

2007年我国热塑性工程塑料进展

闫焯 代芳 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据2007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、饱和聚酯、改性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

从2007年国内公开发表的文献看,我国科研人员对热塑性工程塑料的主要研究方向依然集中在通用工程塑料的高性能化、特种工程塑料的实用化及通用塑料的工程化。增韧、增强改性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。所用增韧剂主要有橡胶弹性体和纳米材料[蒙脱土(MMT)、 CaCO_3 、 SiO_2 、 BaSO_4 、碳纳米管(CNTs)等]两大类;所用增强材料主要有玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、炭黑(CB)、不锈钢纤维(SSF)等。纵观工程塑料工业的发展,2007年热塑性工程塑料产业化进程加快。笔者现主要对2007年我国通用工程塑料的性能改性及品种发展、特种工程塑料的开发研究现状及通用塑料的改性研究情况进行综述。

1 通用工程塑料

1.1 ABS

膨胀型无卤阻燃ABS 大连轻工业学院^[1]采用聚磷酸铵(APP)与季戊四醇组成的膨胀型阻燃剂(IFR)制备了膨胀型无卤阻燃(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)材料。研究了IFR对ABS的炭化行为、微观结构、阻燃性能、力学性能及加工性能的影响。在ABS/IFR(70/30)体系中加入适量的自制增容剂及有机蒙脱土(OMMT)制备的膨胀型无卤阻燃ABS材料具有较好的力学性能、加工性能及阻燃性能。

SSF填充ABS 北京纳盛通新材料科技有限公司等^[2]研究了ABS/SSF导电工程塑料的屏蔽效能、物理力学性能及加工性能,发现随着SSF添加量的增加,材料的屏蔽效能显著提高。

ABS/镀镍CF复合材料 天津大学^[3]采用热压工艺制备了镀镍CF增强ABS复合材料,研究了CF长度及含量对其电磁屏蔽特性的影响。发现CF长度以2~4 mm为宜,随着CF含量的增加,复合材料的电磁屏蔽效能提高,当CF质量分数为20%时,ABS/镀镍CF复合材料在0.03~1.2 GHz范围内的电磁屏蔽效能均在83 dB以上。

ABS/SMN合金 四川大学等^[4]通过熔融挤出法制备了ABS/St-MAH-NPMI共聚物(SMN)合金,对其热性能和力学性能进行了研究,发现添加25%的SMN就能使ABS的热变

形温度从70℃提高到86.6℃,且材料的刚性增加。

ABS/改性白云母复合材料 武汉理工大学^[5]利用硅烷WD-70对白云母进行表面改性处理,与ABS复合加工制备复合材料,研究了改性白云母用量对ABS复合材料力学性能的影响。发现白云母以片层状结构分布于ABS中,可有效提高ABS的刚度,在保持较好综合力学性能的基础上,能起到降低成本的作用。

ABS/PVC/纳米锡酸锌复合材料 中国地质大学等^[6]采用熔融共混法制备了ABS/聚氯乙烯(PVC)/纳米锡酸锌复合材料。当加入6份纳米锡酸锌时,复合材料的抑烟、阻燃性能最佳,缺口冲击强度达到69.93 kJ/m²,比未添加纳米填料时提高49.71%。

1.2 PA

SEBS-g-MAH和EP复合增容PA610/PC合金 郑州大学^[7]选用(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)共聚物接枝马来酸酐(MAH)(SEBS-g-MAH)和环氧树脂(EP)为复合增容剂,采用熔融挤出法制备了聚酰胺(PA)610/聚碳酸酯(PC)合金。当PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC配比为75/9(2)/25时,合金的冲击强度比不加增容剂时提高了281.4%,断裂伸长率提高了346.0%。

PA6/(E/VAL)/AA共混体系 上海交通大学^[8]在PA6与(乙烯/乙烯醇)无规共聚物(E/VAL)的共混体系(50/50)中添加第三组分丙烯酸共聚物(AA),研究了AA对共混体系相容性和性能的影响。发现适量地添加AA可引起共混体系的相分离,在保证材料具有一定阻隔性能的同时,提高了材料的力学性能。

阻燃GF增强PA66 四川大学^[9]以强极性有机胺为反应介质,通过三聚氰胺与多聚磷酸的成盐反应合成了三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)。在MPP质量分数为25%时所得材料的阻燃性能达到UL94(1.6 mm)V-0级,拉伸强度和缺口冲击强度分别达120 MPa和6.7 kJ/m²。为解决GF增强PA66材料的GF“烛芯效应”及阻燃材料难以兼具阻燃性能和力学性能的难题提供了新方法。

PA610/PC/EP合金和PA610/PC/EMG合金 郑州大学^[10]分别选用EP及(乙烯/马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯)三元共聚物(EMG)为增容剂,采用熔融挤出法制备了PA610/PC/EP合金和PA610/PC/EMG合金。当PA610/PC/EP的质量比为75/25/2时,合金的缺口冲击强度比未加入EP时提高了83.7%,比纯PA610提高了84.1%;在加入9份EMG的PA610/PC/EMG体系中再加入2份EP协同增容时,合金的缺口冲击强度比未增容时提高了142.0%。

PA6/PP合金 广东轻工职业技术学院^[11]以PP-g-MAH为增容剂,制备了PA6/PP合金。当PP-g-MAH用量为4份时,合金的力学性能最好;在PA6/PP(80/20)体系中加入4份PP-g-MAH制得合金的吸水率约为PA6的15%,缺口冲击强度分别比PA6、PP提高了72%和109%,热变形温度分别比PA6、PP提高了12℃和5.5℃。

(PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA共混物 平顶山神马工程塑料有限责任公司^[12]将PA1010盐和PA66盐按质量比9:1的比例制备了PA1010/PA66共聚物。在体系中加入SEBS-g-MAH和两种低分子增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、N-丁基苯磺酰胺(BSBA),采用共混挤出法制备了(PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA共混物。当SEBS-g-MAH质量分数为15%时,其缺口冲击强度为72.7 kJ/m²,是PA1010/PA66共聚物的16倍;拉伸强度保持率约为PA1010/PA66共聚物的83%。

PA66/MWNTs复合材料 同济大学^[13]采用混合酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行修饰,使MWNTs携带羧基基团。将修饰后的MWNTs与己二酸、己二胺进行原位聚合制备了PA66/MWNTs复合材料。MWNTs的加入提高了PA66的结晶速率和结晶温度,同时提高了其结晶完整性。

PA6/TPE共混物 四川大学^[14]通过控制MAH的用量制得不同接枝率的MAH接枝热塑性弹性体(TPE-g-MAH),利用其与PA6的反应增容作用,实现了与PA6的相容共混。研究发现TPE-g-MAH可有效地提高PA6/TPE共混物的韧性,且随着其接枝率的增加,共混物的韧性提高;同时可改善PA6/TPE共混物的界面相容性,且随着其含量的增加,相界面增容效果变好。

EPDM-g-MAH增容 PA6/ABS合金 南昌大学^[15]通过熔融共混法制备了MAH接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)增容的PA6/ABS合金。当PA6/ABS/EPDM-g-MAH质量比为90/10/10时合金的综合性能最好,尤其能显著地改善材料的冲击韧性、耐热性,降低吸水率。

MC尼龙/纳米CaCO₃/石墨复合材料 广东轻工职业技术学院^[16]通过正交实验法优化了MC尼龙/纳米CaCO₃/石墨复合材料的配方,分析了纳米CaCO₃、石墨、催化剂NaOH和助催化剂甲苯二异氰酸酯(TDI)对复合材料性能的影响。以加权综合评分法得出复合材料的优化配方为:己内酰胺100份、NaOH 0.17份、纳米CaCO₃ 2份、石墨0.40份、TDI 0.40份。

PA6/ABS合金 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心^[17]研究了(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)对PA6/ABS合金的增容作用。发现加入少量SMAH后PA6/ABS合金呈典型的“海-岛”结构,分散相分布均匀,断面呈现大量塑性变形的韧性断裂特征。

阻隔性容器吹塑专用料 湖南科技职业学院^[18]以PA6为基体,加入(聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯)共聚物为增韧增粘改性剂进行共混改性。当增韧增粘剂质量分数约为10%时,可以得到综合性能优于PA6的高阻隔性容器吹塑专用料。该材料可用作汽油、农药等的包装储罐。

PA66/纳米SiO₂复合材料 河南大学^[19]通过双螺杆二次挤出技术制得了PA66/纳米SiO₂复合材料,发现二次挤出的复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、拉伸弹性模量、简支梁缺口冲击强度较纯PA66均有很大幅度的提高,储能模量及玻璃化转变温度(T_g)均有不同程度的提高。

PA6/PA66/TLCP共混物 北京工业大学^[20]采用溶液共混法制备了PA6/PA66/热致聚酰胺液晶(TLCP)共混物。分析了TLCP对PA6/PA66相容性及结晶行为的影响。

PA6/OMMT阻燃复合材料 四川大学^[21]将PA6、OMMT和不同阻燃剂通过熔融插层法直接制备了PA6/OMMT阻燃复合材料。发现氨基硅油与OMMT具有协同阻燃效应,当氨基硅油和OMMT质量分数分别为2%和5%时,复合材料的极限氧指数(LOI)高达34%。Mg(OH)₂、氨基硅油与OMMT三者具有极强的协同阻燃效应,当Mg(OH)₂质量分数分别为30%、40%、50%时,阻燃复合材料的LOI分别为63%、60%、70%。

PA6/纳米SiO₂复合材料 湘潭大学等^[22]以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,环氧丙基三乙氧基硅烷(WD-60)为改性剂,经原位聚合制备了PA6/纳米SiO₂复合材料。经原位改性的SiO₂纳米粒子在PA6基体中分散均匀,材料的力学性能随SiO₂加入量的增加而有一定的提高。中北大学^[23]通过酰氯化法制备了有机化纳米SiO₂,用熔融共混法制备了PA6/纳米SiO₂复合材料。有机化纳米SiO₂的加入能够提高PA6的拉伸强度和冲击强度,改性效果明显好于未经表面处理的纳米SiO₂。

PA6/水滑石纳米复合材料 青岛大学^[24]利用熔融插层复合法制备了插层型PA6/水滑石纳米复合材料。发现纳米复合材料的屈服强度、拉伸强度及拉伸弹性模量都有明显提高,而冲击强度基本不变。

纳米BaSO₄增强增韧PA66复合材料 华东理工大学等^[25]通过熔融共混法制备了纳米BaSO₄增强增韧PA66复合材料。发现纳米BaSO₄对PA66有显著的增强增韧作用。当纳米BaSO₄质量分数为3%时,材料的力学性能最优,与纯PA66相比,缺口冲击强度提高17.1%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了5.74%和11.57%,且拉伸性能稍有提高。

PA6/CNTs复合材料 浙江工业大学^[26]采用3种处理方法得到了不同表面性质的CNTs,与PA6共混制备了PA6/

CNTs 复合材料。CNTs 的加入提高了改性 PA6 的储能模量和损耗模量。

MC 尼龙 6/PPO 共混物 中国科学院化学研究所等^[27] 采用水辅助分散钠基蒙脱土 (Na-MMT) 通过原位共混法制备了 MC 尼龙 6/PPO 共混物 (95/5)。相比于纯 MC 尼龙 6, PPO 与 Na-MMT 的协同作用提高了改性纳米复合材料的强度和韧性。

1.3 PC

PC/ABS/(E/VAC) 合金 北京化工大学^[28] 将 (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC) 与 PC、ABS 通过双螺杆挤出机共混制备了 PC/ABS/(E/VAC) 合金。添加 5 份 E/VAC 可显著提高 PC/ABS 合金的缺口冲击强度,当合金中 E/VAC 形成的弹性核粒径为 0.2 ~0.4 μm ,且在 PC/ABS 基体中分散均匀时,合金的缺口冲击强度提高到 48.4 kJ/m^2 ,增幅达 48.73%。

PC/HUPEA 共混物 河南省科学院同位素研究所等^[29] 研究了 PC/超支化不饱和聚酯酰胺 (HUPEA) 共混物的熔体流动速率 (MFR)、力学性能与组成的关系。发现 HUPEA 能显著提高 PC 的流动性能,其 MFR 随 HUPEA 含量的增加而增大,当 HUPEA 质量分数为 1% 时 300℃ 下的 MFR 提高了 68%;对 HUPEA 进行辐射改性可以提高 HUPEA 对 PC 的流变改性能力;HUPEA 的质量分数为 0.43% 时,其拉伸强度和断裂伸长率达最大值。

TPP/PF-T 协效阻燃 PC 四川大学^[30] 采用磷酸三苯酯 (TPP) 和热塑性酚醛树脂 (PF-T) 复配阻燃 PC。当 PC/TPP/PF-T 质量比为 80/10/10 时,体系的 LOI 达到 46%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。

PC/丙烯酸酯类冲击改性剂共混物 中国科学院长春应用化学研究所等^[31] 采用丙烯酸酯类冲击改性剂 (AIM) 与 PC 共混,考察了 AIM 用量对 PC 冲击性能及拉伸行为的影响,发现含有 4% AIM 的共混物的冲击强度出现最大值。

PC/BMPE 合金 湘潭大学^[32] 通过熔融接枝法制备了双峰聚乙烯 (BMPE) 接枝 MAH (BMPE-g-MAH),用作 PC/BMPE 合金的增容剂,提高了该合金的耐溶剂性和冲击性能。

PC/四溴双酚 A、PC/Sb₂O₃ 阻燃材料 青岛科技大学等^[33] 研制了环保型阻燃 PC,探讨了四溴双酚 A 和 Sb₂O₃ 对 PC 阻燃性能及力学性能的影响。当四溴双酚 A 用量为 5%,且四溴双酚 A 与 Sb₂O₃ 配比为 3.5:1 时,改性 PC 的综合性能最佳。

1.4 饱和聚酯

阻燃增强 PET 华东理工大学^[34] 通过双螺杆熔融共混工艺制备了聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/GF/溴化 EP 共混体系,研究了各组分对共混体系力学性能和阻燃性能的影响。GF 的加入不仅可以全面提高共混体系的力学性能,而且可以提高共混体系的阻燃性能;随着溴化 EP 含量的增加,共混体系的阻燃性能得到显著改善。

PBT/纳米 SiO₂ 复合材料 北京化工大学^[35] 采用熔融共混法制备了聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)/纳米 SiO₂ 复合材料。当纳米 SiO₂ 含量为 0.1 份时,改性 PBT 的综合力学性能最好,拉伸强度提高 12%,断裂伸长率提高 100%,冲击强度提高 10%,弯曲强度提高 5%。

PBAT/聚乳酸共混物 同济大学^[36] 研究了聚己内酯 (PCL) 增容剂对聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)/聚乳酸 (PLA) 共混物力学性能、热性能、动态力学性能和相容性的影响。发现加入 PCL 可以改善 PBAT 与 PLA 的相容性,提高共混物的冲击强度、拉伸强度和拉伸弹性模量;在 PCL 含量为 2 份时,共混物两相之间具有良好的相容性。

PBT/PA610 共混合金 郑州大学^[37] 选用 EP、SEBS-g-MAH 和 EMG 为增容剂,采用熔融挤出法分别制备了 PBT/PA610/EP、PBT/PA610/EP/SEBS-g-MAH、PBT/PA610/EP/EMG 3 种合金。当 PBT/PA610/EP 的质量比为 70/30/3 时,合金的冲击强度比不加 EP 时提高 37.3%,比纯 PBT 提高 91.2%;且合金的冲击强度随着 SEBS-g-MAH 和 EMG 的加入也明显提高。

PET/纳米 SiO₂ 复合材料 中国石油大学^[38] 以乳液聚合合法制备了 PMMA 包覆纳米 SiO₂ 的核-壳结构复合粒子,并利用聚合法和共混法制备了 PET 纳米复合材料。分散良好的纳米 SiO₂ 对 PET 有很强的成核作用,抑制 PET 球晶生长速度,提高 PET 的总结晶速率和透明度。

PET/纳米 BaSO₄ 复合材料 华东理工大学^[39] 通过熔融共混法制备了纳米 BaSO₄ 增强 PET 复合材料。在纳米 BaSO₄ 质量分数为 3% 时,PET/纳米 BaSO₄ 复合材料的力学性能最佳,与纯 PET 相比,拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了 15.6% 和 18.0%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 13.6% 和 14.2%。

纳米 CaCO₃、晶须、MMT 增强 PBT 复合材料 北京化工大学^[40] 采用熔融共混法分别制备出 PBT/SiO₂ 包覆纳米 CaCO₃、PBT/晶须、PBT/MMT 复合材料,并研究了 3 种复合材料的力学和结晶性能。随着 3 种无机组分添加量的增加,3 种复合材料的拉伸强度和弯曲强度增加,PBT 的结晶度增加,最大扭矩增加,平衡扭矩变化不大。其中晶须对 PBT 的综合力学性能改性效果最优,对结晶度影响最大。

1.5 改性 PPO

PPO/HIPS 合金 北京化工大学^[41] 研究了国产聚苯醚 (PPO) 与高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 合金的工程化,探讨了 PPO 含量与 PPO/HIPS 合金拉伸强度、弯曲强度、冲击强度的关系;研究发现 SEBS 对此合金具有增韧效果,并研究了抗氧剂 1010 对 PPO/HIPS 合金性能的影响。

PPO/PUR 共混材料 西安交通大学等^[42] 研究了 PPO/聚氨酯 (PUR) 共混材料的力学性能和热稳定性。将 PPO 用量增至 PUR 质量的 20% 时,材料的拉伸强度提高了 73%;当 PPO 用量增至 PUR 质量的 40% 并加入增容剂时,共混材料的断裂伸长率提高了 1 倍,起始分解温度提高 13.2℃。

复配体系阻燃 PPO/HIPS 复合材料 北京理工大学^[43]采用芳香族双酚 A 双(二苯基)磷酸酯(BDP)和间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)分别与纳米 SiO₂、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配制备了阻燃 PPO/HIPS 复合材料。在相同添加量的情况下 RDP 体系比 BDP 体系的阻燃性能优,材料的 LOI 最高达 35.0%,阻燃等级达到 UL 94 V-0 级。

2 特种工程塑料

2.1 PPS

CPPS/PA1010/EMG 共混物 郑州大学^[44]将经 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)化学处理的聚苯硫醚(CPPS)与 PA1010 及 EMG 共混,制备了一系列不同配比的 CPPS/PA1010/EMG 共混物。当 MDI 含量在 2.0~2.5 份时,材料的综合力学性能较好。

PPS/TLCP 共混物 四川大学^[45]研究了 PPS 与 TLCP 共混物的结晶和熔融行为。加入质量分数为 2% 的全芳族 TLCP,可同时提高 PPS 的拉伸强度和冲击强度。

PPS/PSU 共混物 中国工程物理研究院化工材料研究所^[46]研究了 PPS/聚砜(PSU)共混物的加工流变行为及不同温度下的动态粘弹响应。PPS 的加入显著改善了共混物的流动性,使其可在较低温度下成型。

交联型 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料 兰州理工大学等^[47]通过烧结压制成型制备了不同形貌的交联型 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料。发现纳米 SiO₂ 可以提高复合材料的硬度,并明显降低复合材料的摩擦系数;微孔形纳米 SiO₂ 比球形纳米 SiO₂ 对复合材料力学性能和摩擦磨损性能的影响更为显著。

PPS/PSU/EP 共混合金 中国工程物理研究院化工材料研究所等^[48]通过熔融共混制备了 PPS/PSU/EP 共混合金。在 PPS/PSU 中加入 EP 后,基体间的相容性得到提高,当 EP 质量分数为 5% 时,合金的力学性能最优。

2.2 聚醚酮类

PEEK/PPS 共混体系 中国工程物理研究院化工材料研究所等^[49]研究了聚醚醚酮(PEEK)/PPS 共混体系的加工流变行为、在不同状态下的相容性及其相容性与力学性能的内在关联。PPS 的加入显著改善了共混体系的流动性,且该共混体系在熔融状态具有良好的相容性。

PPESK/PAR 共混物 沈阳化工学院等^[50]采用熔融共混法制备了不同配比的聚芳醚砜酮(PPESK)/聚芳酯(PAR)共混物。该共混体系为部分相容体系,PAR 的加入可以明显地改善 PPESK 的加工性能。

2.3 PTFE

PTFE/纳米 SiC 复合材料 南京农业大学^[51]利用冷压烧结法制备了不同纳米 SiC 含量的聚四氟乙烯(PTFE)/纳米 SiC 复合材料。PTFE/纳米 SiC 复合材料的硬度和耐磨性比 PTFE 明显提高,当纳米 SiC 质量分数为 7% 时,复合材料的磨损量最小,摩擦系数也最小;随纳米 SiC 含量的增加,其摩擦系数有所增大;随着载荷的增大,复合材料的磨损量增加。

PTFE/PAN 中国科学技术大学^[52]采用聚丙烯腈(PAN)粉末填充改性 PTFE, PAN 在烧结过程中发生了环化反应, PAN 的加入提高了复合材料的 T_g 。

PTFE/CF/纳米 TiO₂ 复合材料 南京工业大学^[53]考察了不同含量的纳米 TiO₂ 对 PTFE/CF 复合材料摩擦磨损性能的影响。当纳米 TiO₂ 质量分数为 5% 时, PTFE/CF 复合材料耐磨性最佳,比未加入纳米 TiO₂ 时提高了 2.77 倍,且磨屑尺寸只有未加入时的 1/20。

3 通用塑料改性

3.1 PE

PE/LGF 复合材料 江苏工业学院^[54]采用经 KH-550 偶联剂处理的长玻璃纤维(LGF)与 PE 复制备了 PE/LGF 复合材料。当 LGF 的质量分数约为 30%、长度约为 35 mm 时,复合材料的拉伸强度达 52.5 MPa,冲击强度达 52 kJ/m²,洛氏硬度为 90,维卡软化点温度为 106℃。

造纸废渣填料增强再生 PE 复合材料 昆明理工大学^[55]以从造纸废渣中分离出的填料和废旧 PE 地膜为原料制备了增强再生 PE 复合材料,并采用 KH-550 作为填料的表面改性剂, PE-g-MAH 作为体系的增容剂以改善复合材料的综合性能。这两种途径均可不同程度地提高此种复合材料的力学性能。

LDPE/纳米 Mg(OH)₂ 复合材料 北京化工大学^[56]用原位气泡拉伸(ISBS)法制备低密度聚乙烯(LDPE)/纳米 Mg(OH)₂ 复合材料。ISBS 法制备的纳米复合材料的力学性能优于双螺杆剪切分散制备的复合材料。此种复合材料的拉伸强度随着纳米 Mg(OH)₂ 用量的增加而增大,当其用量为 15 份时拉伸强度达到最大值。

膨胀阻燃 HDPE 四川大学^[57]以 MPP、低分子成炭剂季戊四醇(PER)和高分子成炭剂 PA11 组成的膨胀型阻燃剂体系阻燃高密度聚乙烯(HDPE)。少量 PA11 成炭剂具有显著的协效阻燃效果,可使材料阻燃性能提高,达到 UL 94 V-0 级。

HDPE/LLDPE 共混物 武汉理工大学^[58]制备了 HDPE/线性低密度聚乙烯(LLDPE)共混物及其 CaCO₃ 填充体系,并研究了共混物的注射成型收缩率。加入经少量铝酸酯活化的 CaCO₃ 可以显著降低共混物的成型收缩率。

LLDPE/HNTs 复合材料 华南理工大学^[59]制备了 LLDPE/埃洛石纳米管(HNTs)纳米复合材料,研究了偶联剂改性 HNTs 前后纳米复合材料的力学性能、阻燃性能和热稳定性。发现有机化 HNTs 的加入能明显提高复合材料的阻燃性能,增加其拉伸强度;经改性的 HNTs 能进一步提高 HNTs 的阻燃效果,并提高复合材料的冲击强度和热稳定性。

LDPE-g-MAH/PA6 共混物 天津科技大学^[60]采用熔融接枝共混法制备了 LDPE-g-MAH/PA6 共混物。当 LDPE-g-MAH 中 MAH 用量为 1 份、共混物中 PA6 用量为 40 份时,共混物的力学性能最好。

PE/HBP 共混物 东华大学^[61]将超支化聚合物(HBP)

添加 PE 管道料中。HBP 的加入可使 PE 的结晶速率稍有提高,有效降低 PE 注塑试样的表面粗糙度,提高其熔体流动性,从而改善注塑加工工艺,提高 PE 管材的拉伸强度。

3.2 PP

PP/原位聚合改性滑石粉复合材料 华中科技大学^[62]通过熔融共混法制备丙烯酸丁酯(BA)原位聚合改性滑石粉并与 PP 复合,制得 PP/BA 原位聚合改性滑石粉复合材料。该复合材料的冲击强度较 PP/滑石粉复合材料有较大提高。

纳米 Mg(OH)₂ 阻燃 PP 复合材料 沈阳化工学院等^[63]研制了纳米 Mg(OH)₂ 阻燃 PP 复合材料。Mg(OH)₂ 在空气中经 ⁶⁰Co-γ 辐照后产生硝基化合物和其它含 N、O 的基团,使复合材料的力学性能提高,改性效果优于偶联剂;Mg(OH)₂ 与红磷协同阻燃的最佳配比为 15:4,当复配阻燃体系的质量分数为 30% 时,复合材料的 LOI 提高到 31.1%。

PP/PA6 共混物 贵州大学等^[64]采用熔融共混法分别制备了 PP/PA6/POE-g-MAH 和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物。当增容剂用量为 5 份时,PP/PA6 共混物有较好的综合力学性能。PP/PA6/POE-g-MAH 共混物的缺口冲击强度比纯 PP 和 PP/PA6 共混物分别提高了 220.8% 和 99.7%;PP/PA6/PP-g-MAH 共混物的拉伸强度比纯 PP 和 PP/PA6 共混物分别提高了 5.9% 和 11.6%。

易开启式输液瓶外盖料 湖北大学^[65]以 PP 为基体,加入一定量的 LDPE 和增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)通过与(乙烯/丙烯)共聚物(E/P)熔融共混制备了易开启式输液瓶外盖用料。在 PP/(E/P)/LDPE(30/50/20)体系中加入质量分数为 3% 的 DOP 后,虽然共混物的拉伸屈服强度降至 4.08 MPa,但基本达到易开启式输液瓶外盖料的性能要求。

微胶囊化膨胀阻燃剂阻燃 PP 上海化工研究院^[66]通过微胶囊化技术合成了新型磷氮体系无卤 IFR,以提高 PP 的阻燃性能。当 IFR 的质量分数约为 30% 时,PP/IFR 体系可以获得良好的阻燃效果,其 LOI 达到 32%,燃烧等级为 FV-0 级,抑烟效果较明显;断裂面形态良好。

再生 PP/木粉复合材料 广东轻工职业技术学院^[67]在再生 PP/木粉中加入 PP-g-MAH,采用双螺杆挤出机挤出造粒制备了塑木复合材料。PP-g-MAH 可以增加木粉与 PP 的界面结合力,提高复合材料的性能,其最佳用量为 6~9 份。

PP/SBS 导电复合材料 华东理工大学^[68]采用(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)改性 PP,CB 为导电填料制备了 PP/SBS 导电复合材料。在 PP 中加入质量分数为 20% 的 SBS 可以大幅提高同等 CB 含量下导电复合材料的电导率,且当 CB 质量分数为 10% 时,可以使 PP/SBS 导电复合材料的缺口冲击强度比 PP/CB 复合材料提高 4.9 倍。

PP/EPDM 热塑性弹性体 合肥工业大学等^[69]采用动态光交联法制备了 PP/EPDM 热塑性弹性体。发现动态光交联能明显提高 PP 与 EPDM 的相容性,从而显著提高 PP/EPDM 热塑性弹性体的拉伸性能和缺口冲击强度。

PP/POE 共混体系 四川大学^[70]研究了超声辐照对

PP/POE 共混体系的挤出加工流变行为、力学性能及结晶行为的影响。在超声辐照作用下 PP/POE 共混体系的表现粘度随超声功率的增加而减小,超声辐照能降低口模压力,提高挤出物产量;适宜功率的超声辐照还能提高共混体系的冲击性能。

PP/PC 共混物 青岛科技大学等^[71]采用双螺杆挤出机制备了以 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 为增容剂、酚醛(PF)为增容助剂的一系列配方的 PP/PC 共混物。发现 PP-g-GMA 的增容效果优于 PP-g-MAH,且 PP/PP-g-GMA/PC/PF(70/10/20/1)共混物具有较好的综合力学性能。

PP/CNTs 复合材料 湖南大学^[72]采用溶液法制备了 PP/CNTs 复合材料,CNTs 具有异相成核的作用,加入 CNTs 的 PP 晶粒明显细化,且复合材料的热稳定性、阻燃性能得到了明显提高。

PP/OMMT 纳米复合材料 华南理工大学^[73]采用 PP-g-MAH 为增容剂,通过熔融插层法制备了具有阻燃性能的 PP/OMMT 纳米复合材料。当 OMMT 和 PP-g-MAH 质量分数分别为 5% 和 10% 时,其热释放速率峰值和平均热释放速率比纯 PP 降低了 42% 和 30%,纳米复合材料具有较高的热稳定性。

PP/MMT 纳米复合材料 南京大学^[74]用熔融插层法制备了 PP/MMT 纳米复合材料。纳米 MMT 的加入使复合材料的热稳定性和储能模量得到很大提高。

PP/纳米 SiO₂/PP-g-MAH 复合材料 贵州大学等^[75]通过熔融共混法制备了 PP/纳米 SiO₂/PP-g-MAH 复合材料,研究了纳米 SiO₂ 和 PP-g-MAH 用量对复合材料性能的影响。发现 2% 的纳米 SiO₂ 和 10% 的 PP-g-MAH 有较好的协同效应,可以使复合材料的缺口冲击强度提高 80%,拉伸强度提高 12.5%。

PP/纳米 Al(OH)₃ 复合材料 北京化工大学^[76]用双螺杆造粒法、单螺杆挤出制样法制备了 PP/纳米 Al(OH)₃ 复合材料。发现加入纳米 Al(OH)₃ 后,不但提高了 PP/纳米 Al(OH)₃ 复合材料的冲击强度,而且显著提高了复合材料的弯曲弹性模量。

PP/5A 分子筛/硅烷偶联剂复合材料 河北大学^[77]考察了硅烷偶联剂 KH-550 对 PP/5A 分子筛(PP/5A)复合材料力学性能、形态结构和流变行为的影响。当 PP/5A/偶联剂质量比为 100/9/0.2 时复合材料综合性能最佳,冲击强度和拉伸强度比 PP/5A 分别增加了 26.7% 和 2.2%。

PP-g-MAH 增容 PP/PA11 共混物 中北大学^[78]研究了增容剂 PP-g-MAH 用量对 PP/PA11 共混物力学性能的影响。当增容剂质量分数为 3% 时,共混物的力学性能最好。

PP/PA6/OMMT 膨胀型纳米复合阻燃材料 桂林工学院^[79]采用 PA6 代替季戊四醇(PT)为成炭剂组成新型的 IFR,用熔融插层法制备了 PP/PA6/OMMT 新型膨胀型纳米复合阻燃材料。加入质量分数为 4%~6% 的 OMMT 不仅使材料的拉伸强度和冲击强度提高了 15% 和 69.5%,而且还

提高了材料的阻燃性能,使残炭率增加了12.32%,LOI达到22%。

苧麻增强PP复合材料 武汉科技学院^[80]以PP膜为基体材料,苧麻布为增强体,制备出苧麻增强PP复合材料。选取5层平纹布和PP膜进行层合热压,制备出苧麻增强PP热塑性复合材料薄板。苧麻织物经碱处理后,其层压材料的拉伸强度比未处理的层压材料增加了48.4%;苧麻织物经过硅烷偶联剂KH-550、A-151预处理后,层压材料的拉伸强度分别提高了42.3%和69.4%。

3.3 PVC

PVC/季铵盐-SiO₂抗菌复合材料 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室^[81]利用自制的纳米抗菌SiO₂颗粒制备了PVC/季铵盐(Q)-SiO₂纳米抗菌复合材料。Q-SiO₂质量分数为1%的材料抗菌率达到90%左右,抗菌率高于相同含量的锌系抗菌材料;与未添加Q-SiO₂的材料相比,其拉伸强度和冲击强度分别提高了66.3%和124.1%,且均优于同条件下制备的金属离子型抗菌材料;放置1年并加速老化后,复合材料仍基本保持了原有的抗菌性能。

PVC/(VC/BA)/纳米CaCO₃复合材料 青岛大学^[82]通过对纳米CaCO₃表面处理及其对PVC、(氯乙烯/丙烯酸丁酯)共聚物(VC/BA)、纳米CaCO₃三元复合体系加工工艺的考察,研制了PVC/(VC/BA)/纳米CaCO₃复合材料。当PVC和复合母粒质量比为100:20时,材料的冲击强度是纯PVC的10倍,拉伸强度仍高达51.0 MPa。

PVC/纳米CaCO₃复合材料 青岛科技大学^[83]将丁腈橡胶(NBR)、PVC及纳米CaCO₃熔融复合以增韧PVC/纳米CaCO₃复合材料。当PVC、NBR、纳米CaCO₃质量比为100/12/8时材料的冲击强度最大,达到了30 kJ/m²,比纳米CaCO₃单独增韧PVC提高了27%,且NBR能降低材料的熔体粘度,改善复合材料的加工性能。

PVC/SBS/MBS共混体系 四川大学^[84]制备了PVC/(苯乙烯/丁二烯)共聚物/(甲基丙烯酸/丁二烯/苯乙烯)共聚物(PVC/SBS/MBS)三元共混体系。当SBS和MBS的总量不变时,随着MBS相对含量的增加,共混体系的缺口冲击强度逐渐增加,透光率在MBS/SBS质量比为20/80时达到最大值,光学透明性能最好。

PVC/ABS软质共混体系 青岛科技大学^[85]研究了PVC/ABS软质共混体系的力学性能。ABS的加入改善了PVC/ABS共混体系的力学性能,在一定范围内随着ABS含量的增加,共混体系的断裂伸长率、拉伸强度有一定程度的提高。

3.4 PS

HIPS/纳米CaCO₃复合材料 江苏技术师范学院等^[86]通过混合、熔融挤出,将纳米CaCO₃填充到高抗冲聚苯乙烯(HIPS)中,制得高强度、低成本的HIPS/纳米CaCO₃复合材料。当纳米CaCO₃含量为12~15份时,HIPS/纳米CaCO₃复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量均达到最

大值。

透明PS 中国石油兰州化工研究中心^[87]在HIPS装置上工业化试生产B-5型高性能透明PS。由于引入了丙烯酸甲酯和白油,提高了单体转化率和材料的冲击强度、耐热性。当丙烯酸甲酯质量分数为7%时,透明PS的T_g和维卡软化点温度分别为96℃和99.2℃,与美国陶氏化学公司的产品性能大致相当。

PS/改性纳米CaCO₃复合材料 华东理工大学^[88]通过共混法制备了PS/改性纳米CaCO₃复合材料。当改性纳米CaCO₃粒子质量分数为2.5%~5.0%时,复合材料的冲击强度和弯曲强度均显著提高,对热性能的影响较小,维卡软化点温度仍维持在98℃左右。

HIPS/SBS体系 北京石油化工学院^[89]以HIPS为基体树脂,研究了SBS对HIPS的增韧效果。发现SBS对HIPS具有优异的增韧效果,当其用量达到40份时,能使超韧HIPS材料的简支梁缺口冲击强度达到42.1 kJ/m²。

3.5 其它

PMMA/硅铝包覆复合发光材料 四川大学等^[90]用原位乳液聚合法制备了PMMA/硅铝包覆(SrAl₂O₄:Eu,Dy)复合发光材料。通过傅立叶变换红外光谱和热重分析研究了复合发光材料的结构及其中聚合物分子与硅铝包覆之间键合的结合方式。通过荧光光谱和发光亮度测试,研究了复合发光材料的发光特性和余辉性能,表明该发光材料仍能保持SrAl₂O₄:Eu,Dy原有的发光性能。

4 结语

2007年我国通用工程塑料驶入发展快车道,比如PC生产已进入了投资高峰期;饱和聚酯的性能优良,需求高速增长;PPO供需缺口巨大,发展前景看好。由于特种工程塑料的性能优异,但价格昂贵,所以开发这类产品具有可行性和紧迫性;要想使特种工程塑料快速进入民用市场(目前只有PEEK的市场应用较多),对其改性迫在眉睫。通用塑料的工程化发展迅速,已取得丰硕成果。可以深信,随着我国科技的进步,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] 韩建竹,等.工程塑料应用,2007,35(1):8-11.
- [2] 方鲲,等.工程塑料应用,2007,35(3):16-18.
- [3] 何芳,等.工程塑料应用,2007,35(5):21-24.
- [4] 张同心,等.高分子材料科学与工程,2007,23(3):117-121.
- [5] 张凌燕,等.塑料,2007,36(3):5-7.
- [6] 董晓娜,等.现代塑料加工应用,2007,19(1):19-21.
- [7] 赵清香,等.工程塑料应用,2007,35(9):4-8.
- [8] 沈彦涵,等.工程塑料应用,2007,35(1):12-16.
- [9] 王章郁,等.工程塑料应用,2007,35(3):4-7.
- [10] 罗楠,等.工程塑料应用,2007,35(6):5-7.
- [11] 吴清鹤,等.工程塑料应用,2007,35(6):12-19.
- [12] 杨前华.工程塑料应用,2007,35(7):9-12.
- [13] 王国建,等.工程塑料应用,2007,35(10):26-30.

- [14] 唐雪刚,等.工程塑料应用,2007,35(11):4-7.
- [15] 黄伯芬,等.工程塑料应用,2007,35(11):12-15.
- [16] 王玫瑰,等.工程塑料应用,2007,35(11):16-19.
- [17] 张凯舟,等.工程塑料应用,2007,35(12):22-25.
- [18] 杨中文,等.工程塑料应用,2007,35(8):9-12.
- [19] 卢会敏,等.高分子材料科学与工程,2007,23(3):182-185.
- [20] 郭鸿俊,等.合成树脂及塑料,2007,24(2):23-25,48.
- [21] 马思远,等.塑料工业,2007,35(1):25-28.
- [22] 赵才贤,等.高分子材料科学与工程,2007,23(1):218-221.
- [23] 杜拴丽,等.塑料工业,2007,35(8):25-27.
- [24] 吕海金,等.塑料工业,2007,35(9):11-14.
- [25] 张振涛,等.塑料工业,2007,35(1):150-151.
- [26] 孙莉,等.塑料工业,2007,35(1):247-249.
- [27] 刘安栋,等.塑料工业,2007,35(1):351-355,363.
- [28] 查留锋,等.工程塑料应用,2007,35(1):5-7.
- [29] 宋伟强,等.工程塑料应用,2007,35(5):9-11.
- [30] 赵旭忠,等.工程塑料应用,2007,35(12):4-8.
- [31] 谭志勇,等.高分子材料科学与工程,2007,23(2):137-140.
- [32] 杨晓明,等.塑料,2007,36(5):16-19.
- [33] 申欣,等.塑料工业,2007,35(1):335-337.
- [34] 刘学习,等.工程塑料应用,2007,35(4):4-6.
- [35] 李海亮,等.塑料,2007,36(1):47-50.
- [36] 王亮,等.工程塑料应用,2007,35(8):5-8.
- [37] 胡雪梅,等.工程塑料应用,2007,35(10):13-16.
- [38] 杨光福,等.高分子材料科学与工程,2007,23(4):94-97,101.
- [39] 刘学习,等.塑料工业,2007,35(4):21-23.
- [40] 李海亮,等.塑料工业,2007,35(2):32-35.
- [41] 钱丹,等.工程塑料应用,2007,35(9):21-23.
- [42] 陈红祥,等.高分子材料科学与工程,2007,23(5):120-123.
- [43] 辛菲,等.塑料,2007,36(5):49-53.
- [44] 赵清香,等.高分子材料科学与工程,2007,23(1):141-144.
- [45] 张冠星,等.塑料工业,2007,35(4):52-55.
- [46] 陈晓媛,等.塑料工业,2007,35(1):241-243.
- [47] 刘龙江,等.工程塑料应用,2007,35(6):8-11.
- [48] 陈晓媛,等.工程塑料应用,2007,35(10):9-12.
- [49] 陈晓媛,等.工程塑料应用,2007,35(2):13-15.
- [50] 何伟,等.中国塑料,2007,21(4):39-43.
- [51] 路琴,等.工程塑料应用,2007,35(1):54-56.
- [52] 宋明斌,等.高分子材料科学与工程,2007,23(1):92-95.
- [53] 汪怀远,等.高分子材料科学与工程,2007,23(4):89-93.
- [54] 张宁,等.工程塑料应用,2007,35(1):21-25.
- [55] 柴希娟,等.工程塑料应用,2007,35(2):9-12.
- [56] 郑秀婷,等.工程塑料应用,2007,35(10):4-8.
- [57] 刘梅芳,等.塑料,2007,36(4):43-45.
- [58] 张超灿,等.塑料工业,2007,35(1):11-13.
- [59] 杨炳涛,等.塑料工业,2007,35(6):9-12.
- [60] 田世雄,等.塑料工业,2007,35(10):15-17.
- [61] 张雄,等.塑料工业,2007,35(1):152-154.
- [62] 周兴平,等.工程塑料应用,2007,35(7):4-8.
- [63] 陈尔凡,等.工程塑料应用,2007,35(8):17-20.
- [64] 伍玉娇,等.工程塑料应用,2007,35(11):8-11.
- [65] 周威,等.工程塑料应用,2007,35(4):18-21.
- [66] 郝冬梅,等.工程塑料应用,2007,35(5):12-15.
- [67] 吴清鹤,等.工程塑料应用,2007,35(1):26-29.
- [68] 张陆旻,等.工程塑料应用,2007,35(1):17-20.
- [69] 唐龙祥,等.高分子材料科学与工程,2007,23(1):84-87.
- [70] 吴照勇,等.高分子材料科学与工程,2007,23(1):100-103.
- [71] 郭红革,等.高分子材料科学与工程,2007,23(2):174-178.
- [72] 李文华,等.高分子材料科学与工程,2007,23(2):194-197,202.
- [73] 李田,等.高分子材料科学与工程,2007,23(5):152-155,159.
- [74] 张强,等.高分子材料科学与工程,2007,23(5):242-245.
- [75] 伍玉娇,等.塑料,2007,36(2):9-12.
- [76] 王文一,等.塑料,2007,36(2):1-4.
- [77] 郭华英,等.塑料,2007,36(3):15-18,23.
- [78] 魏莉霞,等.塑料工业,2007,35(4):59-61.
- [79] 吴新明,等.塑料工业,2007,35(5):23-26.
- [80] 刘晓洪,等.塑料工业,2007,35(10):26-28.
- [81] 汤瑜,等.工程塑料应用,2007,35(12):26-28.
- [82] 王士财,等.塑料,2007,36(4):59-62,26.
- [83] 邓月义,等.塑料,2007,36(5):84-87,15.
- [84] 刘春,等.塑料工业,2007,35(2):17-19.
- [85] 吴波震.塑料工业,2007,35(1):147-149.
- [86] 周健,等.工程塑料应用,2007,35(6):20-23.
- [87] 谈敦礼,等.工程塑料应用,2007,35(9):9-12.
- [88] 蔡梦军,等.合成树脂及塑料,2007,24(1):47-50,67.
- [89] 杨明山,等.塑料工业,2007,35(1):18-21.
- [90] 罗勇悦,等.高分子材料科学与工程,2007,23(3):156-158,162.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2007

Yan Ye, 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, 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