

2009 年我国热塑性工程塑料进展

徐秋红 代 芳 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据 2009 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)共聚物、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的高性能化,聚苯硫醚、聚醚酮类、聚四氟乙烯等特种工程塑料的实用化,以及聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、热塑性弹性体等通用塑料的工程化研究进展,展望了今后热塑性工程塑料的发展趋势。

关键词 工程塑料 热塑性塑料 改性 共混物 进展

2009 年对于塑料行业,是不寻常的一年。从年初全球经济危机的影响到后来经济的逐渐回暖,伴随着技术不断发展,又给热塑性工程塑料带来了市场机遇。目前增强、增韧改性依然是提高热塑性工程塑料物理、力学性能及其它性能的主要手段。笔者现主要针对 2009 年我国通用工程塑料的性能改性及品种发展、特种工程塑料的研究开发现状及通用工程塑料的改性研究情况进行了探讨。

1 通用工程塑料

1.1 ABS

ABS/铜纤维复合材料 华东理工大学^[1]研究了在(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/铜纤维复合材料混炼加工过程中基体粘度、剪切速率和铜纤维的原始长度对混炼后铜纤维长度的影响,并讨论了混炼后的铜纤维长度对复合材料导电性能的影响。选用合适的加工工艺,原始长度较短的铜纤维制得的复合材料导电性能优于由原始长度较长的铜纤维制得的复合材料。

ABS/MRP/NE 复合材料 顺德职业技术学院^[2]采用微胶囊化红磷(MRP)和酚醛环氧树脂(NE)复配阻燃剂,制备了具有良好阻燃性能 of 的无卤阻燃 ABS。MRP/NE 质量比为 3/7 时,阻燃复配效果最好。MRP/NE 的复配可以延缓 ABS 的分解并提高成炭率,复合材料的活化能提高。

ABS/TPPFR/TPP 体系 四川大学^[3]将热塑性酚醛树脂(TPPFR)与磷酸三苯酯(TPP)复配作为无卤阻燃剂加入到 ABS 树脂中。当 ABS/TPPFR/TPP 质量比为 75/12.5/12.5 时,阻燃体系极限氧指数(LOI)可达 44%,达到 UL 94 V-0 级。

ABS/PMMA 共混物 山东大学^[4]制备了 ABS/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混物。发现 PMMA 可提高 ABS/PMMA 共混物的拉伸强度、拉伸弹性模量和洛氏硬度。在相同注塑工艺条件下,PMMA 质量分数为 10% 时,共混物的光泽度提高了 4%。

MPTMS 接枝 ABS 华北科技学院^[5]以过氧化苯甲酰为引发剂,用溶液接枝共聚法将甲基丙烯酸酞基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)接枝到 ABS 上。接枝后 ABS 的 LOI 提高了 2.6%,点燃时间从 28 s 延长到 36 s。热释放速率降低 40%,

总烟释放量从 4300 m³ 降至 3167 m³。接枝 ABS 的拉伸强度有较大提高。

ABS/笼形八乙烯基硅倍半氧烷复合材料 北京理工大学^[6]通过微型螺杆挤出机制备 ABS/笼形八乙烯基硅倍半氧烷(OVP)复合材料。添加引发剂的复合材料 OVP 的表面与 ABS 发生接枝反应,提高了复合材料的力学性能。

ABS/Al₂O₃ 共混体系 四川大学^[7]对 ABS 与氧化铝(Al₂O₃)共混体系的力学性能及导热性能进行了研究。随着 Al₂O₃ 含量的增加,ABS/Al₂O₃ 共混体系弯曲弹性模量和热导率增大。

1.2 PA

PA6/ABS 共混物 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心^[8]采用熔融共混法制备了(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMA)增容的聚酰胺(PA)6/ABS 共混物。随着 SMA 含量的增加,PA6/ABS 共混体系的橡胶相粒径减小,脆韧转变温度随 SMA 含量的增加先减小后增加。

表面处理膨胀 EG 改性 PA6 南京理工大学^[9]制备了 PA6/石墨(EG)复合材料。随着 EG 含量增加,复合材料拉伸强度先升高后降低,弯曲强度提高,缺口冲击强度下降。

PA66/TLCP/HNTs 复合材料 华南理工大学^[10]采用熔融共混法制备了 PA66/热致液晶聚合物(TLCP)/埃洛石纳米管(HNTs)复合材料。含有质量分数 10% TLCP 和 5% HNTs 的复合材料相比纯 PA66,冲击强度提高 32.6%,拉伸强度、弯曲强度、热变形温度分别提高了约 16.3%、103%、22℃。

PA6 扩链研究 四川大学^[11]采用熔融反应挤出为扩链方法,以带有反应官能团的 PA 为扩链剂,对 PA6 进行扩链研究。加入扩链剂后扩链效果十分明显,扩链后产物粘流活化能随剪切速率的变化不太敏感,聚合物的摩尔质量有所提高。

PA6/PVA 共混物 武汉科技学院^[12]制备了 PA6/聚乙烯醇(PVA)共混物。在氢键的作用下,PA6/PVA 共混物具有良好的相容性,当 PVA 含量为 50% 时,PA6/PVA 共混物

的相容性和力学性能最佳。

PP-g-(MAH-CO-St) 增容 PA6/PP 合金 浙江工业大学^[13]研究了马来酸酐(MAH)、苯乙烯共单体固相接枝聚丙烯[PP-g-(MAH-CO-St)]增容PA6/PP合金的两相形态结构及结晶性能。PP-g-(MAH-CO-St)是PA6/PP合金的有效增容剂,使PA6/PP合金的结晶性能发生改变,PP结晶度增加,PA6结晶度下降。

PA1212/PS 共混物 郑州大学^[14]采用动态流变法研究了PA1212/聚苯乙烯(PS)共混物的流变特性。低频率下,PS质量分数为20%~60%时,PA1212/PS共混物的储能模量较高且提高较快;在高频率下,共混物的粘弹行为逐渐与纯聚合物的粘弹行为相似。

PA66/POE/POE-g-MAH 合金 北京化工大学^[15]以(乙烯/辛烯)共聚物(POE)和MAH接枝POE(POE-g-MAH)并用,制备PA66/POE/POE-g-MAH合金。随着POE-g-MAH含量增加,PA66/POE/POE-g-MAH合金的形态结构明显改善,POE-g-MAH较好增韧PA66的粒径范围是0.1~0.3 μm。

PA66/SiO₂ 纳米复合材料 河南大学等^[16]采用熔融共混法制得PA66/SiO₂纳米复合材料。经过表面改性的SiO₂能够和PA66基体形成一种基于共价键和氢键连接的界面层结构,有利于纳米复合材料拉伸强度的提高,但对复合材料缺口冲击强度的影响不明显。

PA6/纳米 Al₂O₃ 复合材料 浙江工业大学^[17]采用硅烷偶联剂KH-560对纳米Al₂O₃进行表面处理后与PA6熔融共混制备PA6/纳米Al₂O₃复合材料。纳米Al₂O₃在PA6结晶过程中起异相成核作用,使复合材料的玻璃化转变温度(T_g)及结晶度提高。

低温增韧 PA6 北京服装学院^[18]采用阴离子淤浆聚合方法制得PA6/聚乙二醇(PEG)共聚物。PA6/PEG共聚物具有良好的成型加工性能、低温韧性、热性能和拉伸性能。

PA6/高岭土纳米复合材料 中北大学^[19]采用毛细管流变仪研究了PA6和PA6/高岭土纳米复合材料的流变性能。在210~240℃纳米复合材料的非牛顿指数为0.860~0.985,其表观粘度随着高岭土含量的增加先升高后下降,且在高剪切速率条件下,高岭土对纳米复合材料体系粘度的影响减小。

滑石粉填充 PA12 武汉工程大学^[20]将PA12与滑石粉的混合粉末进行选择性激光烧结成型。加入滑石粉使烧结件的热变形温度大幅度提高,当滑石粉质量分数超过30%时,烧结件的力学性能明显降低。

PA6/SAMH/PE 复合材料 华南理工大学等^[21]制备了PA6/SAMH/PE复合材料。当PA6/SAMH/PE质量比为50/30/20时,复合体系的LOI为33.0%,冲击韧性较具有同样阻燃性能的PA6/SAMH体系提高了1倍。

PA6/纳米 MMT 复合材料 浙江工业大学^[22]研究水辅熔融法制备PA6/纳米MMT母料的可行性。采用质量分数分别为15%、30%MMT的母料与PA6分别按1:4与1:9的

比例稀释,两种稀释试样与纯PA6相比,拉伸强度分别提高了约24%与11%,拉伸弹性模量分别提高了49.8%与22.9%,弯曲强度分别提高了近66.6%与26%,弯曲弹性模量分别提高了85%与16.7%,热变形温度明显提高。

MDA 改性 PA6-聚氨酯嵌段共聚物 中南大学^[23]研究二胺扩链剂二氨基二苯甲烷(MDA)对PA6-聚氨酯嵌段共聚物结构与性能的影响。随着扩链剂MDA含量的增加,熔融温度(T_m)呈先下降后上升的趋势,共聚物的硬度和拉伸强度提高。

PA6/POE/粘土纳米复合材料 郑州轻工业学院^[24]研究PA6及PA6/聚烯烃弹性体(POE)/粘土纳米复合材料的非等温结晶及熔融行为。随着降温速率的增加,PA6和PA6/POE/粘土纳米复合材料的结晶峰变宽,结晶峰向低温移动。在相同降温速率下,PA6/POE/粘土纳米复合材料在更高的温度下结晶,PA6/POE/粘土纳米复合材料的结晶活化能低于PA6。

PA1010/RNS 复合材料 河南质量工程职业学院等^[25]采用熔融共混法制备PA1010/可反应性纳米SiO₂(RNS)复合材料。RNS的加入提高了复合材料的热稳定性,使其熔融温度升高。结晶温度降低,结晶程度更加完善。

PA6/GF/EP 复合材料 贵州大学^[26]研究增容剂对PA6/玻璃纤维(GF)复合材料力学性能的影响。少量EP可明显提高PA6/GF复合材料的力学性能,改善GF与PA6的粘结强度。

双恶唑啉改性 PA6 中北大学^[27]以双恶唑啉为扩链剂,通过熔融挤出对PA6进行改性作用的研究。扩链剂用量为最佳值时,PA6的特性粘度从0.96 dL/g增加到1.17 dL/g,端羧基含量和熔体流动速率(MFR)分别降低为初始值的20%和38%,缺口冲击强度有所提高。

PA1212-b-PEG 嵌段共聚物 郑州大学^[28]以双端羧基PA1212和双端氨基PEG制备了PA1212-b-PEG嵌段共聚物。PA1212-b-PEG的断裂伸长率比PA1212有了明显提高,且具有较高的拉伸强度和弯曲强度。

PA6/MBS 反应共混物 河南科技学院^[29]用双螺杆挤出机制备了(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)与PA6的共混物。加入MBS-g-MAH有效地改善了PA6与MBS的相容性。PA6/MBS-g-MAH(70/30)体系的冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别比PA6/MBS(70/30)提高了319%、54%、35%。

PA66/LFT 复合材料 四川大学^[30]采用自行研制的熔体浸渍包覆长玻纤装置,制备了长玻纤增强PA66(PA66/LFT)复合材料。PA66/LFT复合材料的力学性能明显优于短玻纤增强PA66,增容剂PP-g-MAH的加入增强了界面粘结强度,提高了PA66/LFT复合材料的拉伸强度和冲击强度。

1.3 PC

纳米 ZnO-SiO₂ 改性 PC 太原理工大学^[31]采用正硅酸乙酯(TEOS)水解生成的SiO₂对纳米ZnO进行表面包覆,制

备了 ZnO-SiO_2 纳米复合粒子,并用该复合粒子对聚碳酸酯(PC)进行改性。使复合材料的耐光氧化性能明显提高,而加热温度、注塑压力和保压压力降低。

PC/PBT 合金体系 金发科技股份有限公司^[32]研究了PC/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金体系的长期热老化性能。3种酯交换抑制剂和两类抗氧剂对PC/PBT合金长期热老化性能有显著影响。酯交换作用和体系内PBT结晶结构的变化对合金黄变性能具有显著影响。

PC/ABS 合金 上海锦湖日丽塑料有限公司^[33]通过对PC/ABS合金失效原因分析,对材料的各组选材进行优化,研究了PC/ABS合金经不同处理条件后的性能变化情况。配方优化后的PC/ABS材料既可成型薄壁大型制件,又具有优良的耐久性,可以回收利用。

GF增强PC/PBT共混体系 广东技术师范学院^[34]采用增容剂对GF增强PC/PBT共混体系进行改性。发现GF可以提高共混体系的力学性能,当GF质量分数为28%时,共混体系的综合性能较好。

阻燃PC/ABS共混体系 华南理工大学^[35]通过熔融共混法制备了阻燃PC/ABS复合材料。使用由丙烯酸树脂和(苯乙烯/MAH)无规共聚物组成的复合增容剂其角频率为12.6 rad/s时,体系的复合粘度远小于PC的粘度。

PC/PA1010共混物 华南理工大学^[36]用碳链较长、韧性较好的PA1010对PC进行了改性。PA1010能够较好地保持共混物的冲击强度,同时明显改善PC的耐溶剂性能,当PC/PA1010/PE-g-GMA的质量比为80/15/5时,共混物获得最佳综合性能。

纳米 SiO_2 与RDP协同阻燃PC/ABS 西华大学^[37]采用间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)及其与纳米 SiO_2 复配制备双酚A型PC/ABS阻燃材料。纳米 SiO_2 与RDP质量分数分别为5%和9%时,PC/ABS的阻燃性能达UL 94 V-0级,LOI为29.0%。

1.4 POM

导电增韧POM 深圳大学^[38]探讨了炭黑和抗静电剂改性硅油分别使用与协同使用对聚甲醛(POM)导电性能和力学性能的影响。炭黑和改性硅油配合使用,可使POM的表面电阻率达到100 Ω 。热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)进一步提高了导电POM的冲击强度,但使导电POM的表面电阻率增加到 $10^6 \Omega$ 。

POM/GF复合材料 中国巨石集团研发中心^[39]制备了一系列POM/GF复合材料。加入MDI后POM/GF复合材料的性能显著提高,并在其添加量为POM质量的0.7%时具有最佳性能。

POM/PUR-T共混物 四川大学^[40]采用双螺杆挤出熔融共混法制备了POM和PUR-T/增容剂Z共混物。当PUR-T质量份为30份时,缺口冲击强度为13.8 kJ/m²,比纯POM提高了126%,随着PUR-T用量的增加共混物的摩擦因数先减小后增大,而磨损量随之增大。

1.5 饱和聚酯

PET/MWNTs纳米复合材料 青岛大学^[41]通过双螺杆挤出机将羧基功能化改性的MWNTs和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)熔融共混,制得PET/MWNTs纳米复合材料。复合材料的热释放速率,总放热量和失重率都有所降低,当MWNTs质量分数为5%时,效果较为明显。

(PET/PTT)共聚酯 东华大学^[42]测定了[PET/聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)]共聚酯在一定升温速率下氮气及空气气氛中的热失重行为。发现在氮气和空气气氛中(PET/PTT)共聚酯的热稳定性均介于PET和PTT之间,且随着PET链段单元含量的增加,共聚酯的热稳定性提高。

PBS/PBAT共混型全生物降解材料 北京工商大学^[43]通过熔融共混法制备了聚丁二酸丁二酯(PBS)/聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混物。当PBAT质量分数为20%时,PBS/PBAT与纯PBS相比,断裂伸长率提高了10倍,冲击强度提高了82%,而拉伸强度仅降低6%。

高韧性PET/PBT合金 长春工业大学等^[44]甲基丙烯酸环氧丙酯接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-GMA)用于PET/PBT共混物的增韧改性。加入质量分数为15%~20%的POE-g-GMA后共混体系发生脆韧转变,冲击强度最高可达890 J/m,实现超韧。

PET/AT复合材料 江苏工业学院^[45]通过双螺杆熔融共混法制备PET/凹凸棒土(AT)复合材料。在PET中引入AT提高了PET基体结晶温度和PET结晶速率。

PET/苯乙烯-丙烯酸钠离聚物 华东理工大学^[46]研究了苯乙烯-丙烯酸钠离聚物对PET的结晶行为及熔融行为的影响。苯乙烯-丙烯酸钠离聚物能够诱导PET异相成核,从而大幅度提高PET的熔融结晶温度和降低冷结晶温度,并使PET在等温熔融结晶过程的Avrami指数增加。

PET/滑石粉复合材料 北京化工大学^[47]研究了滑石粉作为成核剂对PET结晶性能、热性能以及力学性能的影响。添加滑石粉的质量分数为0.5%时,结晶温度(T_c)比经历相同热历程的PET空白试样提高11.36℃,所得复合材料的力学性能均有所提高,拉伸强度提高12%。

PET/TPEE共混物 北京化工大学^[48]通过熔融共混法制备不同组成的PET/TPEE共混物。PET/TPEE共混物中两组份仍保持着各自分子链的规整性,进一步加热两组分仍可以分别结晶。添加质量分数15%的TPEE时,可以有效改善PET的冲击性能。

Sb_2O_3 复配制备阻燃PBT 中国人民武装警察部队学院^[49]采用溴化环氧树脂协同不同粒径的三氧化二锑(Sb_2O_3)复配制备了阻燃PBT。溴化环氧树脂协同 Sb_2O_3 阻燃PBT的燃烧性能显著降低,阻燃等级达到UL 94 V-0级, Sb_2O_3 粒径越小,阻燃效果越好,当 Sb_2O_3 的粒径为0.4 μm 时,阻燃PBT的综合性能最佳。

PET/Na-MMT纳米复合材料 四川大学^[50]采用PEG改性天然钠基蒙脱土(Na-MMT)与PET熔融共混制备了

PET/Na-MMT 纳米复合材料。所得的纳米复合材料具有良好的力学性能,其拉伸强度可达 59.8 MPa,缺口冲击强度可达 3.13 kJ/m²。

E/VAC 增韧改性 PBT 上海交通大学^[51]采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)增韧改性 PBT。加入 E/VAC 可以提高 PBT 的韧性,但拉伸强度降低。

r-PET/PC 大连理工大学^[52]使用反应型挤出机研究了在乙酸铈催化作用下回收聚对苯二甲酸乙二酯饮料瓶片(r-PET)和 PC 的挤出反应情况、产物的特性粘数、MFR 和力学性能变化。酯交换使产物的特性粘数提高,最高达 0.82 dL/g;加入质量分数为 0.045% 的乙酸铈,挤出反应产物 r-PET/PC 的力学性能比纯 r-PET 明显提高,简支梁无缺口冲击强度比纯 r-PET 提高 4.7 倍,实现了利用 PC 增韧 r-PET 的目的。

PET 合金 华东理工大学^[53]研究环保型阻燃剂十溴二苯乙烷协同三氧化二锑对 PET 合金性能的影响。十溴二苯乙烷、三氧化二锑及防滴落剂的加入提高了材料的热稳定性,明显改善合金的阻燃性,加入 PTFE 后合金材料无熔融滴落现象,使 PET 合金的阻燃等级达 UL F V-0 级。

1.6 PPO

PPO/HIPS 金发科技股份有限公司^[54]采用聚丁烯和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)对聚苯醚(PPO)进行共混改性,研究了聚丁烯用量对 HIPS 改性 PPO 材料的力学性能、加工性能和耐化学应力开裂性能的影响。当聚丁烯的质量分数为 5% 时,HIPS/PPO 的 MFR 和耐化学应力开裂性提高了近 1 倍,刚性和耐热性能下降较小。

2 特种工程塑料

2.1 PPS

PPS/Al₂O₃ 导热复合材料 华南理工大学^[55]以微米级 Al₂O₃ 为导热填料,制备了聚苯硫醚(PPS)/Al₂O₃ 导热复合材料。当 Al₂O₃ 的质量分数为 70% 时,未改性和改性 Al₂O₃ 填充 PPS 导热复合材料的热导率分别达到 2.279 和 2.392 W/(m·K)。PPS/改性 Al₂O₃ 质量比为 40/60 的导热复合材料完全可满足发动机零部件、高耐热电子元器件对材料导热与力学性能的要求。

PPS/SEBS-g-MAH 共混物 四川大学^[56]采用熔融挤出法制备了 PPS 与 MAH 接枝(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚弹性体(SEBS-g-MAH)的共混物。PPS 和 SEBS-g-MAH 部分相容,当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 30% 时,其冲击强度达到 7.5 kJ/m²。

PPS/FEP 复合体系 浙江工业大学^[57]制备了 PPS/聚全氟乙丙烯(PPS/FEP)复合材料。PPS 的加入能显著改善 PPS/FEP 复合体系的流动性能,但 FEP/PPS 复合体系的拉伸强度却随 PPS 用量的增加而逐渐降低。

PPS/GF/EMG 复合材料 四川大学^[58]将 GF 和弹性体 EMG 同时添加到 PPS 树脂中制得 PPS/GF/EMG 复合材料。当 GF 质量分数为 30% 时,体系的缺口冲击强度达到最大。当 EMG 质量分数为 12% 时,共混体系的缺口冲击强度为

18.2 kJ/m²,但拉伸强度有一定程度的下降。

2.2 聚醚酮类

全对位聚芳醚砜醚酮酮 江西师范大学^[59]以 AlCl₃/DCE/DMF 为溶剂体系,采用低温溶液缩聚合成全对位聚醚砜醚酮酮(*p*-PESEKK)树脂。制得的 *p*-PESEKK 为低结晶度聚合物,随脂肪链端基碳原子数的增加,与主链结构相同的端基更有利于结晶的形成,高分子量的 *p*-PESEKK 端基的比例相对较小,有利于溶剂诱导结晶。

PEEK/LFT 复合材料 西北工业大学^[60]采用挤出造粒的方法制备了高性能聚醚醚酮(PEEK)/LFT 复合材料。当 LFT 质量分数为 15% 时,PEEK/LFT 复合材料的热分解温度比纯 PEEK 提高了 55℃,拉伸强度、剪切强度及弯曲强度分别提高了 70%、46% 和 68%。

PEEK/CF 复合材料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[61]通过熔融共混法制备了 PEEK/碳纤维(CF)复合材料。PEEK/CF 复合材料的熔点比 PEEK 高,但结晶度小于 PEEK。当 CF 质量分数为 10%,复合材料的导电性能呈现出较高的逾渗值,经过热处理后,CF 含量较高的复合材料电阻率呈现上升趋势,一定 CF 含量的复合材料表现出明显的 PTC 效应。

聚芳醚砜醚酮酰亚胺 江西师范大学^[62]以 *N,N'*-(4,4'-二苯基)-二(2-苯基)-二(2-甲基苯基)二苯砜为单体,采用低温溶液亲电共缩聚,合成了聚芳醚砜醚酮酰亚胺(PESEKI)s。共聚物具有较高的 *T_g*,较好的耐热稳定性和良好的力学性能,其拉伸强度 118.8 MPa,拉伸弹性模量达 2.37 GPa,断裂伸长率在 7.1%~9.4% 之间。

2.3 PTEE

腐蚀环境中纤维增强 PTEE 复合材料 大庆石油学院^[63]研究了不同含量 CF、GF、聚四氟乙烯(PTFE)复合材料在硫酸溶液中和干摩擦条件下的摩擦学性能,同时考察了 PTFE 复合材料在酸中的腐蚀行为。填料质量分数为 15% 时,GF 和 CF 填充的 PTFE 的耐磨性分别较纯 PTFE 提高了 7.7 倍和 4.4 倍。当填料的质量分数超过 15% 时,复合材料的耐磨性和耐腐蚀性均下降。

PTFE/高强 CF 复合材料 南京农业大学^[64]以粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维、高强 CF、中强 CF、低强 CF 增强 PTFE,研究了纤维种类、含量对 PTFE 力学和摩擦磨损性能的影响。粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维及 CF 均能提高 PTFE 的硬度和耐磨性;高强 CF、中强 CF 及 Al₂O₃ 纤维能提高其拉伸强度;5 种纤维均使 PTFE 冲击强度下降。

3 通用塑料改性

3.1 PE

HDPE/PA6/MRP 合金 贵州大学^[65]研究了不同 PA6 含量对高密度聚乙烯(HDPE)/PA6/MRP 合金阻燃性能、力学性能的影响。当 PA6 含量为 50 份时,合金的阻燃性能、冲击强度及拉伸强度产生转变拐点,此时材料的冲击强度及残

炭率最差。

HDPE/纳米 ZnO 复合材料 天津科技大学^[66]通过熔融共混法制得不同硅烷偶联剂改性的 HDPE/纳米 ZnO 复合材料。发现改性纳米 ZnO 质量分数为 0.2%~0.5% 时,复合材料的力学性能最好。经 KH-560 处理的 HDPE/纳米 ZnO 复合材料的力学性能和结晶性能均优于经 KH-550 处理的 HDPE/纳米 ZnO 复合材料的性能。

HDPE/纳米 SiO₂ 复合材料 河南工程学院^[67]将经表面处理后的纳米 SiO₂ 和硅烷接枝 HDPE 熔融共混制得硅烷接枝 HDPE/纳米 SiO₂ 复合材料。硅烷接枝 HDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的结晶度降低约 17%。当纳米粒子质量分数为 6% 时,热分解温度提高了 15℃,质量分数为 10% 时,复合材料的拉伸强度提高了 25%。

PE/PTT 原位成纤复合材料 东华大学^[68]用挤出-熔体拉伸-淬冷法制得了 PE/PTT 原位成纤增强纤维复合材料。结果表明,拉伸速度越大,液滴转化为纤维的数量越多,形成的微纤越多,但若拉伸速度过大,纤维强度反而有所下降,且随着 PTT 含量的增加,材料的拉伸强度先增大后减小。

3.2 PP

剑麻纤维增强 PP 复合材料 华东理工大学^[69]制备了剑麻纤维增强聚丙烯(PP)复合材料,考察了纤维含量及 MAH 接枝 PP(MPP)增容剂对复合材料孔隙率及力学性能的影响。结果表明,随着纤维含量的增加,复合材料的孔隙率先增大后减小,纤维质量分数为 30% 时孔隙率达到最大值。添加 MPP 增容剂时,复合材料的力学性能随纤维含量的增加而提高。

PP/IFR/MMT 复合材料 浙江工业大学^[70]研究了阻燃剂(IFR)和协效剂对 PP 燃烧性能、力学性能和加工性能的影响。发现 MMT 的加入削弱了 PP/IFR 体系的阻燃性能和力学性能,但在一定程度上解决了体系燃烧时的浓烟现象,当 IFR 用量为 35 份时,体系的垂直燃烧性能达到 UL 94 FV-0 级,燃烧残余物形成致密的炭层,且具有良好的力学性能和加工性能。

PP/纳米 CaCO₃/GF 复合材料 江苏苏东化工机械有限公司等^[71]采用熔融共混法制备了 PP/纳米 CaCO₃/GF 复合材料。添加质量分数为 3% 的纳米 CaCO₃ 后 PP/纳米 CaCO₃/GF 复合材料的力学性能最好。

PP/EPDM/CB 三元导电复合材料 煤炭科学研究总院重庆研究院^[72]研究了含“沙袋”结构的 PP/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)/CB 三元导电复合材料的增韧机理。含“沙袋”结构的导电复合材料的体积电导率和缺口冲击强度同步增长的原因在于其特殊的增韧方式,在外力冲击过程中,PP 基体受 CB 粒子的拉伸成纤以及纤维的伸长与断裂是这种特殊三元导电复合材料吸收冲击能量的主要手段之一。

PP/GF 福建奥峰科技有限公司^[73]考察了 GF 增强高结晶 PP 的力学性能,高结晶 PP/GF 的力学性能较普通 PP/GF 的提高 15%~18%。

LCB-PP 华南理工大学^[74]在过氧化物引发剂和季戊四醇三丙烯酸酯存在下,利用反应挤出法制备了长链支化聚丙烯(LCB-PP)。采用过氧化苯甲酰时,改性 PP 具有较高的熔体强度、较低的 MFR,并且在低频处储能模量增大。随温度的升高,改性 PP 的熔体强度逐渐降低,但升高到一定温度后,熔体强度的变化不明显。

PP/FPP 共混物 苏州大学^[75]采用熔融接枝技术制备含氟聚丙烯(FPP),然后将 PP 与 FPP 共混造粒制备 PP/FPP 共混物。发现在 200℃、剪切速率为 125 s⁻¹ 时,PP 和 FPP 的流变曲线相交于一点,此条件有利于 PP/FPP 共混物形成层状形态。与纯 PP 相比,PP/FPP 共混物的力学性能和抗紫外光透过能力明显提高。

PP/PS/PP-g-PS 共混物 北京化工研究院^[76]通过原子转移自由基反应合成了 PP 接枝 PS(PP-g-PS),研究了 PP-g-PS 对 PP/PS 共混物相形态的影响。PP-g-PS 对 PP/PS 共混物起到了良好的增容作用。当 PP-g-PS 中 PS 质量分数为 5.10% 时即可起到增容改善相界面的作用。相容性的提高改善了 PP/PS 共混物的发泡性能。

PP/PVAc-OMMT 纳米复合材料 肇庆学院^[77]利用乳液聚合法引发乙酸乙烯酯(VAc)在有机蒙脱土(OMMT)中原位插层聚合,再与 PP 熔融共混制备 PP/聚乙酸乙烯酯(PVAc)-OMMT 纳米复合材料。PVAc-OMMT 具有明显的增韧作用,当 OMMT 质量分数为 5% 时,PP/PVAc-OMMT 复合材料的冲击强度比纯 PP 提高 76%,其 LOI 最高达 23.9%,比纯 PP 提高了 33%。

PP/MPP/PEPA 顺德职业技术学院^[78]用多聚磷酸蜜胺(MPP)和笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA)复配阻燃剂,制备了膨胀阻燃 PP。MPP 与 PEPA 质量比为 3:2 时,阻燃复配效果最好,添加阻燃剂质量分数为 20% 时,LOI 为 27%,达到 UL 94 V-0 级。

PP/SBS 热塑性弹性体复合材料 西华大学^[79]研究热塑性弹性体(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)填充 PP 复合材料的性能。在 PP 中加入 SBS 后,复合材料的冲击强度、拉伸强度等均得到了有效提高,综合性能优于纯 PP。

PP/MWNTs 复合材料 扬州大学^[80]采用熔融共混制备了 PP/碳纳米管(PP/MWNTs)复合材料。MWNTs 均匀分散于 PP 基体中,极少量 MWNTs 的加入即对 PP 的结晶起显著的异相成核作用,复合体系在导电逾渗阈值附近介电松弛行为显著加强。

PP/木粉复合材料 四川大学^[81]将 PP 与处理木粉混合,制备 PP/木粉复合微孔片材试样。在挤出温度 180℃、螺杆转速 50 r/min、高的挤出压力下,泡孔尺寸小而均匀。

PP/纳米 TiO₂ 复合材料 上海大学^[82]采用纳米 TiO₂ 与 PP 进行共混制备 PP/纳米 TiO₂ 复合材料。超分散剂对纳米 TiO₂ 具有明显的均匀分散效果,并且显著降低了复合材料的熔融粘度,改善加工性能,超分散剂处理的纳米 TiO₂ 填充 PP

具有明显的增强增韧作用。

3.3 PVC

PVC/PUR-T 共混中空纤维膜 东华大学^[83]以聚氯乙烯(PVC)和热塑性聚氨酯(PUR-T)为原料,制备了PVC/PUR-T共混中空纤维膜。PVC/PUR-T配比为80/20,其质量分数为15%~16.5%,添加剂为PEG600,纺丝温度为90℃时制备的PVC/PUR-T共混中空纤维膜性能较好。

PVC/ABS 共混物 长春工业大学^[84]通过熔融共混法制备了不同配比的PVC/ABS共混物。ABS接枝共聚物的加入改善了PVC的加工流动性,提高了稳定剂的分散性和效率。

PVC/MBS 体系 徐州工业职业技术学院^[85]研究了不同牌号的(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)对PVC性能的影响。MBS的投料温度为80℃时,体系的综合性能较优。

PVC/改性纳米CaCO₃ 复合材料 华东理工大学^[86]合成了纳米CaCO₃表面改性剂AP-01,将此改性剂改性的纳米CaCO₃用于硬质PVC抗冲改性。改性纳米CaCO₃以海岛结构分散于PVC基体中。改性纳米CaCO₃质量分数为10%时,复合材料的缺口冲击强度达到18.2 kJ/m²,而复合材料的拉伸强度几乎没有改变,其具有明显的性能优势。

PVC/ABS 合金 贵州大学等^[87]制备了电石法PVC/ABS合金。随ABS含量增加PVC/ABS合金的韧性大幅提高,当ABS用量为13份时,合金的缺口冲击强度从纯PVC的5.06 kJ/m²增至93.19 kJ/m²。

PVC/ABS 合金 贵州大学等^[88]研究了制备工艺对PVC/ABS合金聚集态结构与性能的影响。当转速为60 r/min,温度为190℃、时间为220 s时,制备的PVC/ABS合金具有较理想聚集态结构和优异的力学性能。

3.4 PS

PS/稀土复合发光材料 北京工商大学^[89]采用硅烷偶联剂对稀土发光材料进行表面改性。PS成功接枝到稀土发光材料表面,并以片状均匀地包覆于稀土发光材料表面。PS/稀土复合发光材料具有优异的耐水性能。

聚合物接枝PS/CNF 复合材料 华东理工大学^[90]采用自由基聚合方法,在纳米碳纤维(CNF)表面接枝聚丙烯酸正丁酯(PnBA)和PS,利用接枝的嵌段聚合物作为大分子偶联剂制备PS/CNF复合材料。嵌段聚合铂PnBA-b-PS被成功地接枝到CNF表面,CNF与PS复合材料界面结合得到改善,力学性能明显提高。

PS/Mg(OH)₂ 复合材料 河南科技大学^[91]将PS树脂与改性后的Mg(OH)₂进行熔融共混制备PS/Mg(OH)₂复合材料。随着Mg(OH)₂含量增加,复合材料的发烟和滴落减少,水平燃烧速率从34.08 mm/min下降至22.84 mm/min。Mg(OH)₂用量达到80份时复合材料能够自熄,材料的LOI为24.0%。

HIPS/SIBR 北京化工大学^[92]应用集成橡胶[苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶(SIBR)]增韧PS,当SIBR质量分数为

17.5%时,所得HIPS的冲击强度达380 J/m。

3.5 其它

PLA/聚氧化乙烯共混物 中国科学院长春应用化学研究所^[93]采用熔融共混法制备了聚乳酸(PLA)/聚氧化乙烯共混物。当聚氧化乙烯的质量分数小于等于20%时,共混体系为完全相容体系;增加聚氧化乙烯的相对分子质量,可以提高共混物的弹性模量和熔体强度。

PLLA/三元聚酰胺共混物 青岛大学^[94]以聚酰胺类热塑性弹性体(TPAE)为增容剂增容左旋聚乳酸(PLLA)与三元聚酰胺共混物。添加TPAE为5质量份时,共混物的断裂伸长率为370%,缺口冲击强度为90 J/m,拉伸强度为39 MPa。

F-PUR-T 四川大学^[95]以聚酯多元醇、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和六氟双酚A为原料,采用一步法合成了一系列热塑性含氟聚氨酯弹性体(F-PUR-T)。F-PUR-T具有较高分子量,力学性能及阻尼性能较好,由于氟元素的引入使其表面张力相对PUR-T降低,并存在明显的软硬段微相分离结构。

4 结语

随着我国制造业的快速发展,热塑性工程塑料的应用领域日趋广泛,用量不断增加,为工程塑料行业带来了前所未有的发展机遇。根据专家预测,“十一五”期间,电子通信、汽车、建材、办公器材、生活用品等仍然是拉动工程塑料快速发展的动力,预计年均消费量将增长18%。随着我国经济和科技不断发展,今后我国热塑性工程塑料的发展前景将更加广阔。

参考文献

- [1] 宋加坤,等.工程塑料应用,2009,37(7):19-22.
- [2] 刘洪波,等.塑料,2009,38(2):22-24.
- [3] 陈磊,等.塑料,2009,38(2):1-4.
- [4] 张爱敏,等.合成树脂及塑料,2009,26(2):4-7.
- [5] 李桂芬,等.合成树脂及塑料,2009,26(2):12-14.
- [6] 刘军辉,等.中国塑料,2009,23(8):27-30.
- [7] 孙绍民,等.现代塑料加工应用,2009,21(3):26-28.
- [8] 郭建兵,等.现代塑料加工应用,2009,21(3):16-18.
- [9] 应宗荣,等.现代塑料加工应用,2009,21(4):1-4.
- [10] 肖波,等.工程塑料应用,2009,37(4):10-14.
- [11] 罗攀,等.塑料工业,2009,37(4):10-13.
- [12] 崔莉,等.塑料科技,2009(10):26-29.
- [13] 施孝众,等.工程塑料应用,2009,37(6):17-19.
- [14] 王万杰,等.工程塑料应用,2009,37(7):60-62.
- [15] 黄荣福,等.工程塑料应用,2009,37(8):9-12.
- [16] 徐翔民,等.高分子材料科学与工程,2009,25(3):41-44.
- [17] 张玉庆,等.高分子材料科学与工程,2009,25(2):89-92.
- [18] 李敏,等.塑料,2009,38(2):59-61.
- [19] 张弘胤,等.现代塑料加工应用,2009,21(1):26-28.
- [20] 汪艳,等.现代塑料加工应用,2009,21(5):23-25.
- [21] 区卓琨,等.塑料工业,2009,37(2):50-53,61.
- [22] 安孝善,等.塑料,2009,38(6):42-46.

[23] 邓鑫,等.塑料,2009,38(5):24-26.

[24] 张成贵,等.塑料,2009,38(5):31-33.

[25] 方秀苇,等.塑料,2009,38(5):95-97.

[26] 严伟,等.塑料,2009,38(4):13-15.

[27] 李卫娜,等.塑料,2009,38(3):72-74.

[28] 霍丽,等.高分子材料科学与工程,2009,25(9):12-15.

[29] 张甲敏,等.高分子材料科学与工程,2009,25(8):87-89.

[30] 段召华,等.塑料工业,2009,26(4):32-34.

[31] 员映科,等.工程塑料应用,2009,37(5):26-30.

[32] 宁方林,等.工程塑料应用,2009,37(8):68-71.

[33] 王斌,等.工程塑料应用,2009,37(8):23-26.

[34] 朱亚峰.工程塑料应用,2009,37(9):22-25.

[35] 宋湘怡,等.塑料科技,2009,37(6):27-30.

[36] 余昌敏,等.中国塑料,2009,23(8):13-17.

[37] 钟柳,等.中国塑料,2009,23(7):85-89.

[38] 左建东,等.塑料科技,2009,37(8):42-46.

[39] 张志坚,等.工程塑料应用.2009,37(4):6-9.

[40] 张辉,等.塑料工业,2009,37(1):10-12,37.

[41] 张靖宗,等.塑料,2009,38(4):1-3.

[42] 方王平,等.高分子材料科学与工程,2009,25(1):63-66.

[43] 吕怀兴,等.中国塑料,2009,23(8):18-21.

[44] 曹宇飞,等.高分子材料科学与工程,2009,25(11):137-140.

[45] 许晓锋,等.塑料,2009,38(2):77-80.

[46] 唐仕东,等.高分子材料科学与工程,2009,25(8):43-46.

[47] 崔正,等.中国塑料,2009,23(11):15-20.

[48] 盛平厚,等.塑料,2009,38(6):37-39.

[49] 徐晓楠.塑料科技,2009(7):33-36.

[50] 陈立恒,等.塑料科技,2009,37(5):40-44.

[51] 余娟,等.工程塑料应用,2009,37(9):9-12.

[52] 张旭,等.合成树脂及塑料,2009,26(1):23-26.

[53] 张梁,等.塑料工业,2009,37(2):54-56,66.

[54] 郭建明,等.塑料工业,2009,37(21):7-9.

[55] 刘运春,等.工程塑料应用,2009,37(2):48-51.

[56] 高西萍,等.塑料工业,2009,37(3):71-74.

[57] 乔梁,等.塑料工业,2009,37(4):60-63.

[58] 魏磊,等.塑料工业,2009,37(4):19-21.

[59] 温红丽,等.高分子学报,2009(1):7-10.

[60] 贺捷,等.工程塑料应用,2009,37(7):50-52.

[61] 唐明静,等.塑料工业.2009,37(4):53-56.

[62] 钟鸣,等.高分子材料科学与工程,2009,25(11):23-25.

[63] 汪怀远,等.中国塑料,2009,23(9):59-62.

[64] 顾红艳,等.工程塑料应用,2009,37(6):13-16.

[65] 秦军,等.工程塑料应用,2009,37(5):9-12.

[66] 李亚娜,等.塑料科技,2009,37(6):31-34.

[67] 王利娜,等.塑料科技,2009,37(11):48-52.

[68] 任曙霞,等.塑料科技,2009,37(11):58-61.

[69] 韩海山,等.工程塑料应用,2009,37(5):21-25.

[70] 瞿英俊,等.工程塑料应用,2009,37(2):28-31.

[71] 丁宏明,等.塑料工业,2009,37(3):59-62,66.

[72] 许向彬.工程塑料应用,2009,37(8):20-2.

[73] 丁家德.工程塑料应用,2009,37(9):33-35.

[74] 宋玉国.工程塑料应用,2009,37(9):36-40.

[75] 程丝,等.合成树脂及塑料,2009,26(2):8-11,33.

[76] 王红英,等.合成树脂及塑料,2009,26(3):5-7,16.

[77] 刘玲.合成树脂及塑料,2009,26(4):17-20,43.

[78] 冯才敏,等.现代塑料加工应用.2009,21(4):28-31.

[79] 陈宝书,等.塑料,2009,38(2):16-18.

[80] 孙玉蓉,等.高分子材料科学与工程,2009(6):67-69.

[81] 周聪,等.现代塑料加工应用,2009,21(1):1-4.

[82] 杨青,等.高分子材料科学与工程,2009,25(1):48-51.

[83] 徐淑红,等.工程塑料应用,2009,37(2):55-59.

[84] 巨安奇,等.高分子材料科学与工程,2009,25(6):74-77.

[85] 徐冬梅,等.工程塑料应用,2009,37(9):29-32.

[86] 马夫娇,等.塑料,2009,38(5):64-66.

[87] 罗筑,等.合成树脂及塑料,2009,26(1):60-63.

[88] 贺杰,等.塑料工业,2009,37(1):30-33页,52.

[89] 王振华,等.中国塑料,2009,23(1):47-50.

[90] 侯静强,等.塑料科技,2009,37(2):32-34.

[91] 刘继纯,等.合成树脂及塑料,2009,26(1):15-18.

[92] 王健,等.合成树脂及塑料,2009,26(3):42-44,48.

[93] 贾智源,等.高分子学报,2009(9):967-972.

[94] 江水青,等.中国塑料,2009,23(3):41-45.

[95] 刘涛,等.高分子材料科学与工程,2009,25(6):143-146.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2009

Xu QiuHong, Dai Fang, Sun Anyuan

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

ABSTRACT The high performance of the common engineering thermoplastics as ABS, PA, PC, POM, polyesters, PPO and so on, the practicality of special engineering plastics as PPS, PEK, PTFE and so on as well as the advance in the researching the engineering of the common plastics as PE, PP, PVC, PS and so on are introduced in accordance with the literature issued publicly at home in 2007. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastic, modifying, blend, advance

美国 Natureworks 公司拟销售系列聚合物级丙交酯
美国 NatureWorks LLC 公司拟销售系列聚合物级丙交酯。这些以乳酸为原料的中间体用于生产 Ingeo 牌生物聚合

物。该公司即将销售适合聚合物应用的 Ingeo 乳酸中间体, 为全球对生物基塑料和纤维日益增长的需求提供支持。其欲通过每年供应 10000 ~20000 t 的乳酸产品组合。(中聚)