8%、13.3%和150%。

ABS/碳纳米管抗静电复合材料 北京工商大学^[7]通过微乳液聚合合法将聚苯胺(PANI)接枝到酸化碳纳米管表面,再将原始碳纳米管、酸化碳纳米管、PANI接枝碳纳米管及纯PANI分别添加到ABS中,发现PANI接枝碳纳米管在ABS

联系人:代芳

收稿日期:2013-02-10

基体中的分散性优于原始碳纳米管;相同添加量下,与其它填料相比,PANI接枝碳纳米管填充的ABS抗静电效果最佳。

ABS微孔发泡材料 常州大学等^[8]利用化学交联模压法制备了ABS微孔发泡材料。当偶氮二甲酰胺用量为2份、过氧化二异丙苯用量为0.15份、ZnO用量为0.2份时,制得的ABS微孔发泡材料的泡孔密度为 1.31×10^8 cells/cm³,平均泡孔尺寸为24 μm,比强度达到44.7 N/tex,综合性能最佳,可以满足微孔发泡材料的要求。

ABS/阻燃剂APP复合材料 长春工业大学^[9]研究了APP/季戊四醇(PER)质量比及其复配物添加量对ABS的阻燃性能及力学性能的影响。结果表明,APP与PER质量比为3:1时,协同阻燃效果较好,其复配物添加量为30份以上时,阻燃ABS可达到UL 94 V-0级,阻燃剂的加入对其力学性能影响并不明显,聚硅氧烷和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)加入后,材料的冲击强度有一定程度的提高。

ABS/PVC/PE-C合金 沈阳化工大学^[10]以氯化聚乙烯(PE-C)为增韧剂,用双螺杆挤出机共混制备ABS/聚氯乙烯(PVC)合金。当ABS/PVC/PE-C质量比为40/60/15时,合金的拉伸强度为39.8 MPa,弯曲强度为60.8 MPa,缺口冲击强度为18.3 kJ/m²,LOI为29.7%。

1.2 聚酰胺(PA)

PA6/PE-LLD共混物 四川大学^[11]以乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E-MA-GMA)为增容剂,用熔融法在双螺杆挤出机上制备了PA6/线型低密度聚乙烯(PA6/PE-LLD)共混物,并加入降解聚乙烯(DPE)来改变PE-LLD的黏度,发现加入10份E-MA-GMA可以有效降低PA6/PE-LLD(80/20)共混物的分散相尺寸。当PE-LLD/DPE质量比为19/1时,共混物的复数黏度和储能模量达到最大值。

PA6/ABS/SAM共混物 长春工业大学^[12]分别制备了苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐无规共聚物(SAM)增容的PA6/ABS/SAM共混物和马来酸酐接枝ABS(ABS-g-MAH)增容增韧的PA6/ABS-g-MAH共混物,试验发现PA6/ABS-g-MAH共混物具有更好的性能。

PA6/PE-LLD/纳米级共聚物微球共混体系 北京化工大学^[13]用电荷转移络合物(CTC)自稳定沉淀聚合合成具有纳米尺寸马来酸酐-乙酸乙烯酯交联型共聚物微球,直径在150 nm左右。将这种新型微球填充到PA6/PE-LLD共混体系中,发现纳米级共聚物微球质量分数在1.75%左右时,各项性能得到较明显的提高,共混体系的拉伸强度与拉伸弹性模量降低10%左右,但冲击强度提高1.35倍,吸水率从纯PA6的4.9%下降到最小只有1.2%左右。

PA11/石墨烯氧化物纳米复合材料 常州大学^[14]采用原位聚合法制备了PA11/石墨烯氧化物(GO)纳米复合材料。与纯PA11相比较,复合材料具有较低的平衡熔点和表面折叠自由能。

PA11/POE共混物 中北大学^[15]研究了相容剂马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)对PA11力学性能及共混物形态的影响。结果表明,混合弹性体中POE-g-MAH与POE质量比为2:1时,共混物的缺口冲击强度达到81.2 kJ/m²;POE-g-MAH有效降低PA11的吸水性,显著改善PA11/POE共混物相容性和缺口冲击强度。

MCPA6/聚砜原位共混物 华侨大学^[16-17]采用阴离子聚合法制备了浇铸尼龙(MCPA)6/聚砜(PSU)原位共混物。当PSU质量分数为2%时,MCPA6的结晶度最小为30.99%,共混物的拉伸强度和拉伸弹性模量均达最大值,分别为84.78 MPa和830.50 MPa。MCPA6主要以粘着磨损为主,PSU能够起到很好的支撑作用,共混物的摩擦系数和磨损达到最小,为纯MCPA6的68.6%。

无卤阻燃PA10T 金发科技股份有限公司^[18]采用一种次磷酸金属盐阻燃剂(FR-Phosphite)对聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)进行阻燃改性,发现随着阻燃剂含量的增加,阻燃PA10T材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,另外,FR-Phosphite降低了PA10T的初始降解温度。

PA66/GF复合材料 金发科技股份有限公司^[19]对比了不同黏度PA66树脂、表面不同处理方式的玻璃纤维(GF)及特殊添加剂对30%GF增强PA66流动性及表面光泽度的影响。当GF质量分数为1%时,复合材料综合性能最好;加入有机成核剂有效提高复合材料的流动性及表面光泽度。

耐高温PA10T/PA11 中北大学^[20]以癸二胺、对苯二甲酸和氨基十一酸为单体,水为溶剂,通过高温熔融缩聚合成PA10T/PA11,发现该材料的耐高温性能优秀,PA10T质量分数为70%时,PA10T/PA11的起始分解温度为385.2℃,热分解温度为439.2℃,熔点为281.64℃。PA10T/PA11在保证耐高温性能的同时有效地降低了熔点。

PA6/EPDM-g-MAH共混物 四川大学^[21]制备了三种不同黏度的马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH),将其用于增韧PA6,发现EPDM-g-MAH改善了PA6与EPDM的相容性,将由黏度适中的EPDM得到的EPDM-g-MAH与PA6(质量比为85:15)共混,共混物的力学性能得到提高,特别是缺口冲击强度几乎为PA6的10倍。

PA6/mPE/mPE-g-MAH共混物 武汉工程大学^[22]采用水相悬浮法制备马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(mPE-g-MAH)、马来酸二丁酯接枝茂金属聚乙烯(mPE-g-DBM),并以其为PA6/茂金属聚乙烯(mPE)共混物的增容剂,分别制

备了 PA6 / mPE / mPE-g-MAH 及 PA6 / mPE / mPE-g-DBM 三元共混物。随着 mPE-g-MAH 和 mPE-g-DBM 用量的增加,三元共混物的韧性,特别是低温韧性提高。

PA66 / Talc / GF 复合材料 湘潭大学^[23]采用滑石粉(Talc) / GF 作为复合增强体系,通过双螺杆挤出机制备一系列增强 PA66 材料。当 PA66 / Talc / GF 质量比为 70 / 5 / 25 时, Talc 与 GF 复合增强 PA66 有明显协同效应,复合材料的拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度都明显提高。

GF 增强高流动性 PA6 株洲时代新材料科技股份有限公司^[24]以不同含量 GF 增强改性高流动性及线型 PA6,研究了其性能。结果表明, GF 增强高流动性 PA6 材料的熔体流动性明显高于 GF 增强线型 PA6 材料,尤其当 GF 质量分数为 50%~60% 时, GF 增强高流动性 PA6 材料仍然具有良好的表面性能,综合力学性能明显优于 GF 增强线型 PA6 材料。

EP 改性 MCPA / CF / MoS₂ 复合材料 山东医学高等专科学校^[25]用环氧树脂(EP)改性 MCPA,并以碳纤维(CF)粉为增强剂、二硫化钼(MoS₂)为润滑剂、炭黑为增容剂,制备了 MCPA 复合材料。当 MCPA 用量为 100 份、EP 为 1.5 份、CF 粉为 13 份、MoS₂ 为 6.5 份、炭黑为 3.5 份时, MCPA 复合材料具有较好的力学性能和摩擦性能。相对钢,该 MCPA 复合材料与铝合金摩擦时耐磨损性能较好。

含芳基高强度特种 PA 南京工程学院^[26]通过聚对苯二甲酸己二胺(尼龙 6T)盐与己内酰胺溶液共聚制备了含芳基高强度特种 PA,通过添加 GF 等方式对其进行增强改性。结果表明,含芳基高强度特种 PA 具有比 PA66 更高的力学强度、耐热性和更低的吸水率。

GF / SEBS-g-MAH 改性 PA66 北京化工大学^[27]采用 GF 及马来酸酐接枝苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)对 PA66 进行改性。GF 有效提高了 PA66 的力学性能; SEBS-g-MAH 的加入可改善 PA66 / GF 的界面状况,使 GF 和 PA66 紧密结合,增强了复合材料的韧性; GF 和 SEBS-g-MAH 的添加,大大降低了 PA66 的熔体流动速率(MFR)。

PA6 / MCA / GF / Fe₂O₃ 体系 金发科技股份有限公司^[28]研究了 Fe₂O₃ 对 PA6 / 三聚氰胺氰尿酸盐(MCA) / GF 体系阻燃性能的影响。分析表明, Fe₂O₃ 对 PA6 / MCA / GF 体系有促进分解的作用,热释放时间提前,热释放速率峰值明显降低且变化平稳, Fe₂O₃ 对该体系燃烧中形成的炭化层有加固作用,有效阻隔可燃气体释放及热量的传递。

PA6 / PE-LLD / EGMA 合金 沈阳化工大学^[29]以聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)为增容剂,利用反应增容技术制备 PA6 / 线性低密度聚乙烯(PE-LLD) / EGMA 合金,发现 EGMA 中的环氧基团和 PA6 端氨基发生了化学

反应,且 EGMA 的乙烯基长链与 PE-LLD 具有结构相似性,明显改善 PA6 和 PE-LLD 共混两相的界面相容性, PA6 / PE-LLD / EGMA 合金的力学性能得到显著提高。

PA12 导热导电复合材料 上海交通大学^[30]以导热碳材料(CC)为导热导电填料,采用熔融混合的方法制备了 PA12 导热导电复合材料。当 CC 的体积分数为 47.4% 时,复合材料的热导率达到 3.425 W / (m · K),电阻率达到 0.10 Ω · cm,热变形温度提高了 77.1 °C,同时,材料仍然保持与纯 PA12 相当的拉伸强度。

PA6 / PA6-66-1010 共混物 华侨大学^[31]采用原位共混和熔融共混分别制备了 PA6 / PA6-66-1010 共混物,发现原位共混物的分子链段的运动性和柔性好于熔融共混物,结晶温度、熔融温度、结晶度均低于熔融共混物,强度和韧性均优于熔融共混物。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC / 石墨烯微片复合材料 华侨大学^[32]以 3 种不同形态碳纳米材料(石墨烯微片、炭黑、石墨烯微片母料)为导电填料,通过熔融法制备相应的 PC 复合材料。石墨烯微片、炭黑和石墨烯微片母料填充 PC 制备复合材料的导电渗滤阈值分别为 9%、12% 和 3%。

核壳型 MBS 增韧 PC 广州市合诚化学有限公司^[33]利用双螺杆挤出机制备核壳结构的 MBS 与 PC 的熔融共混物。研究了 MBS 对 PC / MBS 合金常温力学性能和低温缺口冲击强度的影响。当 MBS 质量分数为 5% 时, PC / MBS 合金的常温综合力学性能最佳;核壳结构的 MBS 对于改善 PC 的低温韧性非常有效,特别是改善了 PC 在 -40 °C 时的低温冲击韧性。

改性硅基杂化介孔材料阻燃 PC / ABS 上海交通大学^[34]将自制的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)接枝硅基杂化介孔材料(DM)、三苯基磷酸酯(TPP)和 PC / ABS 共混制得阻燃 PC / ABS 复合材料。研究表明,当 DM 和 TPP 的质量分数为 2% 和 6% 时,复合材料的 LOI 为 28%,燃烧性能达到 UL 94 V-0 级。

PC / 晶须硅复合材料 华南理工大学^[35]利用熔融共混法制备了 PC / 晶须硅复合材料。当晶须硅质量分数为 5% 时,复合材料的综合性能最好,其拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度为 66.03 MPa, 7.62%, 7.32 kJ / m²。

磷酸酯与纳米蒙脱土协同阻燃 PC / ABS 合金 常州大学^[36]研究了多芳基磷酸酯 PX220 与纳米蒙脱土复配阻燃剂对 PC / ABS 合金的阻燃性能、热失重行为、力学性能及热变形温度的影响。当 PX220 添加量为 10 份,纳米蒙脱土添加量为 2 份时, PC / ABS 合金的 LOI 达到 29%,燃烧性能达到 UL94 V-0 级。

PBT树脂改性核壳粒子增韧PC 长春工业大学^[37]

合成了MBS-g-GMA核壳粒子用于PC的增韧,并在PC/MBS-g-GMA共混物中引入聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)以提高性能。PBT质量分数为20%时,冲击强度接近700 J/m;PBT提高了PC/MBS-g-GMA共混物的MFR,使加工性能得到改善。

1.4 聚甲醛(POM)

POM/PE-LD-g-SiO₂复合材料 天津市口腔医院^[38]

通过熔融接枝及熔融共混法制备了POM/低密度聚乙烯接枝纳米二氧化硅(POM/PE-LD-g-SiO₂)复合材料。当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为4%时,复合材料的力学和热性能均达到最大值;而摩擦系数和体积磨损量逐渐降低,当PE-LD-g-SiO₂的质量分数为6%时,达到最小值。

1.5 饱和聚酯

PBT/POE-g-MAH共混物 贵州师范大学^[39]用熔融

接枝法制备POE-g-MAH对PBT的增韧改性,发现POE-g-MAH可明显提高POE与PBT的相容性及PBT的冲击性能,接枝率过高反而会影响界面粘结,使冲击性能降低。

阻燃PBT/ABS合金 常州南京大学^[40]利用双螺杆挤出机制备了阻燃PBT/ABS系列合金,探讨了MBS和E-MA-GMA对阻燃PBT/ABS合金的增韧和增容作用。结果表明,在阻燃PBT/ABS合金(80/20)体系中,加入质量分数6%的MBS,合金的缺口冲击强度为9.8 kJ/m²,是未添加MBS时的1.5倍左右,当E-MA-GMA及MBS质量分数均为4%时,合金的拉伸强度为36.5 MPa,1.6 mm阻燃等级为UL 94 V-0级,缺口冲击强度达到13.5 kJ/m²。

PBT/ASA共混体系 福建师范大学^[41]通过熔融共混法将丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯三元共聚物(ASA)对PBT进行增韧改性,发现ASA可有效增加PBT共混体系的熔体强度,PBT/ASA共混体系为部分相容体系。

聚丁二酸丁二醇酯/天然石榴皮黄色素复合材料 陕西科技大学^[42]采用天然植物源石榴皮色素添加在可生物降解聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中,以取代对环境有害的化学色素,制备了PBS/石榴皮色素复合材料。当复合材料中色素质量分数为9%时,复合材料表现出明显的抗菌性,其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别达到99.18%和99.62%,亲水性提高了16.36%,生物降解性能提高了166.28%,复合材料的热稳定性也有很大提高。

溴化聚苯乙烯改性PBT/EPDM合金 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心^[43]采用溴化聚苯乙烯(PB)阻燃剂对PBT/EPDM合金进行改性,发现随阻燃剂含量的增加,PBT/EPDM合金的阻燃等级、LOI均有显著提高,拉伸强度呈先上升后下降趋势,断裂伸长率和冲击强度呈下降

趋势。

新型阻燃抗熔滴共聚酯 四川大学^[44]将双酚A与碳酸乙烯酯反应得到改性单体双(羟乙基)双酚A(BHEEB),后将BHEEB与对苯二甲酸、乙二醇及阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)通过无规共聚合成了一种新型阻燃共聚酯(PBPET)。PBPET的LOI值可达37.0%,垂直燃烧达UL 94 V-0级,并且改性单体BHEEB的引入还能有效地改善聚酯燃烧时的熔滴行为。

满足苛刻阻燃要求的环保阻燃增强PBT 北京市化学工业研究院^[45]采用双螺杆挤出机制备一种可同时满足UL 94 V-0级(0.8 mm),750℃灼热丝接触材料30 s内不起火且相比电痕化指数(CTI)达350 V的环保阻燃GF增强PBT。当溴化环氧阻燃剂/三氧化二锑质量比为16/5、氮系阻燃剂用量为25份、磷系阻燃剂用量为15份、增韧剂用量为5份时,阻燃增强PBT的综合性能最佳,完全满足电子电器特别是长期无人值守电器对所使用塑料件材料的苛刻阻燃要求。所研制的环保阻燃增强PBT已成功应用于微波炉定时器外壳和点火器等塑料件。

节能灯PBT材料 上海日之升新技术发展有限公司^[46]研究节能灯用GF增强阻燃PBT材料,发现新的阻燃体系溴代三嗪/三氧化二锑/有机蒙脱土阻燃效果较好,增韧剂中GMA效果最好,其次为核壳结构丙烯酸酯类2M,最差为接枝MAH的丙烯酸酯类3M,但三者增韧效果差距不明显。抗黄变母粒的添加使得GF增强阻燃PBT材料在氙灯老化试验后颜色基本不变黄。

高黏度PBS复合材料 上海交通大学^[47]采用共混、模压的方法利用热固性反应树脂(PME)原位固化反应制备了高黏度的PBS。结果表明,PME交联网络的形成可以使PBS的黏度得到明显提高。

PBS/蒙脱土纳米复合材料 陕西科技大学^[48]采用开炼机直接熔混工艺,以PBS为基体树脂,以经KH-560处理的有机蒙脱土(DK2)为填料,制备了PBS/DK2纳米复合材料,发现与纯PBS相比,PBS/DK2复合材料的断裂伸长率提高明显,最高提高了210%,而拉伸强度变化不大。当KH-560与DK2的质量比为0.03时,DK2质量分数为2%的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的综合性能较好。

TPV及PP-g-MAH改性回收PET 福建师范大学^[49]以马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)为增容剂,回收聚对苯二甲酸乙二酯(rPET)为基体材料,动态硫化热塑性弹性体(TPV)为增韧材料,制备了rPET/TPV/PP-g-MAH共混物。加入质量分数9.95% TPV后,rPET/TPV共混物的熔融温度下降了2.33℃,结晶温度提高了2.82℃,与纯rPET相比,

含质量分数 1.8% 的 PP-g-MAH 的 rPET/TPV/PP-g-MAH 共混物的断裂伸长率提高 129.06%, 缺口冲击强度提高了 47.02%。

共聚改性阻燃聚酯 深圳长园长通新材料有限公司^[50]通过共聚法合成一种含有新型磷-氮阻燃剂 Fyrol-6 的阻燃聚酯。在优化条件下,分别合成了阻燃剂添加量为对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)质量的 5%, 10%, 15%, 20% 的阻燃聚酯,热稳定性及 LOI 均得到提高。

ABS 接枝物改性 r-PET/ABS 大连理工大学^[51]通过反应挤出法制备 ABS-g-MAH 和 GMA 接枝 ABS (ABS-g-GMA), 将其用于增容 rPET/ABS 共混物。ABS-g-MAH 的增容效果优于 ABS-g-GMA; ABS-g-MAH 的接枝率为 1.35%, ABS-g-MAH 质量分数为 5% 时其对 r-PET/ABS 的增容作用最佳,此时 r-PET/ABS/ABS-g-MAH 的简支梁缺口冲击强度和无缺口冲击强度比 r-PET/ABS 分别提高 42% 和 23%。

1.6 聚苯醚(PPE)

TGDDM 增容 PPE/PA66 合金 北京化工大学^[52]采用熔融共混反应挤出法制备 *N, N, N', N'*-四缩水甘油基-4, 4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM)反应增容的聚苯醚(PPE)/PA66 合金,发现少量的 TGDDM 可明显改善合金体系的力学性能,且 TGDDM 能使分散相粒子的形状发生变化。

PPE/PA6/GPE-g-GMA 反应共混体系 浙江大学^[53]以 GMA 对 PPE 进行熔融接枝,制备 PPE-g-GMA 共聚物,以此作为增容剂与 PPE 和 PA6 熔融共混。在 PPE/PA6(质量比 60/40)共混物中加入增容剂 PPE-g-GMA 的用量为 5 份时,拉伸强度由 42.0 MPa 增加到 59.5 MPa,冲击强度由 2 kJ/m² 增加到 3.7 kJ/m²,吸水性由 1.75% 下降到 1.46%。

柠檬酸原位增容 PPE/PA66 合金 北京化工大学^[54]为了解决 PPE 和 PA66 的相容问题,用柠檬酸进行原位增容,采用 2 种不同挤出共混方式制备 PPE/PA66 合金,与现有增容剂 PPE-g-MAH 的增容效果进行对比。当柠檬酸用量为 1 份时,合金的拉伸强度为 70.31 MPa,弯曲强度为 89.23 MPa,冲击强度为 15.76 kJ/m²。

2 特种工程塑料

2.1 聚苯硫醚(PPS)

稀土纳米母粒改性 PPS 复合材料 四川华通工程技术研究院^[55]采用稀土表面改性剂对纳米碳酸钙进行表面改性制备了稀土纳米母粒。考察了稀土纳米母粒含量对 PPS 加工性能和力学性能的影响。结果表明,随着稀土纳米母粒含量的增加,复合材料的力学性能呈先增加后降低的趋势,其电绝缘性能也得到一定程度的提高。

E-MA-GMA 增容剂改性 PPS/PA66 共混体系 湖南

工业大学^[56]研究了 E-MA-GMA 对 PPS/PA66 共混体系的相容性、力学性能、热性能、流变性能的影响。结果表明,增容剂的加入,增加了共混体系的相容性,提高了共混物的力学性能。

活化 PPS/SEBS-g-MAH/PA6 合金 株洲时代新材料科技股份有限公司^[57]在活化 PPS 中加入 PA46 和 SEBS-g-MAH,通过熔融共混制备 PPS/SEBS-g-MAH/PA46 合金,发现 PPS 树脂经过二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)活化后,合金的性能显著提高。当活化 PPS/PA46 质量比为 70/30, SEBS-g-MAH 质量分数为 90%,能制备出综合性能优良的合金材料。其冲击强度为 8.4 kJ/m²,拉伸强度为 61.2 MPa,弯曲强度为 81.5 MPa,热变形温度为 117℃。

PPS/羟基改性多壁碳纳米管复合材料 北京化工大学^[58]将羟基改性多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)与 PPS 混合,制备 PPS/MWCNTs-OH 复合材料。利用莫志深方程研究了 PPS/MWCNTs-OH 复合材料的非等温结晶动力学。

增韧 PPS/PA46 合金 湘潭大学等^[59]制备了系列增韧 PPS/PA46 合金。加入增容剂后,PA46 与 PPS 的两相界面变得模糊,断面形态发生较大的变化,断面逐渐变得粗糙不平,合金组分间的相容性有很大提高,外力被较好地传递。

2.2 聚醚酮类

基于 2,6-二甲基萘的杂环聚芳醚酮的合成 华侨大学^[60]由 1,5-二(4'-氟苯甲酰基)-2,6-二甲基萘和类双酚单体(2a~2d)通过 N-C 偶联聚合反应合成了一系列基于 2,6-二甲基萘的新型杂环聚芳醚酮(3a~3d)。结果表明,聚合物在室温下易溶于 CHCl₃, DMAc, NMP, 吡啶和间甲酚等非质子极性有机溶剂,其 CHCl₃ 溶液能形成无色透明、韧性较好的膜,特性黏数(η_{inh}) 在 0.76~1.40 dL/g 范围内。聚合物 3b~3d 的数均分子量(M_n)和分散指数(PDI) 分别在 78 000~104 000 和 1.66~2.21 范围内。该类聚合物的玻璃化转变温度(T_g) 均大于 280℃,在氮气氛围和 800℃ 时的残余量在 53%~69% 范围内。该类聚合物在氮气中 5% 和 10% 的热失重温度分别为 423~440℃ 和 434~467℃。

聚亚胺醚酮的分子设计、合成 西南科技大学^[61]设计了一种结构高分子——聚亚胺醚酮(PIEK),其分子主链中包含了聚亚胺酮(PIK)和聚醚醚酮(PEEK)的分子片段。对合成的 PIEK 进行了差示扫描量热(DSC)仪测试。结果表明,其 T_g 较 PEEK 提高了 50℃ 以上。

2.3 氟塑料

硫酸钙晶须改性 PTFE 河南科技大学^[62]以硫酸钙晶须(CSW)作为填料填充改性 PTFE,采用模压成型烧结工艺制备了不同 CSW 含量的 PTFE 复合材料,发现随着 CSW 用量的增加,PTFE 复合材料的硬度和摩擦系数逐渐增大,磨损

量先减小而后增大。相对于未改性 CSW,偶联剂改性 CSW 填充 PTFE 复合材料具有较低的摩擦系数和较高的耐磨损性能。

PVDF/DBP/DOP/TiO₂ 体系 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所^[63]以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)/邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为复合稀释剂,纳米 TiO₂ 为添加剂,采用转矩流变仪,研究了聚偏氟乙烯(PVDF)/DBP/DOP/TiO₂ 共混体系的流变性能。结果表明, PVDF/DBP/DOP/TiO₂ 共混体系的表现黏度随剪切速率的升高而降低,属于切力变稀流体;其中纳米 TiO₂ 可起填充作用,使共混物黏度提高,流动性变差;DBP/DOP 主要起软化增塑 PVDF 的作用。

高能 Ni 离子注入改变 PTFE 表面结构 徐州工程学院^[64]对 PTFE 表面进行不同剂量、能量的 Ni 离子注入,比较注入前后 PTFE 的表面粗糙度和润湿性变化,研究表面形貌与润湿性之间关系。结果表明, Ni 离子注入改变 PTFE 的表面结构,随注入加速电压的增大,使 PTFE 表面润湿性改善。

3 其它

主链含芳基均三嗪环结构杂萘联苯共聚芳醚腈 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心^[65]以含均三嗪环结构的双氟单体 2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪与商用 2,6-二氟苯腈为共聚单体,与具有扭曲、非共平面结构的 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)经溶液亲核取代逐步聚合,合成了一系列主链含三芳基均三嗪环结构和二氮杂萘酮结构线性共聚芳醚腈(PPENPs),其特性黏数为 0.65~1.02 dL/g。当共聚物中三嗪环含量低于 50% 时,在室温下可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和 CHCl₃ 等极性非质子溶剂中,其薄膜的拉伸强度为 72~84 MPa,断裂伸长率为 7.6%~11%,且随着分子链中三嗪环结构的增加而降低。

PS 改性聚丙烯碳酸酯 华东理工大学^[66]在 PS 的粘流温度以下制备了聚丙烯碳酸酯(PPC)和 PS 的共混物,发现共混物的黏度随 PS 含量增加而增大, PS 促进了 PPC 的热降解, PS 质量分数为 50%~70% 时,共混物为共连续结构。其它配比下,共混物呈海岛分相,分散相呈片层状。随 PS 含量的提高,共混物的弹性模量、拉伸强度和洛氏硬度提高,断裂伸长率降低。

4 结语

从 2012 年国内文献可以看出,2012 年我国工程塑料行业的研究仍集中在 ABS, PA6, PA66, PET 和 PBT 等领域,对特种工程塑料的研究还较少,技术水平仍较低。因而今后仍需我国科研工作者加强在特种工程塑料改性及实用化方面的研究。

参考文献

- [1] 赵振伦,等. 塑料科技,2012,40(2):33-35.
Zhao Zhenlun, et al. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(2):33-35.
- [2] 袁丹丹,等. 中国塑料,2012(7):28-33.
Yuan Dandan, et al. *China Plastics*, 2012(7):28-33.
- [3] 夏英,等. 现代塑料加工应用,2012(2):23-26.
Xia Ying, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2012(2):23-26.
- [4] 李雄武,等. 塑料工业,2012,40(9):85-87.
Li Xiongwu, et al. *China Plastics Industry*, 2012, 40(9):85-87.
- [5] 王光开,等. 高分子材料科学与工程,2012(11):38-41.
Wang Guangkai, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(11):38-41.
- [6] 胡俊梅. 高分子材料科学与工程,2012(7):155-158.
Hu Junmei. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(7):155-158.
- [7] 周洪福,等. 工程塑料应用,2012,40(5):26-29.
Zhou Hongfu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(5):26-29.
- [8] 虞吉钧,等. 工程塑料应用,2012,40(1):12-19.
Yu Jijun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(1):12-19.
- [9] 葛彦侠,等. 中国塑料,2012,26(11):35-38.
Ge Yanxia, et al. *China Plastics*, 2012, 26(11):35-38.
- [10] 陆波,等. 工程塑料应用,2012,40(7):24-26.
Lu Bo, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(7):24-26.
- [11] 吴国庆,等. 塑料科技,2012,40(1):35-39.
Wu Guoqing, et al. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(1):35-39.
- [12] 付雁,等. 高分子材料科学与工程,2012(9):76-79.
Fu Yan, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(9):76-79.
- [13] 王磊,等. 高分子学报,2011(12):1500-1508.
Wang Lei, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(12):1500-1508.
- [14] 陈春银,等. 高分子材料科学与工程,2012(9):100-104.
Chen Chunyin, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(9):100-104.
- [15] 郭云霞,等. 高分子材料科学与工程,2012(8):43-46.
Guo Yunxia, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(8):43-46.
- [16] 林现水,等. 工程塑料应用,2012,40(1):4-7.
Lin Xianshui, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(1):4-7.
- [17] 林现水,等. 工程塑料应用,2012,40(2):8-11.
Lin Xianshui, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(2):8-11.
- [18] 易庆锋,等. 工程塑料应用,2012,40(1):28-31.
Yi Qingfeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012,

- 40(1):28-31.
- [19] 江翼,等. 塑料工业,2012(10):80-83.
Jiang Yi, et al. Plastics Industry, 2012(10):80-83.
- [20] 刘宇辰,等. 塑料工业,2012(10):20-23.
Liu Yuchen, et al. Plastics Industry, 2012(10):20-23.
- [21] 周燕,等. 合成树脂及塑料,2012(4):1-4.
Zhou Yan, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2012(4):1-4.
- [22] 赵连国,等. 合成树脂及塑料,2012(4):5-9.
Zhao Lianguo, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2012(4):5-9.
- [23] 杨振,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(12):90-92.
Yang Zhen, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012,28(12):90-92.
- [24] 杨克俭,等. 工程塑料应用,2012,40(12):28-31.
Yang Kejian, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):28-31.
- [25] 刘俊宁,等. 工程塑料应用,2012,40(9):13-16.
Liu Junning, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):13-16.
- [26] 韩冰,等. 工程塑料应用,2012,40(10):12-14.
Han Bing, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):12-14.
- [27] 李春艳,等. 工程塑料应用,2012,40(10):24-27.
Li Chunyan, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):24-27.
- [28] 金雪峰,等. 工程塑料应用,2012,40(6):86-88.
Jin Xuefeng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):86-88.
- [29] 林博,等. 工程塑料应用,2012,40(4):13-15.
Lin Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):13-15.
- [30] 胡新利,等. 工程塑料应用,2012,40(5):9-12.
Hu Xinli, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):9-12.
- [31] 韩惠琴,等. 工程塑料应用,2012,40(3):4-8.
Han Huiqin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):4-8.
- [32] 洪江彬,等. 塑料,2012(4):1-3.
Hong Jiangbin, et al. Plastics, 2012(4):1-3.
- [33] 申景强,等. 工程塑料应用,2012,40(2):16-18.
Shen Jingqiang, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):16-18.
- [34] 俞海州,等. 工程塑料应用,2012,40(5):77-80.
Yu Haizhou, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):77-80.
- [35] 刘斌,等. 塑料科技,2012,40(4):61-64.
Liu Bin, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(4):61-64.
- [36] 胡婧,等. 塑料工业,2012,40(3):54-57.
Hu Jing, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(3):54-57.
- [37] 王星月,等. 高分子材料科学与工程,2012(9):40-43.
Wang Xingyue, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(9):40-43.
- [38] 宋芳,等. 工程塑料应用,2012,40(6):32-35.
Song Fang, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):32-35.
- [39] 王红瑛,等. 塑料工业,2012,40(7):14-16.
Wang Hongying, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(7):14-16.
- [40] 杨永兵,等. 塑料工业,2012,40(1):23-26.
Yang Yongbing, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(1):23-26.
- [41] 陈婷,等. 中国塑料,2012(8):55-59.
Chen Ting, et al. China Plastics, 2012(8):55-59.
- [42] 张敏,等. 塑料,2012(4):19-22.
Zhang Min, et al. Plastics, 2012(4):19-22.
- [43] 田维春,等. 塑料,2012(1):31-33.
Tian Weichun, et al. Plastics, 2012(1):31-33.
- [44] 郭德明,等. 高分子学报,2011(9):1 042-1 046.
Guo Deming, et al. Acta Polymerica Sinica, 2011(9):1 042-1 046.
- [45] 贾义军,等. 工程塑料应用,2012,40(3):21-25.
Jia Yijun, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):21-25.
- [46] 才勇,等. 工程塑料应用,2012,40(4):9-12.
Cai Yong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):9-12.
- [47] 罗宇,等. 工程塑料应用,2012,40(7):20-23.
Luo Yu, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):20-23.
- [48] 张敏,等. 工程塑料应用,2012,40(8):28-31.
Zhang Min, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):28-31.
- [49] 张华集,等. 塑料科技,2012,40(1):60-64.
Zhang Huaji, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(1):60-64.
- [50] 徐焕辉,等. 塑料工业,2012,40(11):13-19.
Xu Huanhui, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(11):13-19.
- [51] 陈智军,等. 合成树脂及塑料,2012(5):30-33.
Chen Zhijun, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2012(5):30-33.
- [52] 梁文虎,等. 中国塑料,2012(3):28-33.
Liang Wenhui, et al. China Plastics, 2012(3):28-33.
- [53] 郭正虹,等. 高分子材料科学与工程,2012(11):84-88.
Guo Zhenghong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(11):84-88.
- [54] 王欣,等. 工程塑料应用,2012,40(8):36-39.
Wang Xin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):36-39.
- [55] 闵敏,等. 塑料工业,2012,40(3):65-68.
Min Min, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(3):65-68.

- [56] 邓程方,等. 工程塑料应用,2012,40(5):81-85.
Deng Chengfang, et al. Engineering Plastics Application,2012,40(5):81-85.
- [57] 张志军,等. 塑料工业,2012,40(11):24-27.
Zhang Zhijun, et al. China Plastics Industry,2012,40(11):24-27.
- [58] 江盛玲,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(12):47-50.
Jiang Shengling, et al. Polymer Materials Science &Engineering,2012,28(12):47-50.
- [59] 张志军,等. 工程塑料应用,2012,40(11):27-30.
Zhang Zhijun, et al. Engineering Plastics Application,2012,40(11):27-30.
- [60] 鹿瑞敏,等. 高分子学报,2011(5):481-484.
Lu Ruimin, et al. Acta Polymerica Sinica,2011(5):481-484.
- [61] 徐艺,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(12):1-4.
Xu Yi, et al. Polymer Materials Science & Engineering,2012,28(12):1-4.
- [62] 张军凯,等. 塑料工业,2012(10):41-44.
Zhang Junkai, et al. China Plastics Industry,2012(10):41-44.
- [63] 张召才,等. 塑料科技,2012,40(2):36-39.
Zhang Zhaocai, et al. Plastics Science and Technology,2012,40(2):36-39.
- [64] 杨峰,等. 工程塑料应用,2012,40(6):29-31.
Yang Feng, et al. Engineering Plastics Application,2012,40(6):29-31.
- [65] 王锦艳,等. 高分子学报,2011(11):1 283-1 288.
Wang Jinyan, et al. Acta Polymerica Sinica,2011(11):1 283-1 288.
- [66] 嵇家栋,等. 塑料工业,2012,40(9):48-51.
Ji Jiadong, et al. China Plastics Industry,2012,40(9):48-51.

2003年1月我国注塑机进口大幅下降两成

据海关总署最新数据统计,2013年1月,我国进口注塑机同比大幅下降近两成,出口同比略升。有关数据显示,1月我国进口注塑机334台,金额4969万美元,两者同比分别增长15.6%和下降19.2%。数据还显示,1月我国出口注塑机2102台,金额8385万美元,两者同比分别增长12.6%和8.4%。1月我国注塑机进、出口逆差为3419万美元。

(工程塑料网)

以塑料废品提炼柴油为动力的飞机将于7月试飞

澳大利亚一位业余飞行员将于今年7月驾驶一架完全以塑料废品提炼燃油为动力的飞机从悉尼飞往伦敦,全程共飞6天,每天计划飞行约合2414 km,途中将在印度尼西亚、泰国、印度、巴基斯坦、阿拉伯联合酋长国、约旦、埃及、希腊、法国等国家的15个城市停留,以补充燃油。据介绍,此次飞行的所用燃油是由5 t塑料废品经新技术提炼而成的4546 L航空级柴油,所有废品原料均为不可回收、只能填埋处理的各类塑料废品。负责提炼的公司表示,塑料废品提炼的柴油比多数飞机使用的柴油更清洁,生产过程更环保,成本更低。此次飞行途经的国家将会提前将塑料废品运到位于都柏林的处理工厂,然后将提炼好的燃油分配到飞行员计划停靠的城市。废塑料提炼的柴油已经汽车测试,正处于航空发动机测试的早期阶段,但尚未用于飞行。因此,这次飞行属于以塑料废品柴油为动力的飞机首飞。(色母粒网)

北美汽车塑料工厂添置全新注塑机

克劳斯玛菲公司(Krauss Maffei Corp.)和汽车模具及模塑商 Proper Group International Inc. 公司表示,北美的汽车塑料工厂正在投资添置新的注塑机,且比以往更热衷于采用新技术,比如可旋转立方体模具和多注射成型。

在2月1日 Proper Group 公司于美国密歇根州 Warren 的总部举行的技术日活动上,约有90名来宾到场参观,他们在美国率先目睹了美国克劳斯玛菲的 GX 注塑机的风采。

总部设于德国慕尼黑的 Krauss Maffei AG 公司在美国的分公司(Krauss Maffei Corp.)的 CEO Paul Caprio 说道:“大

家都在考虑采用新技术,是为了降低整个生产的总成本。”

汽车是塑料机械行业最重要的市场之一。Caprio 说, Krauss Maffei AG 公司约有50%的业务来自汽车业。这家德国公司的订单收入约为15亿美元。

克劳斯玛菲美国公司总部位于肯塔基州 Florence。这家机械生产商在2010年和 Proper Group 公司在底特律组建了合资企业,以更好地开拓业务前景。Proper Group 公司将其模具生产厂和两座模塑厂采用新的机械技术。Proper 公司在 Warren 的工厂配备了6台注塑机,其中5台是克劳斯玛菲的机器,锁模力为85~3000 t。该公司在 Anderson 的模塑厂有24台注塑机,锁模力为55~1500 t,其中5台是新购买的 KM 注塑机。

Proper Group 公司的副总裁 Joe Grippe 说, Anderson 的工厂即将添置一台850 t的克劳斯玛菲 SpinForm 注塑机,在旋转台上装有一个立方体模具。Proper 公司希望展示如何用这种技术来模塑汽车照明和其它多组分部件。

技术日活动以 Warren 工厂的成型示范区作为主要展示内容。Proper 公司的副总裁 Joe Grippe 在总部大楼说道:“街对面的工厂将专门用于双注射成型作业。我们现在在那里装有镜头,充分利用了克劳斯玛菲最新推出的技术。”

在活动中,一台1600 t的 MXZ 多组分注塑机在现场采用透明和红色的丙烯酸材料来模塑一种双色尾灯。

克劳斯玛菲通过技术日活动率先在美国推出其 GX 系列注塑机,该公司在去年秋天举行的德国国际塑料加工技术展(Fakuma)展会上首次推出该机。

Caprio 说,克劳斯玛菲公司的工程师们希望开发出一种中等价位的耐用的双板塑机。其特征包括带有一个 GearX 锁模装置,采用一套锁紧螺母,还带有一个 GuideX 稳定导块。GuideX 采用了新型的固定轴承接头,该公司称能大幅减少摩擦。克劳斯玛菲和 Proper 公司还展示了一台180吨的全电式 AX 塑机。Grippe 说:“我们是一家以工程导向型公司,我们始终追求新一代的技术,保持我们的差异化优势。”(中国聚合物网)