

2005年我国热塑性工程塑料进展

戴芳 肖德凯 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据2005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

2005年,我国热塑性工程塑料的科研、应用水平大大提高,随着新材料、新产品的大力开发和生产,特别是纳米材料研究水平的不断提高,有力地促进了热塑性工程塑料的发展,并展现了塑料领域研究的新思路和新方向。由于热塑性工程塑料在质轻、耐腐蚀、加工成本低、设计自由度大等方面较其它材料具有明显的优势,各行业对热塑性工程塑料的要求也越来越高,需求越来越大,且增长速度很快,推动了塑料工业的发展。热塑性工程塑料是信息、能源、工业、农业、交通运输乃至航空航天、军工等国民经济各领域不可缺少的重要材料,在蓬勃发展的中国塑料工业中,在中国现代化经济建设中发挥着越来越大的作用。

1 通用工程塑料

1.1 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)

ABS/PP合金复合物 浙江工业大学^[1]将纳米CaCO₃母料与聚丙烯(PP)、ABS共混制备出ABS/PP合金纳米填料复合物。当PP含量为9%~10%时,该合金纳米填料复合物的拉伸强度和冲击强度最好。

ABS/PVC/纳米CaCO₃共混体系 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室^[2]将纳米CaCO₃加入到ABS/聚氯乙烯(PVC)体系中制备了共混体系。当纳米CaCO₃含量为4份时,冲击强度提高33.6%,当纳米CaCO₃含量为14份时,表面硬度提高10.5%。

ABS/纳米ZnO复合材料 天津大学等^[3]制备了ABS/纳米ZnO复合材料。当ZnO含量为3%时,材料的维卡软化温度较纯ABS提高3.2℃,紫外线照射后复合材料的断裂伸长率较纯ABS提高357%,硬度提高29%,缺口冲击强度提高44.7%,冲击强度提高44.4%,拉伸强度提高44.6%。

ABS/纳米CaCO₃/POE/(E/VAC)复合材料 北京化工大学等^[4]研制了ABS/纳米CaCO₃/(乙烯/辛烯)共聚物/(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[ABS/纳米CaCO₃/POE/(E/VAC)]复合材料。当ABS/纳米CaCO₃/POE/(E/VAC)=100/5/4/1时,冲击强度较纯ABS提高27.6 kJ/m²。

ABS/PA6共混体系 四川大学^[5]用少量苯乙烯接枝马来酸酐(SMA)作为相容剂对ABS/聚酰胺6(PA6)进行共混改性,当SMA含量为6%时,共混体系的冲击强度提高4.5

kJ/m²,是原来的2.5倍,断裂伸长率提高10%,综合力学性能较好。

ABS/PANI导电复合材料 华南理工大学^[6]采用溶液共混分散聚苯胺(PANI),并用凝固浴去除溶剂制备了电学性能优良的ABS/PANI导电复合材料。PANI的分散效果依赖于其溶解率。在65℃时共混制备的导电复合材料中,PANI分散均匀,材料的电导率较高。

抗菌ABS 暨南大学^[7]对载银无机抗菌剂进行表面处理与ABS混合制得高浓度抗菌母粒,然后添加到ABS中制成载银抗菌ABS塑料。ABS中添加4%抗菌母粒时,抗菌ABS的性价比最佳;添加4%抗菌母粒的抗菌ABS塑料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、鼠伤寒沙门氏菌的抗菌率都达到95%以上。太原理工大学^[8]利用自制的纳米抗菌剂制备出抗菌ABS纳米复合材料。纳米抗菌剂经过分散剂处理和超细振动分散,可以均匀分散于ABS基体中;抗菌ABS纳米复合材料的抗菌率达96%以上,且有良好的持久抗菌性能,同时还具有良好的综合力学性能和可加工性能,所制抗菌ABS板材的抗菌率在98%以上。

空心玻璃微珠改性ABS 大连理工大学等^[9]将空心玻璃微珠填充于ABS中,考察了空心玻璃微珠粒径、含量及不同偶联剂表面处理对复合材料性能的影响。当空心玻璃微珠粒径为5 μm、含量为20%时,ABS复合材料具有较佳的综合性能,缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、熔体流动速率(MFR)及氧指数分别为7.7 kJ/m²、47 MPa、69 MPa、2.75 GPa、5 g/10 min和22.4%。

ABS/镁盐晶须复合材料 浙江工业大学^[10]以(乙烯/乙酸乙烯酯/苯乙烯)三元共聚物(BS树脂)为增容剂,制备了ABS/镁盐晶须复合材料。复合材料的MFR随BS树脂含量的增加而增大,且其MFR对温度或负荷呈非线性函数关系,比ABS对负荷更为敏感。

ABS/纳米Sb₂O₃复合材料 郑州轻工业学院等^[11]采用均匀试验设计方法分别探讨了纳米Sb₂O₃和微米Sb₂O₃对ABS/PVC/氯化聚乙烯(PE-C)/Al(OH)₃复合材料阻燃性能

及力学性能的影响,并用 SPSS 软件对试验结果进行了回归分析。当 ABS、PVC、PE-C、Al(OH)₃ 和纳米 Sb₂O₃ 的配比为 100 60 9 35 4 时,复合材料的缺口冲击强度为 20.0 kJ/m²、拉伸强度为 34.68 MPa、维卡软化温度为 101.2℃、氧指数为 33.25%、水平燃烧达到 I 级、垂直燃烧达到 FV-0 级。

ABS/PBT/弹性体三元共混合金 高分子材料工程国家重点实验室^[12]研究了弹性体丁腈橡胶(NBR)和丁苯橡胶(SBR)对 ABS/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)共混体系力学性能和 MFR 的影响。当 NBR 含量为 20 份时,共混合金的断裂伸长率提高了 313%,冲击强度提高了 54%;SBR 对共混合金的增韧效果不明显。

散香型 ABS 四川大学^[13]以茉莉花香精、檀香香精等为原料,通过双螺杆挤出机制得香母料,将其添加到 ABS 基体中制得散香型 ABS。制得的散香型 ABS 的香味能持续半年以上。

1.2 聚酰胺(PA)

PA6/四氨基铜酞菁共聚物 湘潭大学^[14]通过原位聚合法制备了 PA6/四氨基铜酞菁共聚物,当添加 0.8% 的四氨基铜酞菁时,共聚物的冲击强度、拉伸强度分别比 PA6 提高 136% 和 14%。

PA6/POE-g-MAH/PP 共混物 四川大学^[15]将 POE 与马来酸酐接枝,制得 POE-g-MAH,将其对 PA6/PP 进行增韧,制得 PA6/POE-g-MAH/PP 共混物。该材料的冲击强度是 PA6/POE/PP 的 10 倍,断裂伸长率是 PA6/POE/PP 的 23 倍。

PA6/ABS/ABS-g-(MAH-Co-St) 共混物 清华大学^[16]通过多单体熔融接枝法制备马来酸酐嵌段共聚苯乙烯接枝 ABS[ABS-g-(MAH-Co-St)],将其作为 PA6/ABS 共混体系的相容剂,制得 PA6/ABS/ABS-g-(MAH-Co-St) 共混物。结果表明,共混物的拉伸强度和冲击强度等均得到改善。

PA6/PP 合金体系 清华大学^[17]发现有机蒙脱土(OMMT)对 PA6/PP 合金体系有显著的增容作用。体系的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都有提高。当 OMMT 含量为 5% 时,拉伸强度最大,为 68 MPa,弯曲弹性模量为 2.50 GPa,弯曲强度为 100 MPa。

PA6/纳米 TiO₂ 及 PA6/纳米 Al₂O₃ 原位复合材料 清华大学^[18]通过原位复合法合成了 PA6/纳米 TiO₂ 及 PA6/纳米 Al₂O₃ 原位复合材料。经钛酸酯偶联剂表面处理的纳米 TiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 可在一定程度上同时提高 PA6 基体的强度和韧性。且 PA6/纳米 TiO₂ 复合材料具有良好的耐光氧老化能力。

PA6/SBS-g-GMA 共混物 长春工业大学等^[19]采用活性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)对(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)进行熔融接枝,制备出 GMA 接枝 SBS(SBS-g-GMA),用 SBS-g-GMA 增韧 PA6,可获得很好的效果。

PA6/(E/VAC)-g-MAH 共混物 北京化工大学^[20]采用

马来酸酐接枝 E/VAC[(E/VAC)-g-MAH]与 PA6 共混制备了具有微晶物理交联结构的 PA6/[(E/VAC)-g-MAH]形状记忆共混物。共混物的形状回复率随着 PA6 含量的增加而上升,在形变回复温度为 80~100℃ 时达到最大值(大于 95%),并随着回复次数的增多而显著下降。

玻璃微珠填充改性 PA6 四川大学等^[21]采用玻璃微珠对 PA6 进行填充改性,当玻璃微珠含量为 10%~15% 时,屈服强度出现最大值,而弯曲强度和弯曲弹性模量呈线性增长。

PA6/SANMAH/GF 复合材料 中国石化上海石油化工研究院^[22]通过熔融共混制备了 PA6/[(苯乙烯/丙烯腈)/马来酸酐]共聚物/玻璃纤维(PA6/SANMAH/GF)复合材料。在 PA6 与 SANMAH 的质量比为 100 3~30 时,PA6/SANMAH/GF 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量高于 PA6/GF 和 PA6/[(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)/GF 复合材料,缺口冲击强度高于 PA6/GF 复合材料。

PA6/CF 复合材料 华侨大学等^[23]通过碳纤维(CF)表面官能团的酰氯化,利用酰氯作为己内酰胺阴离子聚合的活化剂,成功地制备了表面接枝 PA6 的 CF。表面接枝 PA6 后的 PA6/CF 复合材料界面相互匹配,改善了复合材料界面的相互作用,提高了复合材料的剪切强度。

LGF 增强 PA6 复合材料 东华大学^[24]采用一种新的熔融浸渍工艺制备了长玻纤(LGF)增强 PA6 复合材料。在 LGF 含量为 50% 时,复合材料的拉伸强度为 234 MPa,弯曲强度为 349 MPa,弯曲弹性模量为 11.4 GPa,缺口冲击强度为 313 J/m,综合力学性能明显优于短玻纤(SGF)增强 PA6 复合材料。

PA66/n-HA 复合材料 四川大学^[25]研究了纳米羟基磷灰石(n-HA)对 PA66/n-HA 复合材料力学性能的影响。复合材料的压缩强度、弯曲强度、弯曲弹性模量随 n-HA 含量的增加而提高。

增强增韧 PA66 四川大学^[26]采用 GF 和马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)(EPDM-g-MAH)对 PA66 进行增强增韧。当 GF 含量达 30% 时,共混体系的拉伸强度达 112.13 MPa;当 EPDM-g-MAH 的含量达 10% 时,共混体系的冲击强度提高到 28.3 kJ/m²。

硅灰石填充改性 PA66 北京化工大学^[27]将硅灰石加入 PA66 中,制得硅灰石填充改性 PA66。随硅灰石填充量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度大幅度提高,热稳定性和尺寸稳定性也明显提高。

阻燃 PA66 北京理工大学^[28]采用 35% 磷-溴-锑复配阻燃体系对 PA66 进行阻燃改性,改性后材料的极限氧指数可提高到 33.6%,达到 UL 94 V-0 级(1.6 mm),且无熔滴滴落。

耐水解 GF 增强 PA66 北京化工大学^[29]制备了 LGF 和 SGF 增强 PA66。选择 SGF 可获得较好力学性能和表面质量的增强 PA66;随着 SGF 含量的增加,材料的拉伸强度、

弯曲强度大幅度提高;GF分散剂的加入改善了材料的表面质量;耐水解改性剂(MPP)的加入使材料的耐水解性有明显提高。

MC尼龙/CaCO₃纳米复合材料 中南大学等^[30]用超声分散原位聚合法制备了铸型(MC)尼龙/CaCO₃纳米复合材料。当纳米CaCO₃的含量为2%~3%时复合材料的综合性能最好。

空心玻璃微珠改性MC尼龙复合材料 东北大学^[31]对空心玻璃微珠填充MC尼龙进行了系列研究。空心玻璃微珠改性MC尼龙复合材料的物理性能和力学性能优良。当加入10%表面处理的空心玻璃微珠时,制品的收缩率下降,热变形温度提高20℃以上,制品具有填料分布均匀、外观光泽优良等优点。与未处理的空心玻璃微珠相比,填充经表面处理的空心玻璃微珠的复合材料的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率分别提高了15.7%、12.2%和246%。

PA46/GF复合材料 北京理工大学等^[32]采用GF阻燃剂对PA46进行改性,制得PA46/GF复合材料。该材料的阻燃性能达到UL 94 V-0级,热变形温度(1.82 MPa)为67℃。与未阻燃的同类材料相比,力学性能基本不变。

PA12/累托石纳米复合材料 华中科技大学等^[33]将有机关累托石与PA12粉末混合,采用激光烧结(SLS)技术制备了PA12/累托石纳米复合材料。该材料的弯曲强度较纯PA12提高了8 MPa,缺口冲击强度提高了14.2 kJ/m²。

PA1311 郑州大学^[34]用十三碳二元胺和十一碳二元酸合成了新型长碳链PA1311。PA1311的拉伸弹性模量达1457 MPa,断裂伸长率较PA11及PA12提高80%,表面电阻率是PA11的9倍,该材料加工性能良好。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC/HBPS共混物 南京理工大学等^[35]采用过渡金属催化原子转移自由基聚合反应的方法合成了高支化聚苯乙烯(HBPS)。在PC中加入不高于2%的HBPS后,共混物的MFR最高可提高1.75倍。

硅树脂阻燃PC 山东省科学院新材料研究所^[36]采用苯基甲基硅树脂对PC进行阻燃改性,当苯基甲基硅树脂含量为6%时,材料的氧指数从28%提高到40.6%,阻燃等级由UL 94 V-2级提高到V-0级。

PC/PBT共混体系 华南理工大学^[37]以E/VAC为增容剂对PC/PBT进行改性。当E/VAC含量为2%时,共混体系的综合力学性能较好。

PC共混物 中国科学院山西煤炭化学研究所等^[38]通过乳液聚合法分别制备含有纳米SiO₂或纳米CaCO₃的核壳结构改性剂、含有蒙脱土的层状结构改性剂,并分别将这些改性剂与PC混合,使PC共混物的加工性能得到很好的改善,冲击强度提高30%~50%。

PC/PBT合金 广州市花都科苑企业有限公司^[39]研究了丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体(KY-6B)对PC/PBT合金性能及结构的影响。随着KY

-6B含量的增加,PC/PBT合金的断裂伸长率逐渐提高,当KY-6B的含量为15份时,PC/PBT合金的断裂伸长率达207.4%,冲击强度是纯PC的3倍多,是纯PBT的近10倍。

PC/(E/MAK)-g-MAH共混物 辽宁大学^[40]采用含强极性官能团的马来酸酐接枝(乙烯/甲基丙烯酸酯)共聚物[(E/MAK)-g-MAH]作为增韧剂对PC进行增韧改性。当(E/MAK)-g-MAH的含量为20%时,冲击强度达59.6 kJ/m²,是纯PC的近6倍。(E/MAK)-g-MAH的加入使共混物的断裂伸长率有很大提高,流动性得到明显改善。

1.4 聚甲醛(POM)

POM/COPA共混物 沈阳化工学院^[41]研究了三元共聚酰胺(COPA)对POM性能的影响。当COPA的含量为2%时,共混物的冲击强度最大,比纯POM提高82%。

POM/PUR-T/CaCO₃复合材料 清华大学^[42]采用界面诱导技术,使热塑性聚氨酯(PUR-T)包覆在CaCO₃表面上,利用包覆PUR-T的CaCO₃对POM进行增韧改性,复合材料的冲击强度比纯POM增大10倍以上,拉伸强度可达30 MPa。

1.5 饱和聚酯

PET/ZSM-5Na沸石分子筛复合材料 中国纺织科学研究院等^[43]通过熔融共混法制备了聚对二甲酸乙二酯(PET)/ZSM-5Na沸石分子筛复合材料。添加1%沸石分子筛的复合材料的结晶速率是纯PET的2~3倍,熔点及热分解温度比纯PET提高约10℃,耐热性和热稳定性得到较大提高。

PET/M-POE/纳米CaCO₃复合材料 四川大学^[44]采用马来酸酐接枝乙烯/辛烯共聚弹性体(M-POE)和纳米CaCO₃协同增韧PET,制得PET/M-POE/纳米CaCO₃复合材料。该复合材料的冲击强度提高10 kJ/m²。

PET/EN-MFMB复合材料 郑州大学^[45]采用自制的EN型多功能母料(EN-MFMB)对PET进行改性,制得PET/EN-MFMB复合材料。该复合材料的韧性得到大幅提高,同时刚性保持不变。当EN-MFMB的含量为24.2%时,缺口冲击强度提高了4.54倍。

PET/GF复合材料 中国石化仪征化纤股份有限公司^[46]以PET浸渍LGF,切粒后得到长度为6 mm的LGF增强PET预浸料切片,经一定温度热处理,得到PET/LGF复合材料。当LGF含量为40%~50%时,拉伸强度比LGF含量为20%时提高约22%,LGF含量在20%~50%时,每增大10%,拉伸强度平均提高7%。辽宁大学^[47]制备了结晶速率快、力学性能优异的PET/GF复合材料。该材料的拉伸强度达106 MPa,弯曲强度达205 MPa,弯曲弹性模量为8 000 MPa。

PET/SEBS共混物 上海交通大学^[48]用热塑性弹性体(氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS)对PET进行增韧,并以增容剂乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚苯乙烯(PS-g-EGMA)对SEBS和PET进行增容。增容剂能

够与 PET 的末端羧基发生反应,并与 SEBS 有很好的相容性。共混物的缺口冲击强度得到提高。

GF 增强阻燃 PET 华南理工大学^[49] 添加一种有效的 PET 用结晶成核剂,并结合使用阻燃剂,研制开发出一种 GF 含量为 30% 的增强阻燃 PET,该材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级。

PBT/聚酯型热塑性弹性体 华南理工大学^[50] 将 PBT 与聚酯型热塑性弹性体共混,制得 PBT/聚酯型热塑性弹性体。该共混物与 PBT 相比,成核速率提高,结晶温度范围变宽。

gPOE 增韧 PBT 长春工业大学^[51] 利用双螺杆挤出机将 PBT 与环氧官能化 POE(gPOE) 熔融共混,制得 gPOE 增韧 PBT, gPOE 的引入显著提高了 PBT 的缺口冲击强度。

PBT/E-MA-GMA/CaCO₃ 复合材料 西华大学^[52] 采用乙炔-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元接枝共聚物(E-MA-GMA)与微米 CaCO₃并用对 PBT 进行增韧改性。采用直接添加方式时,复合材料具有较好的冲击韧性和拉伸强度。当微米 CaCO₃ 含量为 10% 时,复合材料的缺口冲击强度提高到 103 kJ/m²。

2 特种工程塑料

2.1 热塑性聚酰亚胺(PI-T)

玻璃微珠改性 PI-T 南京工业大学^[53] 采用玻璃微珠改性 PI-T。改性 PI-T 的弯曲和拉伸弹性模量显著提高;大粒径玻璃微珠改性 PI-T 的线胀系数明显降低,其含量为 30% 时较纯 PI-T 降低 20% 以上。

聚芳硫醚砜酰亚胺 四川大学^[54] 用化学酰亚胺技术首先合成含完全酰亚胺环的单体,然后与 Na₂S 常压聚合,从而在聚芳硫醚分子主链中引入了刚性的酰亚胺环,合成聚芳硫醚砜酰亚胺,并对单体及聚合物进行了表征。该聚合物的玻璃化转变温度为 252.4℃,热分解温度为 484.9℃,是一种新型耐热树脂。

2.2 聚苯硫醚(PPS)

PPS/PTFE 复合材料 北京理工大学^[55] 制备了 PPS/聚四氟乙烯(PTFE)复合材料。该复合材料的缺口冲击强度提高了 10 kJ/m²,断裂伸长率是纯 PPS 的 2 倍,摩擦系数是纯 PPS 的 1/4。

PPS/PA6 合金 北京理工大学^[56] 制备了一系列不同组成的 PPS/PA6 合金。PPS/PA6 合金具有良好的耐热性能,PPS 和 PA6 有较好的相容性,PA6 的加入可以改善 PPS 的力学性能。

PPS/PA1010 合金 郑州大学^[57] 分别选用丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-AA)和自制的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)嵌段共聚苯乙烯(St)接枝 PP[PP-g-(GMA-co-St)]为增容剂,采用双螺杆挤出机制备了 PPS/PA1010/PP-g-AA 合金和 PPS/PA1010/PP-g-(GMA-co-St)合金。当 PP-g-AA 含量为 7 份时,其合金的冲击强度比原合金提高了 86.7%,比纯 PPS 提高了 39.3%。随着 PP-g-(GMA-co-St) 含量的增加,其合

金的冲击强度也有明显提高。

2.3 聚醚酮类

聚苯硫醚砜酮(PPSSK) 四川大学^[58] 以 4,4'-二氯二苯砜和 4,4'-二氯二苯甲酮及精制工业硫化钠为反应单体,采用分批投料,逐步聚合的方法,在 N-甲基吡咯烷酮中进行常压缩聚,合成了线形高分子量 PPSSK 共聚物。该共聚物具有良好的热性能。

聚芳醚砜酮(PEKK) 江西师范大学^[59] 采用亲电聚合路线,合成了 PEEKK 聚合物。该聚合物有较好的结晶性和良好的热稳定性。

2.4 聚四氟乙烯(PTFE)

PTFE/纳米 Al₂O₃/纳米 SiO₂ 复合材料 衢州学院^[60] 利用纳米 Al₂O₃/纳米 SiO₂ 填充改性 PTFE,用 3% 的纳米 Al₂O₃ 可明显提高 PTFE 的拉伸强度和断裂伸长率;用 3% 的纳米 SiO₂ 可显著改善 PTFE 的耐磨性。利用纳米 Al₂O₃ 和纳米 SiO₂ 协同改性 PTFE 复合材料的拉伸强度为 27.4 MPa,断裂伸长率为 306.7%、邵氏硬度 D 为 60.0、磨耗量为 0.001 g、摩擦系数为 0.20。

PTFE 分散树脂 衢州学院^[61] 应用分散聚合工艺制备了 PTFE 分散树脂。石蜡用量为 12% 时,树脂粘釜现象明显改善;过硫酸铵用量为 0.020%、聚合压力为 1.5 MPa 时,PTFE 分散聚合速率达到 76 g/(L·h),得到相对密度为 2.171、拉伸强度为 30.6 MPa、断裂伸长率为 469% 的 PTFE 分散树脂。

PTFE/GF 透波复合材料 西北工业大学^[62] 用 GF 增强 PTFE,制得 PTFE/GF 透波复合材料。该材料的拉伸强度最大达 81.2 MPa,介电性能满足透波复合材料的要求。

3 通用塑料改性

3.1 聚乙烯(PE)

纳米 CaCO₃ 增强增韧 PE 南昌大学等^[63] 将纳米 CaCO₃ 加入到低密度聚乙烯(LDPE)中制成填充母粒,并应用于节水滴灌 PE 输水软管用材料中。当其添加量为 8% 时,材料的缺口冲击强度、拉伸强度与断裂伸长率均达到最大值,分别为 58.9 kJ/m²、43.62 MPa 和 824.8%。

无卤阻燃改性 HDPE 青岛科技大学^[64] 用 Mg(OH)₂ 和水合硼酸锌(ZB)进行无卤阻燃改性高密度聚乙烯(HDPE),当 Mg(OH)₂ 和 ZB 的用量分别为 100 份和 10 份时,体系的氧指数达到 28%。

PE/(E/VAC) 共混改性材料 辽宁工程技术大学^[65] 制备了 PE/(E/VAC) 共混改性材料。当 E/VAC 含量为 10% 时,其综合力学性能最好。拉伸强度达 6 MPa,断裂伸长率为 725%,缺口冲击强度为 24.5 kJ/m²,冲击强度为 21.5 kJ/m²。

HDPE/OMMT 纳米复合材料 大庆石油学院^[66] 采用 4 种阳离子表面活性剂对钠基蒙脱土(MMT)进行有机化处理,制备了有机 MMT(OMMT)。通过熔融插层技术制备了 HDPE/OMMT 纳米复合材料。随着 OMMT 含量的增加,

HDPE/OMMT 纳米复合材料的弯曲弹性模量增加,当 OMMT 含量为 2% ~3% 时,弯曲强度出现极大值,为 41 MPa。

LLDPE/PA6 滚塑专用料 山东大学等^[67]制备了线性低密度聚乙烯/PA6(LLDPE/PA6)滚塑专用料。用该滚塑专用料成型的制品可满足高低温、密封性、跌落、振动等试验的环境适应性要求。

增韧 HDPE 郑州大学^[68]以 HDPE 为基体树脂,(乙烯/丙烯)共聚物和 SBR 为增韧剂制得增韧母料(E-TMB)。分别采用将 E-TMB 与 HDPE 热机械共混和将(乙烯/丙烯)共聚物、SBR 与 HDPE 直接共混的方法制备了 HDPE/E-TMB 及 HDPE/SBR 两类增韧 HDPE。HDPE/E-TMB 的悬臂梁缺口冲击强度的提高幅度、拉伸屈服应力保持率均显著优于 HDPE/SBR,二者的弯曲弹性模量保持率基本相同。

HDPE/mLLDPE 四川大学^[69]制备了 HDPE/mLLDPE 材料。加入适量 mLLDPE 后的 HDPE 的拉伸强度提高 4 倍以上,冲击强度提高近 2 倍。

LLDPE/EPDM 复合材料 肇庆学院^[70]以 LLDPE、EPDM 为基体、经表面处理的 $Mg(OH)_2$ 为主阻燃剂、微胶囊化红磷和自制阻燃剂 S 为核心的复合阻燃剂为阻燃增效剂,制备了阻燃性能优良的 LLDPE/EPDM 复合材料。当 $Mg(OH)_2$ 用量为 40 份、复合阻燃剂用量为 5 ~7 份时,可获得较高氧指数和垂直燃烧性能为 $FV-0$ 级的高阻燃性材料,且材料的加工性能和力学性能较好。

UHMWPE/MMT 纳米复合材料 上海化工研究院^[71]采用复配阳离子交换剂对 MMT 进行有机化处理,通过固相接枝技术对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行表面改性,然后采用熔融插层法制备 UHMWPE/MMT 纳米复合材料。少量 OMMT 的加入就可使 UHMWPE 的力学性能有所提高。

3.2 聚丙烯(PP)

PP/MMT 纳米复合材料 华南理工大学^[72]采用高接枝率 PP 三单体固相接枝物(TMPP)为相容剂,制得 PP/MMT 纳米复合材料。当 TMPP 与 MMT 的质量比为 1:4 时,纳米复合材料的弯曲强度提高 25%,弯曲弹性模量提高 50%。

PP/PE-g-MAH/纳米 SiO_2 复合材料 青岛科技大学^[73]以 PE-g-MAH 作为 PP/纳米 SiO_2 共混物的增容剂,制备了 PP/PE-g-MAH/纳米 SiO_2 复合材料。纳米 SiO_2 含量为 4%、PE-g-MAH 含量为 3% 时,材料的综合性能最好,冲击强度提高 30%,弯曲强度提高 10%,耐热性比 PP 提高 22℃,增幅为 20%。

纳米 SiO_2 -x 改性 PP/云母复合材料 安徽中烟工业公司等^[74]采用纳米 SiO_2 -x 对 PP/云母复合材料进行改性。当 SiO_2 -x ($0 \leq x \leq 0.5$) 用量为 1%、云母用量为 3% 时,复合材料的缺口冲击强度达到 9.6 kJ/m²,维卡软化点达到 110℃。

PP/PA6 共混物 北京工商大学^[75]以固相 PP-g-MAH 为增容剂对 PP/PA6 进行共混改性。当 PP-g-MAH 添加量为 8% 时,拉伸强度最大,为 30.8 MPa;添加量为 5% 时,冲击强度最大,为 11.5 kJ/m²。

可漆性 PP 汽车保险杠专用料 中国石化上海石油化工股份有限公司等^[76]研制出 PP 保险杠专用料。该材料的断裂伸长率达 499%,弯曲强度达 28.1 MPa,漆膜附着力达 1 级,150℃耐老化时间大于 250 h,佛罗里达 1 年暴晒结果良好,制品表面质量好,满足保险杠性能的要求。

PP/SEBS 基导电复合材料 中南大学^[77]以 PP 和 SEBS 的共混物为基体材料,通过掺杂炭黑和碳纤维,用开炼法制备了高电导率 PP/SEBS 基导电复合材料,其体积电阻率小于 $0.1 \Omega \cdot cm$,并作为集流体材料应用于全钒氧化还原液流电池。

汽车用新型 PP 专用料 上海日之升新技术发展有限公司^[78]采用新型紫外光稳定剂-抗氧剂(UV-AO)体系制备了汽车用新型 PP 专用料。新型 UV-AO 体系极大地提高了材料的抗老化性能,并在气味散发、总碳散发和抗析出方面有突出效果。

PP 发光塑料 大连路明发光科技股份有限公司^[79]分别将 ZnS 类发光颜料及碱土铝酸盐类发光颜料加入到 PP 中,制成 ZnS 发光塑料和碱土铝酸盐发光塑料。碱土铝酸盐发光塑料无论是发光性能还是耐光性能均优于 ZnS 发光塑料。

钛酸钾晶须改性 PP 江苏技术师范学院^[80]在 PP 中添加钛酸钾晶须和 POE 研制了钛酸钾晶须改性 PP。钛酸钾晶须和 POE 并用能对 PP 产生良好的增强增韧作用,改性 PP 在工程领域具有实际应用价值。

3.3 聚氯乙烯(PVC)

PVC/纳米 SiO_2 复合材料 北京理工大学^[81]用 KH-550 对纳米 SiO_2 进行改性,采用熔融共混制得 PVC/纳米 SiO_2 复合材料。当 SiO_2 的加入量为 1% 时,效果最好,且可改善 PVC 的加工性能。

PVC/PMMA 接枝改性纳米 $CaCO_3$ 复合材料 华东理工大学^[82]采用熔融共混法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝改性纳米 $CaCO_3$ 增韧 PVC 复合材料。当纳米 $CaCO_3$ 颗粒表面 PMMA 包覆层厚度为 2 nm 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度达到极大值,分别为 59.3 MPa 和 10.8 kJ/m²。

PVC-C/PVC 合金 北京工商大学^[83]将氯化聚氯乙烯(PVC-C)与 PVC 混合,制得 PVC-C/PVC 合金。当 PVC-C/PVC 为 50/50 时,合金的加工性能最好。当加入 15 份 GF 时,该合金的拉伸强度提高 5 MPa。

3.4 聚苯乙烯(PS)

PS/MMT 纳米复合材料 上海交通大学^[84]采用双-苯基甲基十八烷基溴化铵(TBDO)作为有机插层剂对钠基 MMT 进行有机化处理,通过对分散于 OMMT 中的苯乙烯进行自由基聚合,制备了 PS/MMT 纳米复合材料。该材料比纯 PS 有优良的热稳定性。

无机纳米 Al_2O_3 粒子增强增韧 PS 南昌航空工业学院等^[85]基于选区激光烧结(SLS)技术,利用无机纳米 Al_2O_3 对 PS 进行改性。改性后材料的冲击强度、拉伸强度分别比纯

PS 提高了 60% 和 380%。

阻燃高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 华南理工大学^[86] 研究了环氧树脂 (EP) 和 ZnO 用量对含磷化合物阻燃 HIPS 力学性能的影响。EP 的加入使含磷化合物阻燃 HIPS 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 2.8 MPa、4.7 MPa 和 0.42 GPa。当 ZnO 用量为 6 份时,阻燃 HIPS 具有较好的综合力学性能。江苏技术师范学院^[87] 采用不同类型和不同用量的无卤阻燃剂分别与 HIPS 熔融共混,制得无卤阻燃 HIPS。氰尿酸三聚氰胺盐复合阻燃剂对 HIPS 有良好的阻燃效果。

sPS/PET 复合材料 株洲时代新材料科技股份有限公司等^[88] 以 MMT 为增强剂、磺化间规聚苯乙烯锌盐 (SsPS-Zn) 为增容剂改性间规聚苯乙烯 (sPS) /PET 复合材料,复合材料的综合力学性能和耐热性较未填充 MMT 时显著提高。当 MMT 含量为 2 份时,复合材料的冲击强度达到最大值 (14.7 kJ/m²),约是纯 sPS 的 3.5 倍,约是未加入 MMT 时的 1.5 倍,拉伸强度和弯曲强度也分别相应提高了约 30 MPa。

3.5 其它

PVC/PNBR 热塑性弹性体 青岛科技大学^[89] 选用硫磺硫化体系,用动态硫化法制备了 PVC/半交联型丁腈橡胶 (PNBR) 热塑性弹性体。该弹性体的力学性能优异。

纳米 SiO₂ 改性 NR/HDPE 共混型热塑性弹性体 华南热带农业大学^[90] 以动态硫化法制备纳米 SiO₂ 改性天然橡胶 (NR) /HDPE 共混型热塑性弹性体。当纳米 SiO₂ 的含量为 3% 时,弹性体的综合性能最好。

防激光、防眩光 PMMA 材料 南京工业大学^[91] 以 PMMA 为基体,加入防激光、防眩光吸收剂制备了能有效吸收 530 nm、1060 nm 波长激光和 500 ~580 nm 波长眩光的 PMMA 材料,该防激光、防眩光 PMMA 材料具有良好的防护性能,其冲击强度较高,为 10.6 kJ/m²,且有良好的耐紫外老化性能。

丙烯酸酯类聚合物/MMT 纳米复合材料 河北工业大学等^[92] 用烷基胺盐对钠基 MMT 进行有机化处理,采用插层聚合法分别制备了 PMMA/MMT 及聚(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯) [P(MMA/BA)] /MMT 纳米复合材料。MMT 可提高复合材料的冲击强度和耐热性,MMT 含量为 2% 时复合材料的综合性能最佳。BA 可明显提高复合材料的冲击强度,MMA/BA 配比为 10/1 时复合材料的综合性能较好。

PMMA/MC 复合胶粒 广西师范学院等^[93] 采用原位乳液聚合法制备了 PMMA/三聚氰胺氰尿酸盐 (MC) 复合胶粒。MC 影响 PMMA 的热降解过程并促进其成炭;在 PA6 中的应用表明,PMMA/MC 复合胶粒能改善 PA6 的力学性能和阻燃性能。

导电聚苯胺/OMMT 纳米复合材料 华南理工大学^[94] 以十二烷基苯磺酸 (DBSA) 为掺杂剂和乳化剂、过硫酸铵 (APS) 为引发剂,采用乳液插层聚合方法制备了导电聚苯胺包覆 OMMT 纳米复合材料。当苯胺、APS、DBSA 的摩尔比为

1 : 1 : 1.5,苯胺与 OMMT 的质量比为 1 : 3.5 时,复合材料的电导率最高,可达 0.0571 S/cm。

4 结语

纵观 2005 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与国外相比还有一定差距,部分研究科技含量不高,新材料相对较少,重复研究现象严重。能源紧缺、原材料价格暴涨等因素制约了热塑性工程塑料的开发。我国塑料工业的研究和开发还具有较大的发展潜力,随着国民经济的发展和各行各业对塑料的要求越来越高,将会大大促进热塑性工程塑料研究水平的提高。今后热塑性工程塑料应向多品种、多功能、低成本的方向发展。

参考文献

- 1 郭润德,等.塑料,2005,34(1):61
- 2 宋继瑞,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):262
- 3 白景美,等.中国塑料,2005,19(12):39
- 4 刘洋,等.中国塑料,2005,19(12):35
- 5 陈力,等.塑料科技,2005(1):39
- 6 贺热民,等.工程塑料应用,2005,33(11):14
- 7 谭绍早.工程塑料应用,2005,33(5):13
- 8 王淑花,等.工程塑料应用,2005,33(6):8
- 9 夏英,等.工程塑料应用,2005,33(4):12
- 10 童筱莉,等.工程塑料应用,2005,33(9):20
- 11 李亚东,等.工程塑料应用,2005,33(2):4
- 12 陈晓浪,等.塑料工业,2005,33(6):16
- 13 刘小林,等.工程塑料应用,2005,33(6):4
- 14 潘青山,等.塑料工业,2005,33(7):7
- 15 鲁成祥,等.塑料,2005,34(6):18
- 16 王璐,等.高分子学报,2005(2):213
- 17 于建,等.塑料,2005,34(4):48
- 18 李莹,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):274
- 19 李海东,等.工程塑料应用,2005,33(2):8
- 20 金和,等.工程塑料应用,2005,33(2):12
- 21 杨伟,等.中国塑料,2005,19(1):22
- 22 傅荣政.工程塑料应用,2005,33(11):10
- 23 林志勇,等.工程塑料应用,2005,33(7):4
- 24 刘正军,等.工程塑料应用,2005,33(5):4
- 25 张翔,等.中国塑料,2005,19(6):25
- 26 杨其,等.塑料工业,2005,33(4):18
- 27 贾娟花,等.塑料,2005,34(6):10
- 28 李淑娟,等.中国塑料,2005,19(1):6
- 29 贾娟花,等.工程塑料应用,2005,33(8):10
- 30 林轩,等.工程塑料应用,2005,33(7):7
- 31 孙向东,等.工程塑料应用,2005,33(1):7
- 32 欧育湘,等.塑料,2005,34(5):29
- 33 汪艳,等.高分子学报,2005(5):683
- 34 赵清香,等.工程塑料应用,2005,33(8):13
- 35 李爱英,等.塑料工业,2005,33(4):12
- 36 李晓俊,等.工程塑料应用,2005,33(2):16
- 37 朱亚峰,等.工程塑料应用,2005,33(3):13
- 38 张志毅,等.工程塑料应用,2005,33(3):5

- 39 张金柱,等.工程塑料应用,2005,33(10):4
- 40 吕通建,等.工程塑料应用,2005,33(8):19
- 41 张秀斌,等.现代塑料加工应用,2005,17(1):22
- 42 于建,等.中国塑料,2005,19(7):12
- 43 金建,等.中国塑料,2005,19(6):46
- 44 陈俊,等.中国塑料,2005,19(2):16
- 45 周俊峰,等.塑料工业,2005,33(6):23
- 46 姜润喜,等.塑料工业,2005,33(7):17
- 47 吕通建,等.工程塑料应用,2005,33(9):5
- 48 唐琦琦,等.工程塑料应用,2005,33(10):12
- 49 杨得志,等.工程塑料应用,2005,33(4):8
- 50 谢小莉,等.塑料,2005,34(5):67
- 51 徐新宇,等.工程塑料应用,2005,33(4):4
- 52 魏刚,等.工程塑料应用,2005,33(10):8
- 53 章刚,等.工程塑料应用,2005,33(12):13
- 54 陈全兴,等.高分子材料科学与工程,2005,21(4):87
- 55 何志敏,等.塑料,2005,34(2):59
- 56 何志敏,等.工程塑料应用,2005,33(1):4
- 57 温延娜,等.工程塑料应用,2005,33(11):6
- 58 许双喜,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):250
- 59 刘勇军,等.高分子材料科学与工程,2005,21(6):98
- 60 朱友良,等.塑料工业,2005,33(5):8
- 61 朱友良,等.工程塑料应用,2005,33(7):13
- 62 房红强,等.中国塑料,2005,19(2):58
- 63 王贺云,等.上海塑料,2005(3):24
- 64 卢克磊,等.现代塑料加工应用,2005,17(2):20
- 65 殷锦捷,等.上海塑料,2005(4):17
- 66 王俊,等.工程塑料应用,2005,33(6):23
- 67 肖德凯,等.工程塑料应用,2005,33(5):9
- 68 白娟,等.工程塑料应用,2005,33(6):15
- 69 李代叙,等.塑料工业,2005,33(5):12
- 70 刘玲.工程塑料应用,2005,33(6):19
- 71 张玉梅,等.工程塑料应用,2005,33(12):10
- 72 丁超,等.合成树脂及塑料,2005,22(1):53
- 73 曲宁,等.中国塑料,2005,19(7):17
- 74 杨越,等.中国塑料,2005,19(12):21
- 75 熊慧,等.中国塑料,2005,19(9):64
- 76 陶红,等.合成树脂及塑料,2005,22(2):1
- 77 刘勇刚,等.工程塑料应用,2005,33(1):15
- 78 杨涛,等.工程塑料应用,2005,33(10):16
- 79 张锦虹,等.工程塑料应用,2005,33(9):23
- 80 周健,等.工程塑料应用,2005,33(11):21
- 81 赵辉,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):258
- 82 徐守芳,等.功能高分子学报,2005,18(3):378
- 83 徐瑾,等.中国塑料,2005,19(4):29
- 84 金星,等.高分子材料科学与工程,2005,21(4):105
- 85 徐志锋,等.中国塑料,2005,19(12):25
- 86 李慧勇,等.工程塑料应用,2005,33(12):7
- 87 周健.工程塑料应用,2005,33(4):19
- 88 王进,等.工程塑料应用,2005,33(3):19
- 89 刘赞,等.塑料,2005,34(3):60
- 90 韩秀萍,等.功能高分子学报,2005,18(1):12
- 91 丁楠,等.工程塑料应用,2005,33(8):7
- 92 方少明,等.工程塑料应用,2005,33(3):16
- 93 莫羨忠,等.工程塑料应用,2005,33(7):10
- 94 王爱东,等.工程塑料应用,2005,33(1):11

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2005

Dai Fang, Xiao Dekai, 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 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 2005. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastics, modifying, commixture, advance

莱昂得尔推出 PP 共聚物新牌号

莱昂得尔化学公司最近开发成功两种高透明性聚丙烯(PP)共聚物,牌号分别为 PP30HF01 和 PP33HF04。该 PP 共聚物可进行吹塑、薄膜和片材挤压加工,用于食物包装、饮料瓶和个人护理用品包装盒等。由莱昂得尔化学公司提供的牌号为 PP30HF01 和 PP33HF04 树脂为(聚丙烯/乙烯)共聚物,使用了 Milliken 化学公司生产的 Millad 3988 澄清剂。据称,使用该添加剂可以延长产品的使用寿命,改善尺寸稳定性和强度,并且满足美国 FDA 规定的食品级要求。莱昂得尔化学公司还可以提供使用 Millad 1988 澄清剂生产的用于食品包装和瓶盖注塑的 PP33HR01 和 PP43QW02 树脂。

(饶兴鹤)

阿丹米将建规模化 PHA 塑料装置

美国阿丹米公司将在北美建造一套以农作物制造聚羧基脂肪酸酯(PHA)的塑料装置。被誉为农业加工和发酵技术专家的阿丹米公司称,这将是全美首套大规模商业化 PHA 装置。该装置初始年生产能力为 5 万 t,产品将服务于阿丹米与美国生物技术公司 Metabolix 建立的合资企业。PHA 塑料采用发酵工艺将从农作物中提取的原材料转变成耐用的可生物降解的塑料产品,应用包括涂层纸、胶片和成型产品。阿丹米称,随着全球石油需求持续增加,想信新装置对于向全球市场提供可再生塑料来代替传统的石油基塑料将是一个积极的步骤。

(童全生)