

2008年我国热塑性工程塑料进展

代芳 徐秋红 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据2008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、改性聚苯醚等通用热塑性工程塑料的高性能化,热塑性聚酰亚胺、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

2008年是不寻常的一年,虽然遇到全球经济危机,但今年热塑性工程塑料总体发展较快,得益于性价比的优势,从而取代其它材料而迅速发展起来。伴随着技术不断发展,又给通用塑料工程化、工程塑料低成本化带来了市场机遇。因此在改性塑料、功能性塑料、高性能复合材料方面也有突破,特别是塑料合金、塑料共混物和填充增强复合材料,通过基础研究和应用研究两方面共同努力,生产和加工技术获得进一步提高,产品性能改进和系列化、功能化方面也取得很大进展。

1 通用工程塑料

1.1 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)

ABS/PBT合金 沈阳化工学院等^[1]研究了沈阳四维公司的SWR-2B、SWR-7C两种增韧剂对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物/聚对苯二甲酸丁二酯(ABS/PBT)(70/30)合金力学性能、形态结构及熔体流动性能的影响。结果表明,随着2种增韧剂增加,合金的缺口冲击强度和断裂伸长率提高,拉伸强度和弯曲强度在增韧剂用量为5份时最高;2种增韧剂混合使用具有协同效应,可使合金的缺口冲击强度比单独使用时提高14%~21%。

ABS/PBT共混物 贵州大学等^[2]以(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)为增容剂制备了ABS/PBT共混物。结果表明,加入SMAH后,PBT分散相尺寸变小且均匀地分散于ABS中,显著改善了ABS共混物的冲击、拉伸性能。

ABS/PA6共混物 东南大学^[3]采用HDI缩二脲封端端羟基丁腈橡胶预聚物制备大分子橡胶改性活化剂,以氢氧化钠为催化剂,选择不同配比的ABS树脂加入熔融己内酰胺单体中,通过阴离子聚合制得ABS/尼龙(PA)6共混物。吸水前后力学性能分析得知,共混物吸水率比纯PA6明显降低,吸水后力学性能略降低,但吸水后力学性能损失量比纯PA6低很多。国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心等^[4]以SMAH为增容剂,研究了ABS/PA6共混物聚集态结构与力学性能的关系。结果表明,共混顺序的不同,导致了ABS/PA6共混物聚集态结构和力学性能有明显差异,共混物的聚集态结构与宏观力学性能有较好的对应关系,且随着分散相粒径的减小,共混物的拉伸强度与冲击强度都随之增

大。

ABS/HIPS共混物 广东工业大学^[5]研究了ABS与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)质量比及增韧剂对ABS/HIPS共混物力学性能和加工流动性的影响。结果表明,采用9份氯化聚乙烯(PE-C)与3份丁苯热塑性弹性体(SBS)并用改性的ABS/HIPS(70/30)共混物的拉伸强度为27.04 MPa,冲击强度为32.60 kJ/m²,比改性前约提高2.7倍。

ABS/OVP复合材料 北京理工大学^[6]通过螺杆挤出成型法制备了ABS/笼形八乙烯基硅倍半氧烷(OVP)复合材料。研究表明,在添加引发剂过氧化二异丙苯(DCP)的条件下,当OVP质量分数为6.25%时,复合材料的初始分解温度由纯ABS的174℃上升到209℃;氧指数由纯ABS的17.8%上升到21.4%;热释放速率峰值比纯ABS降低了近30%。

ABS复合材料 中国石化上海石油化工研究院^[7]利用双螺杆挤出机共混挤出分别制备了两种玻璃纤维(GF)增强本体法、乳液法ABS复合材料。结果表明,少量的SMAH可明显提高GF增强ABS复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,GF增强本体法ABS复合材料有更好的力学性能。

1.2 聚酰胺(PA)

PA6/PSAM/MMT纳米复合材料 湖南师范大学等^[8]将聚(苯乙烯/丙烯酰胺)季铵盐(PSAM)修饰蒙脱土(MMT)与PA6熔融共混制备了PA6/PSAM/MMT纳米复合材料。结果表明,当PSAM中丙烯酰胺的质量分数为10%时,PA6/PSAM/MMT纳米复合材料的综合性能较好。

PA6/CF/滑石粉共混物 北京工商大学^[9]研究了碳纤维(CF)和滑石粉对PA6结晶行为的影响。结果表明,CF的加入在PA6和CF的界面诱发横晶,CF和滑石粉在PA6基体中起到了异相成核作用,改变PA6的成核机理和晶体生长方式,提高了起始结晶温度和结晶速率。

PA6/PBT共混物 贵州大学等^[10]通过熔融共混制备了SMAH增容的PA6/PBT共混物。研究表明,SMAH能有效地提高共混物的力学性能。热处理能提高共混物的拉伸强度。

PA6/PUR-T共混物 郑州大学等^[11]将热塑性聚氨酯

(PUR-T)与PA6共混制得PA6/PUR-T共混物,探讨了不同配比共混物的组成与力学性能的关系。结果表明,随着共混物中PUR-T用量的增加,共混物的冲击强度有明显提高。

PA6/HDPE共混物 四川大学^[12]利用微层共挤方法制备了具有层状交替结构的PA6/高密度聚乙烯(HDPE)共混物,利用常规熔融共混挤出方法制备了与层状共混物具有相同组成比的海-岛结构共混物。结果表明,层状共混物的屈服强度和断裂伸长率有大幅度提高。

阻燃PA6 同济大学^[13]采用原子转移自由基聚合(ATRP)法合成低相对分子质量、相对分子质量分布较窄的聚苯乙烯(PS),以PS、Br₂为原料,AlCl₃作催化剂,CH₂Cl₂为溶剂,低温反应5~6 h合成低相对分子质量溴化聚苯乙烯(BPS),用于对PA6进行阻燃。结果表明,当在PA6中添加质量分数为19%的BPS和Sb₂O₃复合阻燃剂时,阻燃PA6能够达到UL 94 V-0级,满足家用电器的阻燃法规,而且此时材料的综合性能也较好。四川大学^[14]采用反应性加工技术实现了三聚氰胺脲尿酸盐(MCA)的原位制备及阻燃PA6复合材料的一体化制备。表明,PA6基体树脂中原位生成的MCA为长纤状粒子,长径比高达20。当阻燃剂质量分数为10%时,材料的阻燃性能达UL 94 V-0级,拉伸强度为70.6 MPa,缺口冲击强度为5.0 kJ/m²,远优于传统MCA阻燃PA6。

PA1111 郑州大学^[15]以十一碳二元酸和十一碳二元胺为原料合成了PA1111。结果表明,PA1111的各种物理、力学性能与长碳链PA11、PA12、PA1212、PA1313等的物理、力学性能接近,是一种新型的性能优良的长碳链PA。

PA11/(E/VAL)高阻隔材料 中北大学^[16]以DCP为交联剂,采用原位交联技术制备PA11/(乙烯/乙烯醇)共聚物(E/VAL)高阻隔材料。结果表明,DCP的质量分数为1.5%时,E/VAL以相互交叠的不连续的片层状结构分散于PA11树脂中,其力学性能和阻隔性能得到大幅度提高。

PA6/ABS合金 武汉工程大学^[17]采用固相接枝法制备了马来酸酐(MAH)接枝ABS(ABS-g-MAH),并以ABS-g-MAH为增容剂制备了PA6/ABS合金。当ABS-g-MAH质量分数为10%时,合金的冲击强度与未添加增容剂的合金相比提高了30%左右,其拉伸强度、弯曲强度也显著提高。

FR-PA66 中北大学^[18]以自制双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)、PA66盐为原料,通过两步共缩聚反应制得了无卤阻燃共聚酰胺66(FR-PA66)。结果表明,FR-PA66的热分解温度及残炭率均高于PA66;共聚单体BCPPO的引入提高了FR-PA66的热稳定性,且有一定的阻燃作用。

改性PA6 湖南科技职业学院^[19]采用马来酸单酯稀土(RETM)对硅灰石表面进行包覆后改性PA6。结果表明,采用RETM包覆处理的硅灰石改性PA6的拉伸强度、缺口冲击强度、耐磨损性能都得到了提高,吸水率及成型收缩率显著降低。

PA6/PP共混物 长春工业大学等^[20]用同向双螺杆挤出机制备了MAH、苯乙烯(St)多单体熔融接枝聚丙烯[PP-

g-(St-MAH)],将其作为增容剂与PA6/PP共混得到PA6/PP/PP-g-(St-MAH)共混物。结果表明,当增容剂含量为15~20份时,共混物的冲击强度和拉伸屈服强度达最大值。

阻燃PA6/GF 浙江大学^[21]研究了聚溴化苯乙烯(PBS)对GF增强PA6阻燃和力学性能的影响。结果表明,随PBS用量增加,PA6/GF的氧指数增加,阻燃性提高,当PBS质量分数为20%时,PA6/GF的垂直燃烧达到FV-0级;当改性水滑石(HT)质量分数为5%时,烟释放速率降低27.6%,且对阻燃PA6/GF的力学性能影响不大。

PA66/HDPE共混物 天津科技大学^[22]以(乙烯/辛烯)共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)作为HDPE/PA66共混物的反应性增容剂,采用熔融挤出法制备了PA66/HDPE/POE-g-MAH共混物。结果表明,通过POE-g-MAH的反应性增容作用,改善了PA66/HDPE共混物的界面粘结,促进了分散相粒子的细化,显著提高了共混物的力学和热致形状记忆性能,并缩短了塑化时间。

PA6/硅烷交联PE阻隔材料 江苏工业学院^[23]通过硅烷交联聚乙炔(PE)与PA6共混制备阻隔材料。结果表明,当交联时间为6 h时,表现出良好的阻隔性能;当PA6质量分数为16%时,阻隔材料综合性能较好。

PA6/无机纳米复合材料 北京化工大学等^[24]通过熔融共混法制备了PA6/SiO₂包覆纳米CaCO₃、PA6/纳米SiO₂、PA6/纳米CaCO₃复合材料。结果表明,三者相比,PA6/SiO₂包覆纳米CaCO₃的综合力学性能最优,当SiO₂包覆纳米CaCO₃的添加量为0.5份时,缺口冲击强度提高13%,断裂伸长率提高169%,拉伸强度和弯曲弹性模量也有所提高。

MC尼龙6/纳米ZnO复合材料 辽宁石油化工大学等^[25]采用硅烷偶联剂修饰纳米ZnO制备了MC尼龙6/纳米ZnO复合材料。表明,当纳米ZnO质量分数为1%时复合材料的力学性能最优,拉伸强度比纯MC尼龙6提高25.6%,断裂伸长率提高165.6%,简支梁冲击强度提高70.1%。辽宁石油化工大学等^[26]将铝酸酯偶联剂和纳米ZnO同时用超声分散在熔融的己内酰胺中,一步原位聚合制备单体浇铸MC尼龙6/纳米ZnO复合材料。结果表明,当超声温度为80℃、超声时间为20 min、偶联剂质量分数为1.0%时,合成的MC尼龙6/纳米ZnO复合材料力学性能最优。

MC尼龙/C₃₀复合材料 河北工程大学^[27]以己内酰胺单体和经氧化处理的碳纤维三维编织物(C₃₀)为原料,采用原位聚合法制备了C₃₀增强浇铸尼龙(MC尼龙/C₃₀)复合材料。结果表明,C₃₀经过氧化处理后所制MC尼龙/C₃₀复合材料的摩擦系数明显小于C₃₀未经氧化处理的MC尼龙/C₃₀复合材料。

MC尼龙/钛酸钾晶须复合材料 江苏大学^[28]采用单体浇铸工艺制备了MC尼龙/钛酸钾晶须复合材料。经干摩擦实验后发现,未水浴处理试样的摩擦系数易受吸水性的影响而不稳定,而水浴处理试样的摩擦系数能较快地达到稳定;水浴处理MC尼龙/钛酸钾晶须复合材料能明显改善吸水性

对摩擦性能的影响。

MC 尼龙/纳米 CaCO_3 复合材料 广东轻工职业技术学院^[29] 采用在 MC 尼龙聚合过程中添加纳米 CaCO_3 和石墨制备改性 MC 尼龙的方法,比较了改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的性能,并用改性 MC 尼龙制成糖厂榨糖机上的轴瓦,生产试用后可满足用户的使用要求。

MC 尼龙/MMT 纳米复合材料 广东轻工职业技术学院^[30] 介绍了采用在 MC 尼龙聚合过程中添加适量的纳米蒙脱土(MMT)制备 MC 尼龙/MMT 纳米复合材料的方法。将 MC 尼龙/MMT 纳米复合材料与普通 MC 尼龙进行性能比较,其维卡温度、弯曲强度、硬度和耐磨性比普通 MC 尼龙都有明显提高。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC/ABS 共混物 上海交通大学^[31] 以三氯氧磷、季戊四醇和二乙氧基氨基丙基硅甲烷为原料合成了一种磷硅阻燃剂 PN。将 PN 与 PC/ABS 体系共混后研究了 PN 对 PC/ABS 共混物性能的影响。结果表明,当 PN 的添加量从 0 增加到 30 份时,PC/ABS 共混物的极限氧指数由 21% 增加到 29%;当 PN 添加量超过 20 份后,共混物的阻燃等级能够达到 UL 94 V-1 级。

PC/ABS 合金 株洲时代新材料科技股份有限公司等^[32] 研究了 PC/ABS 合金的相容性及适宜的合金比例,探讨了(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)对 PC/ABS 合金的增容和增韧作用。结果表明,在 PC/ABS 合金(70/30)体系中,加入 6 份 MBS 形成的复合材料与未加入 MBS 相比,冲击强度提高了 40 kJ/m^2 。

阻燃 PC/ABS 合金 青岛大学^[33] 以齐聚磷酸酯(BDP)作为添加型阻燃剂制备了阻燃 PC/ABS 合金。结果表明,阻燃剂 BDP 对 PC/ABS 有良好的阻燃效果。

PC/PMPSQ 复合材料 华东理工大学^[34] 研究了不同含量聚甲基苯基硅氧烷微球(PMPSQ)对 PC 性能的影响。表明,PMPSQ 质量分数为 5% 时,冲击强度达到最大值,较空白 PC 提高了 71.5%;氧指数达到 32.1%,较空白 PC 提高了 23.0%。PC 的 T_g 从空白时的 144.5°C 降低至 139.1°C ,PMPSQ 可改善材料的加工性能。

PC/HAP 纳米复合材料 四川大学^[35] 采用低剪切应力分散混合方法制备了不同含量的 PC/羟基磷灰石(HAP)纳米复合材料。结果表明,HAP 可显著提高材料的最大热失重温度及热稳定性。

PC/MWNTs 复合材料 南昌大学^[36] 采用熔融混炼法制备 PC/单壁碳纳米管(MWNTs)复合材料。结果表明,MWNTs 质量分数 1%~2% 时为复合材料的导电阈值。在 MWNTs 质量分数为 3% 时复合材料的流动性最好。

PC/bPE 共混材料 陕西理工学院^[37] 通过熔融接枝的方法制备了双峰聚乙烯接枝马来酸酐(bPE-g-MAH)作为 PC/双峰聚乙烯(bPE)共混材料的增容剂,提高了共混材料的冲击强度和耐溶剂开裂性能。

PC/HBPS 共混物 常熟理工学院等^[38] 通过熔融共混法将自制的低粘度高支化聚苯乙烯(HBPS)添加到高粘度的 PC 中共混改性。结果表明,共混物的复数模量都比纯 PC 低,损耗角都比纯 PC 大。

1.4 聚甲醛(POM)

POM/COPA / CaCO_3 复合材料 大连工业大学^[39] 采用物理共混法制备了 POM/纳米 CaCO_3 及 POM/ CaCO_3 /共聚尼龙(COPA)复合材料。结果表明,当纳米 CaCO_3 质量分数为 2% 时,POM/纳米 CaCO_3 体系的缺口冲击强度出现最大值,比纯 POM 提高了约 50%;同时,纳米 CaCO_3 的加入还在不同程度上提高了 POM 的热稳定性。

POM/GF 复合材料 大连工业大学^[40] 研究了 GF 含量、偶联剂的种类与添加量对复合材料的力学性能的影响。结果表明,随着偶联剂和 GF 含量的增加,复合材料的力学性能明显提高。

1.5 饱和聚酯

PET/NAMB 复合材料 华东理工大学^[41] 制备了纳米凹凸棒母料(NAMB),并将其与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混。结果表明,NAMB 均匀分散在 PET 基体中呈“海-岛”结构,它的加入较大程度地提高了复合材料的缺口冲击强度,同时提高了复合材料的结晶度。

高粘度 PET/PPS 共混物 华南理工大学等^[42] 通过在高粘度 PET 中加入聚苯硫醚(PPS),经熔融共混挤出制备 PET/PPS 共混物。结果表明,当 PPS 质量分数为 5% 时,共混物的综合性能最佳,且具有良好的成型加工性能。

PET/纳米 BaSO_4 复合材料 华东理工大学等^[43] 通过熔融共混法制备 PET/纳米 BaSO_4 复合材料。结果表明,当纳米 BaSO_4 质量分数为 2% 时,PET/纳米 BaSO_4 复合材料的力学性能最优,对比纯 PET 试样,其拉伸强度和弯曲强度分别提高 16% 和 18.6%,拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别提高 32% 和 14%,纳米 BaSO_4 也可提高 PET 的热变形温度。

PET/粘土纳米复合材料 中国科学院化学研究所等^[44] 采用原位聚合法制备了 PET/粘土纳米复合材料。结果表明,在原位聚合过程中由粘土所释放的金属元素在 PET 的结晶过程中有显著的成核作用,是影响 PET/粘土纳米复合材料结晶行为的重要因素。

抗静电 PET 华南理工大学等^[45] 研究了聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)对抗静电 PET 树脂性能的影响。发现,在抗静电 PET 树脂中加入 PSSNa,可提高抗静电 PET 树脂的热稳定性及结晶温度,并且进一步降低抗静电 PET 树脂的电阻率。

PET 抗静电复合材料 武汉理工大学^[46] 以 PET 为基体树脂研究了 3 种不同类型的抗静电剂与 PET 熔融共混制备的抗静电复合材料的力学性能、抗静电性能及微观形态。结果表明,当 2 种母料的质量分数均为 3% 时,可使 PET 复合材料的表面电阻率均降低 6~7 个数量级,而对复合材料的力学性能影响不大;非离子型表面活性剂的改性效果较差。

PET/LLDPE-g-MAH/MDI 共混物 华东理工大学^[47] 采

用反应挤出工艺制备了 PET/线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LLDPE-g-MAH)/4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的共混物。结果表明,当 MDI 添加量为 1.2 份时, PET/LLDPE-g-MAH/MDI 共混物的冲击强度达到 26.9 kJ/m^2 , 比未加入 MDI 时增加了 144%。

PET/AIOOH 纳米复合材料 青岛大学^[48]用原位聚合法制备出 PET/氢氧化铝气凝胶(AIOOH)纳米复合材料。结果表明,制备出的纳米复合材料的热释放速率和生烟量都明显低于普通 PET。

PBT/PA610 合金 郑州大学^[49]选用含有环氧官能团的乙烯类三元共聚物(PTW)和环氧树脂(EP)为复合增容剂,采用熔融挤出法制备了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/PA610 合金。结果表明,当 PBT/PA610/PTW/EP 的质量比为 70/30/17/3 时,合金的缺口冲击强度比 PBT 提高了 344.8%;增容剂的加入使合金中 PBT 的结晶温度升高、结晶速率增大,但使合金的结晶度有所降低。

PBT/HNTs 复合材料 华南理工大学^[50]采用熔融共混法制备了 PBT/埃洛石纳米管(HNTs)复合材料。结果表明,随着 HNTs 用量的增加,复合材料的拉伸性能、弯曲性能和维卡软化温度明显提高。

1.6 改性聚苯醚(mPPO)

PPO/PB 共混物 华东理工大学^[51]将聚苯醚(PPO)与聚丁二烯(PB)共混制得 PPO/PB 共混物。研究表明,在 PPO 与 PB 的共混物中加入增容剂可以有效地提高共混物的相容性,共混物的溶解温度宜控制在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$; 复合材料层压板具有优异的介电性能、较好的力学性能、良好的耐溶剂性能和低的吸水率。

2 特种工程塑料

2.1 热塑性聚酰亚胺(PI-T)

PI-T/CF 复合材料 南京工业大学^[52]采用空气氧化法和硝酸氧化法对 CF 进行表面处理,研究热塑性聚酰亚胺(PI-T)/CF 复合材料的力学性能。结果表明,PI-T/CF 复合材料拉伸强度和弯曲强度分别提高 10% 和 14%。

PI-T/石墨复合材料 南京工业大学^[53]用热压成型工艺制备石墨填充 PI-T 复合材料,考察复合材料的力学性能及干摩擦和油润滑条件下的摩擦磨损性能。结果表明,石墨质量分数为 30% 时复合材料磨损率仅为纯树脂的 2.9%。

PI-T/GF 复合材料 南京工业大学^[54]采用热模压成型工艺制备 GF 增强 PI-T(PI-T/GF)复合材料。实验表明,GF 的加入可增加复合材料的 T_g , 并显著提高材料在高温环境下的弯曲性能,而大尺寸填料的作用更加明显。

2.2 聚苯硫醚(PPS)

PPS/PA66/T-ZnOw 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所等^[55]采用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)进行表面改性,制备了相应的聚苯硫醚(PPS)/PA66/T-ZnOw 复合材料。结果表明,两种偶联剂均提高了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。

其中钛酸酯偶联剂改性 T-ZnOw 与 PPS/PA66 复合后所得材料的力学性能优于硅烷偶联剂改性 T-ZnOw 的材料。

PPS/PA6/纳米 CaCO_3 三元复合材料 四川大学^[56]通过熔融挤出制备了 PPS/PA6/纳米 CaCO_3 三元复合材料。结果表明,纳米 CaCO_3 的加入使 PPS 粘度上升而使 PA6 的粘度略有下降。

PPS/GF 复合材料 华东理工大学等^[57]用不同长度及不同形式的 GF 增强 PPS,研究了 GF 的长度及形式对 PPS/GF 复合材料冲击性能的影响。结果表明,注射成型的短 GF 增强 PPS(纤维长度小于 0.18 mm)其冲击强度为 14.4 kJ/m^2 ,随着注塑试样中纤维长度的增加,其冲击强度可达到 23.0 kJ/m^2 。

2.3 聚醚酮类

PEEK/MWNTs 复合材料 北京航空航天大学^[58]利用固体合金化方法制备了不同质量比的聚醚醚酮(PEEK)/MWNTs 复合材料。结果表明,固体合金化方法能实现 MWNTs 在 PEEK 基体中的短切与良好分散,有利于导电网络的形成;PEEK/MWNTs 复合材料的交流电性能参数随频率和 MWNTs 含量的变化而有规律地变化。

HPDEEK-PEP 吉林大学等^[59]采用亲核取代反应,通过 $A_2 + B_3$ 方法制备了含联苯结构氟封端超支化聚醚醚酮(HPDEEK-F),用 4-苯乙炔苯酚与得到的 HPDEEK-F 反应,制得苯乙炔封端的超支化聚醚醚酮(HPDEEK-PEP)。结果表明,HPDEEK-PEP 的 T_g 及热稳定性均高于 HPDEEK-F。

微波法合成 PEEK 中南民族大学^[60]研究了微波辐射下,以无水碳酸钾为催化剂,4,4'-二氟二苯甲酮(DFBP)和 4,4'-联苯酚发生亲核取代反应制备 PEEK。结果表明,相对于常规加热而言,微波加速了反应的进行,PEEK 特性粘度值为 0.53 dL/g ,合成的 PEEK 具有半结晶性能。

PEEK/HAP/CF 复合材料 中国科学院金属研究所^[61]制备 PEEK/HAP/CF 复合材料。结果表明,CF 的引入显著提高了 PEEK/HAP/CF 的强度和模量,且其强度和模量在一定范围内具有更大的可设计性,PEEK/HAP/CF 复合材料具有良好的生物活性。

2.4 聚四氟乙烯(PTFE)

混杂填料增强 PTFE 复合材料 南京农业大学^[62]采用摩擦磨损试验机对纳米 SiC 、 MoS_2 和石墨填充聚四氟乙烯(PTFE)复合材料在干摩擦条件下与 45°HRC 钢对磨时的摩擦磨损性能进行研究。表明,实验中质量分数 5% 纳米 SiC 和 3% MoS_2 填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能最好,且在高载荷下的摩擦磨损性能尤为突出,具有一定的应用价值。

PTFE/CF 复合材料 湖南工程学院^[63]研究了不同 CF 填料比例对 PTFE 耐磨性、摩擦系数、表面硬度、冲击韧性等性能的影响。结果表明,添加 CF 使 PTFE 的耐磨性大大提高,摩擦系数增大,表面硬度增大。

PTFE/空心玻璃微珠复合材料 武汉理工大学^[64]采用共混法制备了 PTFE/空心玻璃微珠复合材料。结果表明,加

入适量的玻璃微珠可以提高复合材料的隔热性能,降低复合材料的密度,提高复合材料的压缩强度。

PTFE/硅灰石复合材料 南京工业大学^[65]利用钛酸酯、硅烷偶联剂和硬脂酸对硅灰石进行表面改性,并对改性后的硅灰石进行类似于 PTFE 复合加工过程中的热处理。结果表明,硅烷偶联剂改性的硅灰石比其它改性剂能够更有效地提高复合材料的摩擦学性能和力学性能。

3 通用塑料改性

3.1 聚乙烯(PE)

HDPE/木粉复合材料 上海交通大学^[66]研究了不同种类的增容剂对 HDPE/木粉复合材料性能的影响。结果表明,HDPE/木粉复合材料的拉伸强度、弯曲强度均随马来酸酐接枝 HDPE(HDPE-g-MAH)含量的增加而增大;复合材料的缺口冲击强度随甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝低密度聚乙烯(LDPE)的增加而提高;复合材料的拉伸强度、弯曲强度随木粉含量的增加而增大。

UHMWPE/PP-X/PP 共混物 四川大学^[67]采用自制的交联聚丙烯(PP-X)与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、PP 共混制得 UHMWPE/PP-X/PP 共混物。结果表明,在力学性能改变不大的情况下,当 UHMWPE/PP-X/PP 的质量比为 80/20/10 时,共混物的磨痕宽度比纯 UHMWPE 的磨痕宽度、摩擦系数分别下降了 21.73% 和 39.90%,比 UHMWPE/PP(100/10)共混物分别下降了 2.0% 和 18.83%。

HDPE/WRP 共混物 四川大学^[68]考察了废胶粉(WRP)粒径和用量、共混时间、温度及(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)用量对 HDPE/WRP 力学性能的影响。结果表明,E/VAC 的加入增强了共混物之间的界面结合力,提高了共混物的物理、力学性能。该共混物可作为热塑性弹性体使用。

HDPE/MWNTs 导电复合材料 中科院上海应用物理化学研究所^[69]利用熔融共混法制备了 HDPE/MWNTs 导电复合材料。结果表明,当 MWNTs 质量分数达到 8% 时,粘度和损耗模量随含量增加的幅度明显增大。

膨胀型阻燃 PE/(E/VAC)材料 华南理工大学^[70]将超支化三 化合物与多聚磷酸铵构成的膨胀型阻燃剂用于制备阻燃 PE/(E/VAC)材料。结果表明,质量分数 2% 的硅酸镁能有效促进成炭过程,提高阻燃性能且无熔滴。与未添加硅酸镁相比,氧指数由 35% 提高到 38.5%。

3.2 聚丙烯(PP)

透明 PP 材料 山东理工大学^[71]用(乙烯/辛烯)共聚物(POE)对透明 PP 进行了增韧改性实验。结果表明,POE 能大幅度改善材料的常温和低温冲击韧性;透明 PP 材料具有好的低温韧性,可在低温环境下使用。

改性 PP 专用料 鞍山君利工程塑料有限公司^[72]探讨了采用双螺杆挤出机生产中华 A1 下护板改性 PP 专用料的配方和工艺。采用新研制的下护板改性 PP 专用料生产的下护板可满足中华 A1 下护板的使用要求。

PP/硫酸钙晶须复合材料 江苏技术师范学院等^[73]采用活性硫酸钙晶须、增韧剂 POE 和其它助剂与共聚 PP 通过熔融挤出共混制得 PP/硫酸钙晶须复合材料。结果表明,硫酸钙晶须在 PP 中分布均匀,能起到明显的增强作用。

PP/POE/SiO₂ 复合材料 四川大学^[74]在经预处理的 SiO₂ 表面上通过乳液聚合反应接枝丙烯酸乙酯,制得 PP/POE/SiO₂ 复合材料。结果表明,复合材料的冲击强度和断裂伸长率均得到提高,在 SiO₂ 质量分数为 4% 时,PP 的 β 晶峰的强度最强。

PP/共聚 PP/POE 共混物 沈阳化工学院^[75]研究了 POE 用量、共聚 PP 用量对 PP(T30S)/POE 和 PP(F401)/POE 共混物的力学性能、流动性能的影响。结果表明,PP(F401)/POE 共混物的冲击强度提高显著,而两种共混物的加工性能均较好;PP(F401)/共聚 PP/POE 共混物的综合性能最好。

PP/纳米 CaCO₃ 复合材料 南京金杉汽车工程塑料有限责任公司等^[76]分别采用钛酸酯、硅烷、铝酸酯偶联剂等对纳米 CaCO₃ 进行表面处理,通过熔融共混法制备了 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料。结果表明,经过 3 种偶联剂处理后的纳米 CaCO₃ 能显著提高 PP 的缺口冲击强度,其中钛酸酯偶联剂的处理效果最佳,当纳米 CaCO₃ 质量分数为 7% 时,对 PP 的改性效果最好,缺口冲击强度提高了 38%,弯曲弹性模量提高了 33%。

PP/莫来石复合材料 四川大学等^[77]采用熔融共混工艺制备了 PP/莫来石复合材料。结果表明,莫来石粉体在 PP 基体中能均匀分散,随莫来石用量的增加,复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度增大,加入莫来石后 PP 的热分解温度升高,耐热性提高。

PP/SAN/纳米 CaCO₃ 共混物 广州市合成化学有限公司等^[78]研究了纳米 CaCO₃ 对 PP/(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)共混物相容性的影响。研究表明,随着纳米 CaCO₃ 用量的增加,PP/SAN(50/50)/纳米 CaCO₃ 共混物的力学性能呈上升趋势。

PP/EP 复合材料 四川大学^[79]在 PP 基体中加入 EP、固化剂、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH),通过动态固化制备了 PP/EP 复合材料。结果表明,PP-g-MAH 作为反应性增容剂,改善了 PP/EP 复合材料的力学性能。

PP/GF/LLDPE/EPDM 共混物 天津科技大学^[80]研究了 GF、LLDPE、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)对 PP 流变性能、力学性能、热性能和硬度的影响。结果表明,GF、LLDPE、EPDM 复配可综合提高 PP 的力学性能、硬度及热变形温度。

PP/无机纳米粒子/POE-g-MAH 三元复合材料 贵州大学等^[81]采用熔融共混法分别制备了 PP/纳米 SiO₂/POE-g-MAH 和 PP/纳米 TiO₂/POE-g-MAH 两种复合材料。结果表明,在 POE-g-MAH 的质量分数为 5%,纳米粒子的质量分数为 2% 时,PP/无机纳米粒子/POE-g-MAH 复合材料的综合力

学性能达到最佳。

PP/PA6 复合材料 贵州大学等^[82]通过熔融共混法制备了 PP/PA6 复合材料。研究了 PA6 和不同增容剂 (PP-g-MAH 和 POE-g-MAH) 对 PP 性能的影响。结果表明,加入质量分数 8% PA6 和质量分数 5% 增容剂时,复合材料的综合力学性能最佳。

PP/PA6/OREC 纳米复合材料 重庆工学院等^[83]采用阳离子交换反应法制备了有机累托石 (OREC),在 PP 中添加 PP-g-MAH 增容剂,通过熔融共混制备了 PP/OREC 以及 PP/PA6/OREC 复合材料。结果表明,OREC 在 PP/PA6/OREC 中的分散效果及对力学性能的改善要好于 PP/OREC; PP-g-MAH 的最佳质量分数为 9%~10%。

PP/MMT 复合材料 青岛理工大学等^[84]选用几种不同型号蒙脱土 (MMT) 分别与 PP 进行熔融插层共混制得 PP/MMT 复合材料。结果表明,MMT 可使复合材料的拉伸强度提高 7%,弯曲强度提高 16%。

3.3 聚氯乙烯 (PVC)

PVC/MWNTs 复合材料 合肥工业大学^[85]采用 RAFT 活性聚合方法在 MWNTs 表面接枝聚合物链。然后与 PVC 通过熔融共混方法复合,制备了 PVC/MWNTs 复合材料。表明接枝聚合物链的 MWNTs 显著提高了 PVC 的拉伸强度。

抗菌 PVC 纳米复合材料 青岛科技大学^[86]利用钛酸酯偶联剂对 ZnO/Ag 纳米抗菌剂改性处理,将改性后的抗菌剂与 PVC 均匀混合后混炼压片制得抗菌 PVC 纳米复合材料。结果表明,改性后的 ZnO/Ag 纳米抗菌剂沉降率由 94.0% 减小到 0.4%,亲油性和稳定性提高;抗菌 PVC 复合材料对大肠杆菌的抗菌率达 99% 以上。

PVC/OMMT 复合材料 青岛科技大学等^[87]采用热重分析研究了有机蒙脱土 (OMMT) 用量对 PVC 复合材料热降解过程的影响,并采用 Flynn-Wall-Ozawa 方法分析计算得到了复合材料体系的表现活化能。

3.4 聚苯乙烯 (PS)

增韧阻燃 HIPS 江苏技术师范学院^[88]采用接枝 EPDM、K 胶、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (SBS) 和粉末丁腈橡胶 (NBR) 为高分子材料增韧剂,十溴联苯醚和 Sb_2O_3 为阻燃剂,HIPS 为基体树脂通过共混、挤出制得增韧阻燃 HIPS 复合材料。

PS/纳米莫来石复合材料 中国矿业大学^[89]采用优质煤系高岭土煅烧制备的纳米莫来石对 PS 进行改性研究,通过机械共混的方法制备了 PS/纳米莫来石复合材料。结果表明,2% 的偶联剂包覆改性的纳米莫来石改性 PS 的效果最为显著;纳米莫来石质量分数为 2.5% 左右时,改性 PS 的拉伸强度和缺口冲击强度达到峰值。

3.5 其它

PTT/sPS 共混物 暨南大学^[90]经双螺杆挤出机熔融挤出制备聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT)/间规聚苯乙烯 (sPS) 共混物,研究共混物的微观形态、晶体结构、结晶与熔融行为。

无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料 上海交通大学^[91]以 POE 为基体、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为阻燃剂、E/VAC 为增容剂,制备了一种应用于无卤阻燃电缆料的高性能复合材料。结果表明,当引发剂为 0.1 份、交联剂为 2 份、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为 140 份、E/VAC 为 10 份时,制备的无卤阻燃硅烷交联 POE 复合材料具有优异的力学性能、阻燃性能和耐高温老化性能,符合无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的技术标准。

PUR-T/Al(OH)₃ 纳米复合材料 河南科技大学^[92]以热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T) 为基体,纳米 Al(OH)₃ 作为主要改性剂,采用溶液-凝胶法制备 Al(OH)₃/聚醚分散体系,原位聚合法制备 PUR-T/Al(OH)₃ 纳米复合材料。结果表明,在纳米 Al(OH)₃ 质量分数为 4% 时,拉伸强度增加 60%,在纳米 Al(OH)₃ 质量分数为 3% 时,断裂伸长率达到最大值 645%。

PUR 弹性体/纳米 SiO₂ 复合材料 洛阳理工学院^[93]采用预聚体法制备了 PUR 弹性体/纳米 SiO₂ 复合材料,通过 Al(OH)₃ 对纳米 SiO₂ 表面改性及超声波分散的方法来提高纳米 SiO₂ 在 PUR 基体中的分散性。结果表明,当纳米 SiO₂ 的质量分数为 2% 和 3% 时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别达到最大。

SBR/PP 动态硫化热塑性弹性体 华南理工大学^[94]研究了 PP/橡塑比、硫化体系和不同填料对丁苯橡胶 (SBR)/PP 动态硫化热塑性弹性体力学性能的影响。结果表明,SBR/PP 质量比为 70/30,硫磺的用量为 1.25 份左右 (或 DCP 的用量为 1.5 份左右),沉淀白炭黑用量为 30 份,滑石粉用量为 30 份时,共混物的综合力学性能较好。

4 结语

纵观 2008 年我国热塑性工程塑料的发展,可以看出我国工程塑料的研究水平还不太高。2008 年我国热塑性工程塑料的需求还是在电子电气、汽车、铁路、公路建设等领域,最近有向医疗方向发展的趋势。今后,受国家一系列拉动内需政策的影响,国内部分品种的工程塑料需求量还会上升,比如在铁路建设中,铁轨枕垫、车厢衬垫等都需要用工程塑料。因此,未来我国热塑性工程塑料的发展还有很大的空间,我国的工程塑料产业还是处于产需两旺的佳境。

参考文献

- [1] 陆波,等.工程塑料应用,2008,36(1):24-26.
- [2] 于杰,等.高分子材料科学与工程,2008,24(1):55-58.
- [3] 赵洪凯,等.高分子材料科学与工程,2008,24(1):24-27.
- [4] 郭建兵,等.塑料,2008,37(3):25-27.
- [5] 董智贤,等.工程塑料应用,2008,36(2):16-20.
- [6] 刘军辉,等.高分子材料科学与工程,2008,24(10):107-111.
- [7] 傅荣政,等.工程塑料应用,2008,36(10):26-28.
- [8] 陈如意,等.工程塑料应用,2008,36(4):9-13.
- [9] 许丽丹,等.中国塑料,2008,22(1):49-53.
- [10] 罗筑,等.高分子材料科学与工程,2008,24(2):107-110.
- [11] 马晓峰,等.塑料工业,2008,36(5):19-21.
- [12] 杜芹,等.高分子材料科学与工程,2008,24(6):88-91.

- [13] 刘琳,等.工程塑料应用,2008,36(2):12-15.
- [14] 汤洪梅,等.高分子材料科学与工程,2008,24(2):51-54.
- [15] 姜涛,等.工程塑料应用,2008,36(3):9-12.
- [16] 丁正亚,等.中国塑料,2008,22(1):35-39.
- [17] 王培鹏,等.合成树脂及塑料,2008,25(2):35-40.
- [18] 杨晓峰,等.工程塑料应用,2008,36(9):58-61.
- [19] 杨中文,等.工程塑料应用,2008,36(6):9-12.
- [20] 敖玉辉,等.工程塑料应用,2008,36(6):13-17.
- [21] 王海龙,等.工程塑料应用,2008,36(6):18-21.
- [22] 陶磊,等.塑料科技,2008,36(11):50-54.
- [23] 熊煦,等.塑料科技,2008,36(10):48-51.
- [24] 陈煌,等.塑料,2008,37(2):50-53.
- [25] 周莉,等.工程塑料应用,2008,36(4):14-17.
- [26] 周莉,等.现代塑料加工应用,2008(3):35-37.
- [27] 牛兰芹,等.工程塑料应用,2008,36(4):21-24.
- [28] 李长生,等.工程塑料应用,2008,36(1):4-7.
- [29] 王玫瑰,等.工程塑料应用,2008,36(9):51-53.
- [30] 王玫瑰,等.塑料工业,2008,36(9):65-67.
- [31] 闵峰,等.工程塑料应用,2008,36(4):5-8.
- [32] 石建江,等.塑料科技,2008,36(6):32-37.
- [33] 杜少忠,等.高分子材料科学与工程,2008,24(9):100-103.
- [34] 王江波,等.中国塑料,2008,22(1):25-28.
- [35] 郑怡磊,等.高分子材料科学与工程,2008,24(4):62-65.
- [36] 祝芳南,等.塑料工业,2008,36(8):17-19.
- [37] 杨晓明,等.现代塑料加工应用,2008(3):28-30.
- [38] 李爱英,等.塑料科技,2008,36(5):44-47.
- [39] 曲敏杰,等.大连工业大学学报,2008,27(1):66-69.
- [40] 曲敏杰,等.塑料科技,2008,36(3):36-39.
- [41] 王海洋,等.工程塑料应用,2008,36(1):17-19.
- [42] 王冰,等.工程塑料应用,2008,36(2):4-7.
- [43] 张振涛,等.工程塑料应用,2008,36(2):8-11.
- [44] 管国虎,等.工程塑料应用,2008,36(3):53-57.
- [45] 王晓茹,等.塑料工业,2008,36(4):20-22.
- [46] 陈珂,等.工程塑料应用,2008,36(6):5-8.
- [47] 徐东东,等.塑料工业,2008,36(2):11-13.
- [48] 张萍,等.塑料,2008,37(2):53-57.
- [49] 付鹏,等.工程塑料应用,2008,36(12):20-23.
- [50] 黄志方,等.塑料工业,2008,36(5):29-31.
- [51] 王海兵,等.塑料工业,2008,36(2):47-50.
- [52] 宋艳江,等.复合材料学报,2008,25(5):64-68.
- [53] 黄丽坚,等.材料科学与工程学报,2008,26(2):268-272.
- [54] 宋艳江,等.南京工业大学学报:自然科学版,2008,30(3):43-46.
- [55] 吕召胜,等.工程塑料应用,2008,36(5):10-13.
- [56] 王波,等.塑料工业,2008,36(11):55-57.
- [57] 翟欢,等.塑料工业,2008,36(5):64-69.
- [58] 詹茂盛,等.塑料,2008,37(2):8-13.
- [59] 陈杰,等.吉林大学学报:理学版,2008,46(2):346-350.
- [60] 尹君,等.中南民族大学学报:自然科学版,2008,27(1):23-25.
- [61] 冯惺.材料研究学报,2008,22(1):18-25.
- [62] 路琴,等.塑料,2008,37(3):15-18.
- [63] 何丽红,等.湖南农机学报:学术版,2008(2):15-18.
- [64] 张明强,等.塑料工业,2008,36(9):13-15,32.
- [65] 孙庆杰,等.工程塑料应用,2008,36(8):13-16.
- [66] 熊成,等.工程塑料应用,2008,36(5):22-25.
- [67] 周勇,等.工程塑料应用,2008,36(12):9-12.
- [68] 王星义,等.塑料工业,2008,36(8):20-22.
- [69] 陈西良,等.高分子材料科学与工程,2008,24(1):87-90.
- [70] 王宇旋,等.塑料科技,2008,36(6):38-42.
- [71] 赵海燕,等.工程塑料应用,2008,36(2):25-29.
- [72] 赵文聘,等.工程塑料应用,2008,36(4):48-50.
- [73] 周健,等.工程塑料应用,2008,36(11):19-22.
- [74] 吴照勇,等.高分子材料科学与工程,2008,24(1):67-70.
- [75] 刘西文,等.塑料工业,2008,36(1):29-31.
- [76] 韩琛,等.塑料工业,2008,36(5):22-24.
- [77] 刘琼琼,等.塑料工业,2008,36(11):20-23.
- [78] 匡俊杰,等.塑料工业,2008,36(3):51-54.
- [79] 王林春,等.塑料科技,2008,36(11):60-64.
- [80] 刘晶,等.塑料科技,2008,36(10):44-47.
- [81] 王珏,等.塑料科技,2008,36(10):36-39.
- [82] 伍玉娇,等.塑料科技,2008,36(2):30-34.
- [83] 王振林,等.塑料科技,2008,36(2):42-46.
- [84] 王平华,等.高分子材料科学与工程,2008,24(1):36-38.
- [85] 李镇江.合成树脂及塑料,2008,25(1):23-26.
- [86] 高光涛,等.工程塑料应用,2008,36(8):60-63.
- [87] 周健,等.工程塑料应用,2008,36(2):21-24.
- [88] 贾志永,等.塑料,2008,37(2):42-46.
- [89] 林志丹,等.工程塑料应用,2008,36(1):48-50.
- [90] 徐伟,等.工程塑料应用,2008,36(12):13-16.
- [91] 付青存,等.弹性体,2008,18(2):12-15.
- [92] 刘少兵,等.塑料工业,2008,36(2):38-40.
- [93] 何淳淳,等.弹性体,2008,18(3):36-40.
- [94] 潘玮,等.塑料工业,2008,36(2):41-43.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2008

Dai Fang, Xu Qihong, 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, mPPO and so on, the practicality of special engineering plastics as PI-T, PPS, PEK, PTFE and so on as well as the advance in 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 2008. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastic, modifying, blend, advance