

2006 年我国热塑性工程塑料进展

戴 芳 闫 烨 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据 2006 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

近年来, 热塑性工程塑料原料结构没有更多的变化, 但在质量方面有较大的提高。改性塑料、功能性塑料、高性能复合材料均以 10% 以上的高速持续发展, 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和完善, 产品性能改进和系列化、功能化方面也取得很大的进展。

1 通用工程塑料

1.1 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)

ABS/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)共混合金 贵州省材料技术创新基地等^[1]研究了增容剂对 ABS/PBT 共混合金的力学性能和熔体流动速率(MFR)的影响, 并用差示扫描量热(DSC)仪对共混合金的相容性进行研究。结果表明, 增容剂有效地提高了 ABS/PBT 共混合金的相容性, 增容剂最佳用量为 2% ~3% (质量分数)。

低烟阻燃 ABS 专用料 吉林大学等^[2]研究了十溴联苯醚/四溴双酚 A/Sb₂O₃ 复合阻燃体系、氢氧化镁/硼酸锌/三氧化铝复合抑烟体系对 ABS 的阻燃、抑烟作用, 以及增韧剂对低烟阻燃体系的增韧效果, 制备了低烟阻燃 ABS 专用料。该专用料抑烟、阻燃性能及综合力学性能良好, 可满足家电、汽车等对低烟阻燃 ABS 专用料的要求。

ABS/纳米 CaCO₃ 复合材料 北京化工大学^[3]将苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)双单体在纳米 CaCO₃ 粒子存在下的水相悬浮液中进行无皂乳液聚合, 制备出 ABS/纳米 CaCO₃ 复合微粒。当单体的配比和种类适当时, 复合微粒对 ABS 有很好的改性作用, 当纳米 CaCO₃ 为 3 份(质量)时, 复合材料缺口冲击强度达到 40.6 kJ/m², 比纯 ABS 提高 24.5%。

ABS/改性抗菌纳米 ZnO 天津科技大学^[4]采用偶联剂处理法对抗菌纳米 ZnO 表面进行改性, 制备了 ABS/改性抗菌纳米 ZnO 复合材料。改性抗菌纳米 ZnO 质量分数为 3% 时, 复合材料的改性效果最佳, 其拉伸强度、断裂伸长率、硬度、缺口冲击强度和无缺口冲击强度分别较纯 ABS 提高 37.4%、3.4%、44.0%、15.8% 和 11.8%; 复合材料对大肠杆菌、金色葡萄球菌的抑菌率分别达到 76.3% 和 84.0%。

透明 ABS 吉林大学^[5]从(苯乙烯/丁二烯)共聚物(S/B)橡胶粒子出发, 采用乳液原位悬浮聚合方法合成了一系

列透明 ABS。采用由粒径分别为 400 nm 和 70 nm 的两种 S/B 橡胶粒子所组成的双峰粒子(指粒度分布谱上有两个峰)体系, 当二者比例在 4/6 ~6/4 范围内, 总橡胶粒子质量分数为 15% ~18% 时, 所得到的透明 ABS 的冲击强度已经达到 90 ~120 J/m, 透光率超过 80%。

ABS/氯化聚乙烯(PE-C) 海尔集团等^[6]研究了 PE-C 对 ABS 的阻燃行为及力学性能的影响, 并对其阻燃机理进行了探讨。加入 PE-C 之后, 复合材料的热释放速率、有效燃烧热、质量损失速率显著降低, 当 PE-C 质量分数为 28% 时, 复合材料能达到 UL 94 V-0 级阻燃要求; 复合材料冲击强度随着 PE-C 用量的增加而大幅度提高。

1.2 尼龙(PA)

PA66 导热绝缘材料 华南理工大学等^[7]通过尼龙 66(PA66)与大粒径 MgO 共混挤出制备了导热绝缘材料。该导热绝缘材料的热扩散系数和热导率随 MgO 填充量的增加而增大。在 MgO 质量分数达到 70% 时, 热导率达到 1.9 W/(m·K), 同时仍保持较好的力学性能和一定的电绝缘性能。

PA66/凹凸棒粘土纳米复合材料 复旦大学^[8]对商品凹凸棒粘土提纯、钠化、有机化后, 与 PA66 挤出得到 PA66/凹凸棒粘土纳米复合材料。凹凸棒粘土在 PA66 中达到纳米级分散, 凹凸棒粘土的粒径小于 100 nm, 且在合适的添加量时复合材料的拉伸强度和热性能都有一定程度的提高。

PA6/纳米钛合金复合材料 湖南师范大学等^[9]将 PA6 和经有机化处理的纳米钛合金熔融共混制得复合材料。纳米钛合金可使复合材料的拉伸强度、拉伸屈服强度和拉伸弹性模量有所提高, 纳米钛合金可改善复合材料的耐化学药品性并使其分解残留量增加。

耐水解(醇解)玻纤(GF)增强 PA66 南京立汉化学有限公司^[10]用自制的复合耐水解改性剂制备了耐水解(醇解)GF 增强 PA66 材料。经耐水解性试验后, 材料的弯曲强度保持在 100 MPa 以上。所研制的 GF 增强 PA66 材料的性能基本接近或达到法国罗地亚公司 A218 V30 材料的水平。

己内酰胺钠催化剂合成 MC 尼龙 广东轻工职业技术

学院^[11]研究了己内酰胺钠的制备及用己内酰胺钠作催化剂合成 MC 尼龙的方法,并与氢氧化钠作催化剂合成的 MC 尼龙作了性能对比。使用己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙的转化率、吸水率、力学性能基本保持不变,但加入己内酰胺钠后可不抽真空,因此可以大批量生产,提高生产效率。

GF 增强 PA6 上海化工研究院^[12]以合成高聚合度的聚磷酸蜜胺为主阻燃剂,以自制的阻燃剂 F 为协同阻燃剂,复配成新型无卤膨胀性阻燃剂 ANTI-9。将该阻燃剂对 GF 增强 PA6 进行阻燃。当蜜胺/磷酸的摩尔比为 1.2 时合成的聚磷酸蜜胺的阻燃性能最好,且产率和耐水性也比较好。在 GF 增强 PA6 中添加 25%~30% (质量分数) 的 ANTI-9 时,其阻燃性能可以达到 UL 94V-0 级,且阻燃 GF 增强 PA6 的综合性能达到国外同类产品的指标。

PA66/蜜胺聚磷酸盐阻燃体系 北京理工大学^[13]采用马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)、聚丙烯 (PP) 和 (乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐) 共聚物 (E/AK/MAH) 对 PA66/蜜胺聚磷酸盐 (PA66/MPP) 阻燃体系进行增容、增韧改性研究。当改性 PA66/MPP 阻燃体系中 MPP、PP 与 E/AK/MAH 的质量比为 5:2:1 时,组分分散均匀,体系综合性能相对较好。

PA6/5-(钠代磺基)间苯二甲酸 (5-SSIPA) 复合材料 湘潭大学^[14]制备了 PA6/5-SSIPA 复合材料。5-SSIPA 能与酰胺基团形成分子间氢键,其强度、热稳定性均好于 PA6 中原有的分子间氢键。5-SSIPA 质量分数为 3% 时,复合材料的综合性能较好,其拉伸强度提高了 15.5%,弯曲强度提高了 22.4%,冲击强度保持率为 46.7%。

半芳香 (SA) 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料 郑州大学等^[15]以 SA 型透明 PA 为基体,以 KH-550 处理的纳米 SiO₂ 为填料,采用熔融共混法制备了 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料。在试验范围内当纳米 SiO₂ 的质量分数为 2% 时,复合材料具有最好的综合力学性能和耐热性。

陶瓷微珠改性 MC 尼龙 宁波职业技术学院^[16]考察了陶瓷微珠对 MC 尼龙的物理、力学性能的影响。当陶瓷微珠的质量分数为 10% 时,制品的收缩率下降,热变形温度提高 25℃ 以上,制品具有填料分布均匀、外观光泽性好等优点;弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度都有所提高,其中弯曲强度提高 15% 以上,冲击强度提高 7% 以上。

MC 尼龙/累托石复合材料 宁波职业技术学院^[17]研究了己内酰胺在甲醇钠催化剂和异氰酸酯助催化剂的存在下,采用季铵盐改性累托石由阴离子开环原位聚合方法制备 MC 尼龙/累托石复合材料的工艺。当加入的有机累托石质量分数为 5% 时,制品的收缩率下降,热变形温度提高 27℃,制品具有填料分布均匀、外观光泽优良等优点;制品的拉伸强度提高 4.9%,冲击强度提高 56.8%。

MC 尼龙/有机蒙脱土 (OMMT) 纳米复合材料 广东轻工职业技术学院^[18]用正交试验法研究 MC 尼龙/OMMT 纳米复合材料的配方。以加权综合评分法优化的试验配方是:己内酰胺 100 份、OMMT 2 份、NaOH 0.25 份、TDI 0.45 份,复

合材料的多数力学强度、硬度和维卡软化温度达到最好。

阻燃 PA6 东华大学^[19]合成了一种新型磷-氮阻燃剂 N,N'-哌-四苯氧基氨基磷酸酯 (PTPP),将 PTPP 与三聚氰胺脲酸盐 (MC) 的复合物添加到 PA6 中,发现复配体系的阻燃性能优于添加单一 PTPP 或 MC 的体系。添加 8% 的 PTPP 和 11% (均为质量分数) 的 MC 可使 PA6 的极限氧指数提高到 29%,阻燃级别达 UL 94 V-0 级。

PA6/Mg(OH)₂ 复合材料 大连轻工业学院^[20]将 Mg(OH)₂、弹性体接枝物 A、抗氧剂与 PA6 共混制得阻燃 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料。加入弹性体接枝物 A 比加入钛酸酯偶联剂可以明显提高 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃性能和某些力学性能。Mg(OH)₂ 质量分数为 20% 时,加入弹性体接枝物 A 的复合材料的极限氧指数可达到 38.4%;缺口冲击强度和断裂伸长率比加入钛酸酯偶联剂时分别提高了 64.6% 和 172.4%。

PA66/回收聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 复合材料 上海交通大学^[21]采用 OZ 作为反应相容剂,通过反应挤出制备了 PA66/回收 PET 复合材料。PA66 质量分数为 60%、相容剂 OZ 质量分数为 5% 时,可以得到综合性能与 PA66 相当的复合材料,降低了 PA66 的成本,同时使 PET 得到了回收。

PA1212/66/EPDM-g-MAH/邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)/丁基苯磺酰胺 (BSBA) 共混体系 平顶山神马工程塑料有限责任公司等^[22]将 PA1212 盐和 PA66 盐按照 9:1 (质量比) 的配比合成了 PA1212/66 共聚物。选择 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物接枝马来酸酐 (EPDM-g-MAH) 和两种不同的 DIDP/BSBA,采用共混挤出的方法,制备了 PA1212/66/EPDM-g-MAH/DIDP/BSBA 共混合金,并对其力学性能进行了研究。随着 EPDM-g-MAH 用量的增加,共混合金的冲击强度明显提高。当 EPDM-g-MAH 质量分数为 10% 时,缺口冲击强度为 86.8 kJ/m²,是 PA1212/66 共聚物的 17 倍左右;拉伸强度保持率是 PA1212/66 共聚物的 90% 左右。

PA11/MMT 纳米复合材料 中北大学^[23]用广角 X 射线衍射仪 (WAXD)、DSC、偏光显微镜等手段研究了 PA11/MMT 纳米复合材料的结晶行为。MMT 起到成核剂的作用,它的加入使 PA11 的结晶温度升高,结晶速率增加,结晶活化能降低,使 PA11 更易于结晶。

PA1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物 郑州大学^[24]研究了 PA1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物的结晶行为。增韧剂的加入改变了 PA1212 的晶型。共混体系中由于 MAH 与 PA 之间的相互作用,增韧剂充当了成核剂,使得 PA1212 球晶向细晶化发展。共混体系的半结晶时间缩短,增韧剂对 PA1212 有明显的异相成核作用。

PA6/K-g-MAH 共混物 湘潭大学^[25]研究了 K 树脂的马来酸酐接枝物 (K-g-MAH) 对 PA6 的干态力学性能、低温冲击性能和吸水率的影响,K-g-MAH 使 PA6 在低温及干态条件下的冲击强度大幅度提高。

PA66/热致聚酰胺液晶 (TLCP) 共混物 北京工业大

学^[26]采用直接挤出法制备了 PA66/TLCP 复合材料。PA66 和 TLCP 有较好的相容性,随着 TLCP 含量的增加。当加入 5% (质量分数) TLCP 时,PA66 的拉伸强度、拉伸弹性模量增幅最大,分别达 25.4 MPa、26.3 MPa。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC/ABS/SBS-g-DABPA 共混体系 郑州轻工业学院^[27]利用(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)与二烯丙基双酚 A(DABPA)反应制得 SBS-g-DABPA,将其用于 PC/ABS 合金的增容改性。当 SBS-g-DABPA 接枝率为 14%、用量为 3% (质量分数)时,PC/ABS/SBS-g-DABPA 共混体系具有优异的力学性能。改性后共混体系的缺口冲击强度可达 26.25 kJ/m²,比未加接枝物时提高了 40% 左右;拉伸强度达 54.37 MPa,比未加接枝物时提高了 8.3%。

环保型阻燃 PC 材料 青岛科技大学等^[28]研究四溴双酚 A 用量及其与 Sb₂O₃ 的配比对 PC 阻燃性能的影响。当四溴双酚 A 的质量分数为 5%,且四溴双酚 A 与 Sb₂O₃ 的配比为 3.5:4.0 时,所研制的阻燃 PC 材料的综合性能最佳,其氧指数高达 32%,简支梁缺口冲击强度、弯曲强度、拉伸强度与断裂伸长率分别为 21.4 kJ/m²、80.4 MPa、59.4 MPa、71.6%。研制的环保型阻燃 PC 材料尽管含有卤系阻燃剂,但满足欧盟 RoHS 指令的环保要求,具有很高的使用价值。

PC/PBT 共混体系 辽宁大学等^[29]研究了丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯双官能化的乙烯类弹性体(KTR-6C)对 PC/PBT 共混体系相容性及力学性能的影响。随着 KTR-6C 用量的增加,PC/PBT 的 MFR 增加;KTR-6C 的加入,极大地提高了 PC/PBT 共混体系的冲击强度。当其用量为 7 份时达到最大值,为纯 PC/PBT 的 20 倍。

耐老化抗冲击 PC/SMA 合金 中国石化上海石油化工研究院^[30]用动态力学热分析法(DMTA)分析了 MAH 含量不同的 3 种苯乙烯/MAH 共聚物(SMA)与 PC 共混物的相容性。SMA 与 PC 共混物的相容性随 SMA 中 MAH 含量的增加而提高,MAH 质量分数为 18% 时,SMA 树脂与 PC 的共混物在整个组成范围内都只有一个玻璃化转变温度(T_g)。以丙烯酸酯类核壳结构共聚物(ACR)作冲击改性剂制备了不同组成的 PC/SMA 合金。测试表明,合金有良好的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、高耐热性和优良的耐老化性。

PC/ABS/OMMT 合金 浙江工业大学等^[31]考察了 OMMT 用量对 PC/ABS 合金力学性能和加工性能的影响,观察了其相分布和 OMMT 的分散情况及冲击断面的形貌,并分析了机理。ABS 相分散在 PC 基体中,绝大部分的 OMMT 分散在 ABS 相中,且部分呈纳米级分散;固定 PC/ABS 质量比为 70/30,加入 OMMT 后体系的拉伸强度变化不大,冲击强度降低较大;OMMT 用量为 2 份时,弯曲性能最佳;随着 OMMT 用量的增加,MFR 先增大后降低,在 OMMT 用量为 5 份时流动性最好。

1.4 聚甲醛(POM)

三聚氰胺氰尿酸盐/聚氨酯(PUR)复合阻燃 POM 四

川大学^[32]采用三聚氰胺氰尿酸盐/PUR 复合阻燃剂阻燃 POM,阻燃剂粒子超细均匀分散于分散相 PUR 中,解决了复合阻燃剂与 POM 直接共混相容性差、材料性能劣化的难题,获得了阻燃性能和力学性能优良的阻燃 POM 材料。

POM/COPA 二元共混物 大连轻工业学院等^[33]研究了 POM/共聚酰胺(POM/COPA)二元共混物。研究表明,COPA 的加入使共混物的熔融温度提高,当 COPA 的质量分数为 4% 时,COPA 能够较均匀地分散于 POM 基体中,共混物缺口冲击出现最大值,比纯 POM 提高了约 63.3%。

1.5 饱和聚酯

PET/PE/CB 导电母料 浙江七色鹿色母粒有限公司^[34]采用分离喂料技术在 PET/聚乙烯(PE)共混物中加入导电炭黑(CB),通过挤出机熔融共混、挤出造粒制备了综合性能较好的纤维级 PET/PE/CB 导电母料。以 PET/PE 不相容共混物代替 PET 作母料的基体树脂,能以较低的 CB 用量获得较好的导电性能。

超韧 PBT/PC 共混物 沈阳化工学院等^[35]研究了 3 种增韧剂 SWR-6B、AX8900 和 EXL-2691A 对 PBT/PC(80/20)共混物力学性能和耐热性的影响,并对 PBT/PC 共混物的微观形态结构进行了分析。结果表明,随着增韧剂用量的增加,PBT/PC 共混物的缺口冲击强度不断提高,当 3 种增韧剂各自的用量增加到 20 份时,PBT/PC 共混物的缺口冲击强度均达到 600 J/m 以上,约为未加入增韧剂时的 10 倍;当增韧剂的用量增加到 30 份时,PBT/PC 共混物的缺口冲击强度达到 900 J/m 以上。

GF 增强阻燃 PBT 复合材料 福建师范大学等^[36]采用白度化红磷对 30% GF 增强 PBT 进行阻燃改性,研究了白度化红磷对 PBT 复合材料阻燃性能的影响。当白度化红磷质量分数为 21% 时,复合材料的氧指数达到 30%,阻燃级别达 FV-0 级。

玻璃微珠填充 PBT/GF 复合材料 四川理工学院等^[37]研究了玻璃微珠(GB)用量对 PBT/GF 复合材料熔体流变性和力学性能的影响。GB 的加入使复合材料的加工流动性增加,添加 1.25 份 GB 时,复合材料的 MFR 比未添加时增加了 21%;随着 GB 用量的增加,复合材料的拉伸、弯曲强度均减小,而材料的断裂伸长率、冲击强度先增大后减小;添加 0.25 份 GB 时复合材料的断裂伸长率和冲击强度分别比未添加时增加了 11% 和 33%。

PET/EPDM/MMT 复合材料 东华大学材料学院^[38]以 PET 为基体,以 EPDM 为弹性体,用熔融共混的方法制备了不同比例的 PET/EPDM/MMT 复合体系。MMT 含量较低时,用熔融共混的方法能制得 PET/EPDM/MMT 纳米复合材料,EPDM 及增容剂的引入都较大程度地改善了复合材料的缺口冲击强度。

PBT/PC/E-MA-GMA 三元共混体系 西华大学等^[39]将(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)与 PC 增韧 PBT,研究了其力学性能、亚微相态

和强韧化机制。当 PBT/PC(质量比)为 50/50,三元共混体系在(E-MA-GMA)质量分数为 10%时,缺口冲击强度达 93 kJ/m² 同时拉伸强度达到 54 MPa。

ABS-g-GMA 增韧 PBT 中国石油吉林石化公司等^[40] 用甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)接枝的 ABS 接枝共聚物(ABS-g-GMA)改善 PBT 的缺口冲击韧性。GMA 引入到 ABS 中,随 GMA 含量的增加,PBT 与 ABS 的 T_g 相互靠近,PBT 的熔点降低,GMA 提高了 PBT 与 ABS 之间的相容性;当 ABS-g-GMA 质量分数为 30%时,共混物冲击强度高达 850 J/m。

1.6 改性聚苯醚(mPPO)

PPO/PA6/EPDM-g-MAH 共混合金 北京化工大学^[41] 通过双螺杆熔融反应挤出获得了 EPDM-g-MAH,并将其与 PPO、PA6 共混,制备了 PPO/PA6/EPDM-g-MAH 三元共混合金。EPDM-g-MAH 中 MAH 质量分数在 1%~2%内,可显著改善 EPDM 与 PPO/PA6 共混体系的相容性,大大提高共混合金的韧性;在三元共混体系中,随着 EPDM-g-MAH 用量的增加,冲击强度和断裂伸长率提高。

PPO 改性环保型 GF 增强 PF 塑料 西北工业大学^[42] 使用一种改性剂 XPY,在酚醛树脂(PF)的合成过程中成功引入了 PPO,制得了一种新的改性环保型 PF 塑料。改性后的 PF 塑料具有优异的力学性能,并且耐热性和耐磨性也比未改性的 PF 塑料有较大提高。

2 特种工程塑料

2.1 热塑性聚酰亚胺(PI-T)

PI-T 复合材料 南京工业大学^[43] 采用稳态热板法测定 Cu 粉填充 PI-T 复合材料的热导率,研究了 Cu 填充量对复合材料的力学性能和导热性能的影响。当 Cu 体积分数提高到 26%时,填料聚集形成导热链,PI-T/Cu 复合材料的热导率是纯 PI-T 树脂的 3.5 倍。

2.2 聚苯硫醚(PPS)

CPPS/PA1010/EMG 合金 郑州大学^[44] 采用(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,与 PA1010 和化学处理的 PPS(CPPS)熔融共混制备了 CPPS/PA1010/EMG 合金。当 EMG 含量为 9 份时,制备的高刚性、高韧性合金在保持其它力学性能基本不变的情况下其冲击强度提高了 4.5 倍。

PPS 复合材料 四川大学^[45] 考察了聚四氟乙烯(PTFE)、纳米无机粒子及不同含量和粒度的石墨填充改性 PPS 复合材料的摩擦磨损性能、力学性能;并采用扫描电镜(SEM)观测了磨损表面及对磨面的微观结构。当 PTFE 和石墨两种固体润滑剂同时加入时,材料的力学强度有所降低,但其摩擦系数及磨耗量都得到明显改善,材料以疲劳磨损为主,纳米无机粒子的加入会使材料的磨耗量有所增大,其磨损机理转变为磨粒磨损。

PPS/有机硅/纳米 SiO₂ 复合材料 四川大学^[46] 采用共混挤出的方法制得了力学性能优异的 PPS/有机硅/纳米 SiO₂ 复合材料,纳米粒子的引入有利于减小硅油相的相区尺

寸,调节两相粘度匹配,促进两相混合,从而达到了提高材料力学性能的目的。

PPS/GF/纳米 CaCO₃ 三元复合材料 华南理工大学^[47] 考察了纳米 CaCO₃ 用量及表面处理剂对 PPS/GF 复合材料冲击和弯曲性能的影响。随着纳米 CaCO₃ 含量的增加,试样的冲击强度和弯曲强度均有不同程度的提高;在相同条件下,经钛酸酯偶联剂处理的纳米 CaCO₃ 填充 PPS/GF 体系的冲击强度和弯曲强度大多高于由硬脂酸处理的纳米 CaCO₃ 填充 PPS/GF 体系。

PPS/GF 复合材料 中国工程物理研究院化工材料研究所等^[48] 针对 PPS/GF 复合材料韧性差的问题,对 PPS/GF 复合体系的增韧进行了研究,考察了 GF、改性聚合物、有机超细粒子对复合材料力学性能的影响。采用基体增韧(预增韧)与有机超细粒子增韧技术,在保持复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量的同时,较大地提高了冲击强度,获得了综合力学性能优异的 PPS/GF 复合材料。

2.3 聚醚酮类

PPESK/TK/石墨复合材料 大连理工大学^[49] 以含二氮杂萘联苯型聚醚酮酮(PPESK)树脂为基体,以石墨和钛酸钾晶须(TK)为填料,采用物理混合、热压模塑的方法制备了 PPESK/TK/石墨复合材料。当 TK 和石墨比例为 3:4 时,材料的磨损率可降至最低,比纯树脂降低了两个数量级。

PPESK/PTFE 共混物 大连理工大学等^[50] 采用溶液共混法制备了不同质量比的新型 PPESK 与 PTFE 共混物。在干摩擦条件下,PTFE 可以明显降低 PPESK 的磨损量,当 PTFE 质量分数为 20%时,摩擦系数达到最小。

TLCP/GF 混杂增强 PPESK 复合材料 大连理工大学^[51] 用 TLCP 和 GF 对 PPESK 进行混杂增强改性,用双螺杆挤出机熔融共混制备了改性 PPESK 复合材料。随着 TLCP 用量的增加,熔体的粘度逐渐降低,加工流动性得到改善;TLCP/GF 的混杂增强使 PPESK 复合材料的拉伸强度得到一定提高。

新型聚芳醚酮共聚物 大连理工大学等^[52] 以对苯二酚(HQ)、新型类双酚单体 4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DMDHPZ)和 4,4'-二氟二苯酮(DFBP)为原料,经溶液亲核取代反应制备了一系列具有较高摩尔质量的新型聚芳醚酮共聚物,并对其进行了表征。随着共聚物中 DM-DHPZ 含量的增加,溶解性明显改善, T_g 也逐渐升高。

PEEK/PEI 共混物 南京工业大学^[53] 在 380℃下熔融挤出制得聚醚醚酮(PEEK)与聚醚醚亚胺(PEI)共混物。随 PEI 含量的增加,共混体系的熔点、结晶度、整体结晶速率和结晶能力均降低,而 PEEK 的结晶度呈现先增加后减小的趋势,当 PEI 质量分数为 50%时,达到最大。

2.4 PTFE

PTFE/GF 中国科学技术大学等^[54] 考察电子束辐射对 PTFE/GF 摩擦磨损性能和压缩性能的影响。当电子束辐射剂量为 300 kGy 时,PTFE/GF 的耐磨性能提高了 1.83 倍,压

缩弹性模量提高了0.8倍。

PTFE/纳米 CaCO_3 复合材料 西华大学^[55]通过机械搅拌、冷压成型烧结方法制备了填充PTFE/纳米 CaCO_3 复合材料。未改性的纳米 CaCO_3 显著提高了复合材料的断裂伸长率和冲击强度,断裂伸长率最高可达800%,冲击强度亦可提高到纯PTFE的233%。

3 通用塑料改性

3.1 PE

HDPE/E-TMB 共混物 郑州大学^[56]以高密度PE(HDPE)为基体树脂,(乙烯/丙烯)共聚物和(苯乙烯/丁二烯)共聚物为增韧剂研制出5种弹性体含量不同的PE增韧母料(E-TMB),将E-TMB与HDPE热机械共混制得弹性体总质量分数均为6.3%的5种HDPE/E-TMB共混物。当E-TMB中弹性体质量分数为44%时,共混物的综合力学性能最好,悬臂梁缺口冲击强度是HDPE的5.65倍。

炭黑填充PE导电复合材料 青岛科技大学^[57]研究了炭黑填充PE导电复合材料的性能及增容剂对其性能的影响。炭黑填充PE导电复合材料具有明显的渗滤效应,当炭黑质量分数为12%时,复合材料具有较好的导电性能;增容剂(乙烯/辛烯)共聚物(POE)和马来酸酐接枝PE(PE-g-MAH)的加入对复合材料的导电性能没有造成太大的影响,却较好地改善了其冲击强度,加入POE还能有效地改善复合材料的加工性能,并在一定用量范围内提高其热变形温度。

HDPE/MMT 纳米复合材料 四川大学^[58]采用马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)(E/VAC-g-MAH)和马来酸酐接枝低密度PE(LDPE-g-MAH)为相容剂,制备了HDPE/MMT纳米复合材料。MMT含量为3%(质量分数,下同)、E/VAC-g-MAH含量为15%时,复合材料的综合力学性能最好,冲击强度和拉伸强度分别较HDPE提高43.7%和5.8%。

PE100级管材专用树脂 中国石油化工股份有限公司^[59]分析了HDPE管材专用树脂DGDB2480H及典型双峰PE100级管材专用树脂的性能。两者的力学性能相当;DG-DB2480H具有较低的剪切粘度,有利于管材的加工成型,熔体强度为1.05 MPa,与国产及进口管材专用树脂相当,比普通HDPE大,有利于大口径管材的挤出。

碳纳米管/HDPE 复合材料 青岛科技大学^[60]将酸化处理的碳纳米管(CNTs)与HDPE复合,采用机械共混法制备了定向CNTs/HDPE复合材料。CNTs的加入,提高了复合材料的屈服强度和拉伸弹性模量;加入少量的CNTs可以使复合材料体系的表现粘度降低,有利于HDPE加工性能的改善。

3.2 聚丙烯(PP)

PP/POE/ BaSO_4 三元复合体系 中国石化齐鲁股份有限公司等^[61]采用两步法制备 BaSO_4 填充POE母料,再将母料与PP共混制得两种具有不同界面相互作用的PP/POE/ BaSO_4 三元复合体系。采用表面处理的 BaSO_4 所制备的PP/

POE/ BaSO_4 三元复合体系呈核-壳结构;采用未经表面处理的 BaSO_4 所制备的PP/POE/ BaSO_4 三元复合体系为完全相分离结构;具有核-壳结构的三元复合体系的拉伸屈服强度、缺口冲击强度大于具有完全相分离结构的三元复合体系。

汽车保险杠专用料 山东道恩集团公司^[62]研究了不同增韧剂、填料、润滑剂、偶联剂及其用量对汽车保险杠专用料性能的影响。以PP7760为基体树脂,聚烯烃弹性体(8003)为增韧剂,滑石粉为填料制备的保险杠专用料,其悬臂梁缺口冲击强度达到40 kJ/m²,弯曲弹性模量为1.46 GPa,拉伸强度为19.8 MPa,达到汽车保险杠专用料的性能指标,可替代同类进口产品。

竹纤维增强PP复合材料 天津工业大学^[63]以适当脱胶处理的竹原纤维与PP纤维为原料,采用非织造工程的加工方法制作了混合纤维预制件,通过热压成型工艺制备了竹原纤维增强PP热塑性复合材料。竹原纤维与PP纤维的质量配比为50/50,模压温度、时间及压力分别为190℃、30 min及30 MPa时,制得的复合材料力学性能最好,其纵、横向拉伸强度分别为96.6 MPa和82.3 MPa;纵、横向弯曲强度分别为400.7 MPa和367.3 MPa。

PP/OMMT 纳米复合材料 四川大学^[64]以马来酸酐接枝低分子量的PP(PP-g-MAH)为相容剂,采用熔融插层法,制备了PP/OMMT纳米复合材料。熔融插层法能够获得较好的插层效果,适量OMMT的加入使PP的球晶数量增多,球晶尺寸变小;复合材料的拉伸强度和冲击强度都是先增加后降低,拉伸强度高于纯PP,冲击强度与纯PP相近。

GFRPP/PP-g-MAH 中国石油化工股份有限公司^[65]研究了PP接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和剪切场强度等对GF增强PP(GFRPP)性能的影响。加入PP-g-MAH后,GFRPP的拉伸强度持续增加,最大达82.5 MPa;弯曲性能大幅度提高;缺口冲击强度明显增大,最大达160.3 J/m。

PP/纳米金红石型 TiO_2 /POE 复合材料 四川大学等^[66]通过熔融共混法分别制备了PP/纳米级 TiO_2 /POE和PP/体相 TiO_2 /POE复合材料,用氙灯气候试验机对纯PP和复合材料进行28 d人工加速老化。改性后的两类复合材料均具有优异的抗老化性能,而PP/(质量分数1.0%)纳米 TiO_2 /POE复合材料的抗老化性能更加优异,其加速老化28 d后的无缺口冲击强度达到80.45 kJ/m²,比纯PP提高4倍多,而同期加速老化28 d后的PP/(质量分数1.0%)体相 TiO_2 /POE复合材料的无缺口冲击强度只有47.88 kJ/m²。

PP/LLDPE/炭黑导电复合材料 青岛科技大学^[67]研究了PP/线性低密度聚乙烯(LLDPE)/炭黑导电复合材料的性能及工艺条件对材料导电性能的影响。复合体系中炭黑的质量分数为8%时,材料具有较好的导电性;当热处理温度为120℃,热处理时间为10 min,体系可以获得较好的导电性,模压温度对复合材料的电性能影响不大,取180℃为宜。

3.3 聚氯乙烯(PVC)

耐低温输油软管用PVC/PUR-T共混材料 中国石油大

学(华东)石油工程学院等^[68]研究了耐低温输油软管用PVC/热塑性聚氨酯弹性体(PVC/PUR-T)共混材料的制备。探讨了PUR-T、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及导电炭黑的用量对PVC/PUR-T共混材料性能的影响。当PVC与PUR-T的配比为100:100,DOP用量为30份、导电炭黑为10份时制成的输油软管用材料性能优异,能够满足耐低温输油软管材料的使用要求。

PVC/MBS 吉化集团公司^[69]以乳液聚合法合成了化学组成恒定的具有核-壳结构的(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/St)共聚物(MBS),通过改变原料及其配比,使St在MBS中以共聚或接枝方式结合,用动态力学热分析仪研究了MBS内耗与温度的关系。

PVC宽频雷达吸波材料 中国兵器工业集团第五三研究所等^[70]用常规粉体吸收剂和导电纤维作为复合吸收剂,掺混于改性PVC基体中,制备出宽频雷达吸波材料。用弓形法测试、研究了这种材料在2~18 GHz范围内的反射率特性。通过合理组合制得的复合吸波材料的总厚度为2.8 mm时,在6~18 GHz范围内实现反射率小于-10 dB。

St氯化原位接枝改性PVC-C 青岛科技大学^[71]采用氯化原位接枝技术制备了St改性氯化聚氯乙烯(PVC-C)。St的加入量为10份左右时,改性PVC-C的拉伸屈服强度达到最大值(69 MPa),较未改性PVC-C约提高17%;改性PVC-C的维卡软化点随氯含量的增加而提高;改性PVC-C的熔体粘度较未改性PVC-C的低,加工温度范围变宽。

PVC/AAS合金 兰州石化研究院^[72]研究了采用乳液接枝-树脂共混法制备(丙烯腈/丙烯酸酯/苯乙烯)共聚物(AAS)的工艺,探讨了AAS与PVC、各种助剂进行掺混、挤出造粒制备PVC/AAS合金的各种影响因素,得出了制备PVC/AAS合金的最佳条件。

3.4 聚苯乙烯(PS)

PS/PA6/CB共混体系 浙江大学^[73]在哈克流变仪中将炭黑(CB)与PS、PA6共混,研究了CB在PS/PA6/CB共混体系中的分散情况。CB的体积分数在20%~40%时,PS/PA6/CB共混体系的电导率增幅明显;PS/PA6/CB共混体系中PS与PA6质量比约为80/20时,PS/PA6/CB共混体系的导电性能最好。

阻燃增韧HIPS 北京化工大学^[74]用纳米改性氢氧化铝(CG-ATH)和红磷母粒对高抗冲聚苯乙烯(HIPS)进行协同阻燃,用(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)对所得的阻燃HIPS进行增韧。CG-ATH与红磷母粒之间有很好的协同阻燃作用,当CG-ATH质量分数为20%、红磷母粒质量分数为12%时,HIPS的垂直燃烧等级达到FV-0级;SBS质量分数为15%时,可以使复合材料的冲击强度提高1倍左右,并且不影响复合材料的阻燃性能。

阻燃HIPS材料 广州市花都科苑企业有限公司^[75]通过在阻燃HIPS材料中加入不同用量的针状硅灰石的试验研究,发现一定用量的硅灰石可提高阻燃HIPS材料的断裂伸

长率、弯曲弹性模量、耐热性和加工性能。硅灰石以一定长度的针状细条嵌入HIPS基体中,起到部分GF的改性作用,阻燃HIPS材料的冲击断面仍为韧性断裂。

PS/纳米MoS₂复合材料 华侨大学^[76]采用熔融共混的方法制备了PS/纳米MoS₂复合材料。随着纳米MoS₂用量的增加,复合材料的体积电阻率明显下降,当MoS₂用量为25份时,复合材料的体积电阻率达到 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$;复合材料的热稳定性也得到提高;同时,复合材料的拉伸强度和冲击强度提高。

PS板材 中国石化北京燕化石油化工股份有限公司^[77]根据国家建筑保温材料标准,确定了用于生产挤塑PS发泡板材原料的质量控制指标和生产工艺参数,在连续本体法聚合装置上开发出具有良好力学性能和加工性能的PS专用树脂680X。采用680X生产的挤塑发泡保温板的尺寸稳定性、吸水率、导热系数、透湿系数、热阻、表面粗糙度、色泽等均符合国家标准。

3.5 其它

PUR-T/PP共混体系 郑州大学^[78]利用双螺杆挤出熔融共混方法制备了以癸二胺、十二碳二胺分别与PP接枝物的共聚物及EPDM-g-MAH作为增容剂的PUR-T/PP(质量比为80/20)共混体系,考察了不同增容剂对共混体系力学性能的影响,且当增容剂含量为5份时,共混体系的性能最好。

PUR弹性体/纳米CaCO₃复合材料 西华大学^[79]采用预聚法合成PUR弹性体,并对纳米CaCO₃进行表面改性后对PUR弹性体进行增强,采用超声波和高速搅拌来提高纳米粒子在基体中的分散性。纳米CaCO₃使PUR弹性体的力学性能有一定的提高,并且在纳米CaCO₃质量分数为4%时,其综合力学性能最好。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/纳米SiO₂复合材料 浙江大学等^[80]用原位悬浮聚合方法制备了不同SiO₂含量的PMMA/纳米SiO₂复合材料。研究表明,纳米SiO₂的加入提高了PMMA的耐热性能,当SiO₂质量分数为14.7%时,其T_g和最大热分解速率时的温度分别提高了11.8℃和18.8℃。

4 结语

纵观2006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较低。2006年全国五大工程塑料的市场需求达到80万t,其中PA达16.5万t,PC达40.5万t,POM达14万t,PET和PBT合计达6.8万t,mPPO的市场需求达2.2万t。以家电行业来说,今后仅冰箱、冷柜、洗衣机、空调及各类小家电产品每年的工程塑料需求量将达60万t左右。另外,我国汽车产量持续增长,其中轿车将占40%左右,需要各种工程塑料配件约40万t。用于通信基础设施建设及铁路、公路建设等方面的工程塑料用量则更为惊人,预计今后数年内总需求量将达到450万t以上。正是相关制造业的蓬勃发展,带动了我国工程塑料需求量的大幅度上升。我国的工程塑料产业将步入产需两旺的佳境。

参考文献

- [1] 陈晓浪, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 161-164.
- [2] 王硕, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 14-17.
- [3] 张雪琴, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 107-110.
- [4] 卢秀萍, 等. 合成树脂及塑料, 2006, 23(5): 11-13, 77.
- [5] 张大雷, 等. 高分子学报, 2006(2): 356-360.
- [6] 姚伟, 等. 塑料, 2006, 35(4): 50-52.
- [7] 林晓丹, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 7-9.
- [8] 赖仕全, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 14-16.
- [9] 李跃文, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 5-8.
- [10] 张伟, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 12-14.
- [11] 王玫瑰, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 17-19.
- [12] 刘彦明, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(8): 16-19.
- [13] 张涛, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 12-15.
- [14] 郑云龙, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 16-19.
- [15] 赵磊, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 11-13.
- [16] 张慧波, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 27-31.
- [17] 孙向东, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 8-11.
- [18] 谭寿再, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 4-8.
- [19] 苗迎彬, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 9-13.
- [20] 张志永, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 21-24.
- [21] 戚嵘嵘, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 4-6.
- [22] 李鹏洲, 等. 塑料工业, 34(8): 44-46.
- [23] 李迎春, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 172-175.
- [24] 赵清香, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 145-148.
- [25] 田际波, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 226-229.
- [26] 郭鸿俊, 等. 塑料, 2006, 35(4): 57-61.
- [27] 周立明, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 25-27.
- [28] 申欣, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 7-10.
- [29] 吕通建, 等. 塑料工业, 2006, 34(4): 20-22.
- [30] 傅荣政, 等. 塑料工业, 2006, 34(B5): 142-144.
- [31] 项赛飞, 等. 塑料工业, 2006, 34(6): 23-25.
- [32] 谢代义, 等. 塑料工业, 2006, 34(4): 17-19.
- [33] 李昕, 等. 中国塑料, 2006, 20(11): 37-40.
- [34] 王执中, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 19-21.
- [35] 陆波, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 8-10.
- [36] 杨海洋, 等. 塑料工业, 2006, 34(8): 19-21.
- [37] 毛润琦, 等. 塑料工业, 34(5): 50-52.
- [38] 李阳, 等. 中国塑料, 2006, 20(3): 52-55.
- [39] 魏刚, 等. 合成树脂与塑料, 2006, 23(5): 61-64.
- [40] 索延辉, 等. 中国塑料, 2006, 20(5): 17-21.
- [41] 武德珍, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 126-129.
- [42] 李春华, 等. 现代塑料加工应用, 2006, 18(5): 22-24.
- [43] 费海燕, 等. 中国塑料, 2006, 20(9): 9-13.
- [44] 赵清香, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 4-7.
- [45] 佟伟, 等. 塑料工业, 2006, 34(4): 51-55.
- [46] 肖炜, 等. 塑料工业, 2006, 34(7): 11-14.
- [47] 梁基照, 等. 塑料工业, 2006, 34(9): 18-19.
- [48] 王港, 等. 中国塑料, 2006, 20(3): 64-66.
- [49] 王燕, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 4-6.
- [50] 何伟, 等. 中国塑料, 2006, 20(2): 33-37.
- [51] 王海连, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 9-11.
- [52] 何丽杉, 等. 塑料工业, 2006, 34(6): 9-11.
- [53] 来育梅, 等. 塑料工业, 34(6): 40-42, 45.
- [54] 王渭, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 4-6.
- [55] 赵正平, 等. 塑料工业, 2006, 34(9): 39-41.
- [56] 樊卫华, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 17-19.
- [57] 齐兴国, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 21-24.
- [58] 何阳, 等. 中国塑料, 2006, 20(2): 52-55.
- [59] 王浩水, 等. 合成树脂与塑料, 2006, 23(4): 24-26.
- [60] 孙艳妮, 等. 塑料工业, 2006, 34(8): 7-11.
- [61] 刘春阳, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 15-18.
- [62] 王少君, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 45-48.
- [63] 玉瑞, 等. 中国塑料, 2006, 20(10): 43-46.
- [64] 闫雷鸽, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 201-204.
- [65] 邵静波, 等. 合成树脂与塑料, 2006, 23(4): 50-53.
- [66] 郭刚, 等. 高分子学报, 2006(2): 219-224.
- [67] 丁乃秀, 等. 塑料, 2006, 35(5): 5-8.
- [68] 王海文, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 20-22.
- [69] 王勋章, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 11-13.
- [70] 朱洪立, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 14-16.
- [71] 张润鑫, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 5-8.
- [72] 翟云芳, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 24-26.
- [73] 赵超, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 7-10.
- [74] 崔文广, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 4-8.
- [75] 张金柱, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(8): 24-26.
- [76] 郭胜平, 等. 塑料工业, 34(5): 17-19.
- [77] 王强, 等. 合成树脂与塑料, 2006, 23(4): 39-42.
- [78] 管兰芳, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 10-13.
- [79] 杨红艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(6): 106-109.
- [80] 张涛, 等. 中国塑料, 2006, 20(11): 45-48.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2006

Dai Fang, Yan Ye, 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 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 2006. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastics, modifying, commixture, advance