

2004 年我国热塑性工程塑料进展

戴 芳 柳洪超 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据 2004 年国内公开发表的文献, 综述(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚醚、饱和聚酯等通用热塑性工程塑料的高性能化, 聚醚砜、聚醚砜酮、聚醚醚酮酮、聚四氟乙烯、液晶聚合物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等方面的研究进展, 展望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

2004 年, 随着我国国民经济的高速发展, 热塑性工程塑料的应用领域不断扩大。通过合金化、共混、复合等改性技术, 特别是采用纳米材料后, 加快了塑料品种多样化、特种工程塑料实用化、通用塑料高性能化的进程, 无疑推动了塑料工业的发展。从国内公开发表的文献可清楚地看出这一点。

1 通用工程塑料

1.1 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)

新型(丙烯腈/氯化聚乙烯/苯乙烯)共聚物 青岛科技大学^[1]将制备的氯化 ABS 接枝胶粉(氯化聚丁二烯)后与(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)共混制得一种新型(丙烯腈/氯化聚乙烯/苯乙烯)共聚物(ACS)。加入 50% 的含氯量为 10%~15% 的氯化 ABS 接枝胶粉所制备的新型 ACS 材料耐老化性能优于 ABS。

阻燃 ABS 深圳市西浦新材料股份有限公司^[2]用八溴联苯醚-Sb₂O₃ 阻燃的 ABS 具有较高的冲击强度, 而用四溴双酚 A-Sb₂O₃ 阻燃的 ABS 具有较好的熔体流动性能; 乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺阻燃 ABS 有最好的耐热性。

ABS/MMT 复合材料 华南理工大学^[3]研究了蒙脱土(MMT)用量和 DCP 交联对 ABS 复合材料力学性能的影响。以 ABS 三单体固相接枝物作相容剂, 随着 MMT 用量的增加, ABS 复合材料的刚度提高; 当 MMT 与 DCP 并用时, 化学交联作用能够进一步改善复合材料的刚度和强度。

有机硅树脂与溴系阻燃剂协同阻燃 ABS 华南理工大学^[4]用有机硅树脂(SFR100)和四溴双酚 A 双(2,3-二溴丙基)醚(TBAB)阻燃 ABS。当 TBAB 和 SFR100 的质量分数分别为 14% 和 4% 时, 氧指数从 29.2% 提高到 31.8%, 冲击强度从 11.2 kJ/m² 提高到 15.1 kJ/m²。

ABS/PVC/PE-C 共混物 空军第二航空学院^[5]用增容剂氯化聚乙烯(PE-C)改性 ABS/聚氯乙烯(PVC)。随着共混体系中 PE-C 用量的增加, ABS/PVC/PE-C 共混物的冲击强度、断裂伸长率提高, 而拉伸弹性模量则出现了极大值。

ABS/硅酸盐复合材料 华南理工大学^[6]以固相 ABS 三单体接枝物作为增容剂, 分别采用云母和高岭土制备了 ABS/硅酸盐复合材料。云母可有效提高 ABS 的强度和刚度, 具有较好的综合力学性能。

1.2 聚酰胺(PA)

PA6/UHMWPE 共混物 天津科技大学^[7]采用自制甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-GMA)作为增容剂来增容 PA6/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)共混物。HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 增容作用明显, 使其冲击强度提高 1 倍, 断裂伸长率提高 3%。

MC 尼龙/玻纤复合材料 东北大学等^[8]将磨碎玻纤与浇铸(MC)尼龙制成 MC 尼龙/玻纤复合材料。当加入 10% 的玻纤后, 制品收缩率降低, 热变形温度提高 20℃, 将该材料制成制品后的拉伸强度提高 26%, 弯曲强度提高 13%, 压缩强度提高 36%。

PA6/水镁石共混物 大连理工大学等^[9,10]将大分子界面改性剂加入到 PA6/水镁石共混物中。共混物断裂伸长率提高 12% 以上, 冲击强度提高 1.5 kJ/m², 当大分子界面改性剂的用量为 8 份, 水镁石添加量为 40% 时, 阻燃效果最佳, 氧指数高达 37%。

PA6/改性 MMT 纳米复合材料 北京理工大学等^[11]以自行合成的 NJ-1 型插层剂对 MMT 进行改性。加入 1.2% 改性 MMT, PA6/改性 MMT 纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量较 PA6 分别提高了 14%、16.2% 和 38.1%。

超细滑石粉改性 MC 尼龙 宁波职业技术学院^[12]将超细滑石粉加入 MC 尼龙中, 以改性 MC 尼龙。超细滑石粉的加入使 MC 尼龙的收缩率、吸水率都有所改善, 热变形温度提高 24℃, 冲击强度较纯 MC 尼龙提高 11%。

MC 尼龙/纳米 Al₂O₃ 复合材料 河北工程学院等^[13]采用原位聚合技术制备了纳米 Al₂O₃ 增强 MC 尼龙复合材料。当纳米 Al₂O₃ 含量为 4% 时, MC 尼龙/纳米 Al₂O₃ 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值, 分别比纯 MC 尼龙提高 19%、33% 和 11%。

PA11/MMT 纳米复合材料 华北工学院^[14]采用熔体插层法制备 PA11/MMT 纳米复合材料。MMT 含量为 5% 时, 复合材料的冲击强度达最大值, 是纯 PA11 冲击强度的 2.5

倍。

新型增韧剂增韧 PA6 辽宁大学等^[15]采用新型双官能化增韧剂 SWR-3C 对 PA6 进行增韧。室温下 SWR-3C 的质量分数为 20% 时,PA6 的冲击强度达 94.5 kJ/m^2 ,接近纯 PA6 的 10 倍,达到超韧 PA 的性能指标。

玻纤增强 PA66 北京理工大学^[16]采用自制的新型膨胀型阻燃剂聚磷酸三聚氰胺(MPP)对玻纤增强 PA66 阻燃。当添加 25% MPP 时,阻燃材料的氧指数为 38.0%,达到 UL 94 V-0 级。

高阻隔性可吹塑 PA6 复合材料 上海交通大学^[17]将(聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类)共聚物(MST)与 PA6 进行共混,制得高阻隔性可吹塑 PA6 复合材料。当 MST 含量为 10% 时,可得到综合性能优于 PA6 的可吹塑高阻隔性材料。该材料可用作汽车燃油箱、农药瓶、药品瓶等。

PA6/UHMWPE/HDPE-g-MAH 共混物 天津科技大学^[18]采用溶液法制备马来酸酐接枝聚乙烯(HDPE-g-MAH),将其与 PA6/UHMWPE 共混,制得 PA6/UHMWPE/HDPE-g-MAH 共混物。当 HDPE-g-MAH 的接枝率为 0.5%~1.5% 时,共混物的吸水性能明显改善。

PA1010/PP-g-GMA 共混物 长春工业大学等^[19]将聚丙烯(PP)及甲基丙烯酸缩水甘油接枝聚丙烯(PP-g-GMA)与 PA1010 共混。PA1010/PP-g-GMA 共混物的力学性能比 PA1010/PP 共混物有明显的改善,接枝率越大,PP-g-GMA 与 PA1010 的相容性越好。

PA6/PAMAM 共混合金 北京理工大学^[20]以树枝状聚酰胺-胺(PAMAM)树形分子与 PA6 共混,制得 PA6/PAMAM 共混合金。当 PAMAM 在低用量时,可提高合金的结晶速度,对共混合金起增塑作用,当 PAMAM 为高用量时,对共混合金起到增强作用。

PA6/SEBS 共混物 四川大学^[21]将马来酸酐接枝部分氢化(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)作为增容剂加入到 PA6/SEBS 共混物中。加入 SEBS-g-MAH 对共混物的熔融峰,结晶峰和结晶度都有影响。

抗静电 PA6/ZnOw 复合材料 华南理工大学^[22]采用熔融共混法制备了 PA6/氧化锌晶须(ZnOw)复合材料。随着 ZnOw 用量的增加,复合材料的表面电阻率和体积电阻率明显下降,下降幅度达 4 个数量级。当 ZnOw 含量为 5.5% 时缺口冲击强度达到最大值 16.5 kJ/m^2 ,为纯 PA6 的 206.3%。

半芳香型透明尼龙 郑州大学^[23]采用多元共缩聚法制备半芳香型透明尼龙。在一定范围内,其力学性能随注塑压力提高而提高,通过常温和高温调湿处理,其冲击强度提高。

PA6/PA66/MMT 纳米复合材料 青岛大学^[24]用自制有机 MMT 与 PA6/PA66 通过熔融挤出制备出剥离型 PA6/PA66/MMT 纳米复合材料。加入纳米级 MMT 后复合材料拉伸强度提高了 17.1%;拉伸弹性模量提高了将近 30%;拉伸屈服强度是纯 PA6/PA66 的 1.22 倍。

玻纤、粉煤灰增强 MC 尼龙复合材料 信息产业部电子

第五研究所^[25]利用 MC 尼龙静态浇铸的原理,通过阴离子聚合制得了玻纤、粉煤灰增强 MC 尼龙。加入 30% 玻纤和 10% 粉煤灰可使复合材料的拉伸强度提高 13.8%,弯曲强度提高 32.8%,弯曲弹性模量提高 110%,无缺口冲击强度提高 442%,硬度提高 49.6%。

PA1212/SEBS-g-MA/DIDP/BSBA 共混合金 郑州大学^[26]选择[苯乙烯/(乙烯/丁烯)/苯乙烯]嵌段共聚物(SEBS-g-MA)和两种不同的小分子增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、N-丁基苯磺酰酯(BSBA),采用共混挤出方法制备了 PA1212/SEBS-g-MA/DIDP/BSBA 共混合金。当 SEBS-g-MA 质量分数为 10% 时,其缺口冲击强度为 89.3 kJ/m^2 ,是 PA1212 的 20 倍左右。

环氧树脂改性 MC 尼龙 广东轻工职业技术学院^[27]将环氧树脂(EP)加入到 MC 尼龙中,经过优化后的配方为:己内酰胺 100 份,EP 3 份,NaOH 0.4 份,甲苯二异氰酸酯 1.0 份。改性后 MC 尼龙的缺口冲击强度提高了 30.68 kJ/m^2 。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC/PARL 共混物 北京航空材料研究院^[28]分别采用熔融共混法和溶液共混法制备配比不同的聚碳酸酯(PC)/聚双(4-羟苯基)丙烷二甲酸酯(PARL)。熔融共混法制备的 PC/PARL 具有良好的透明性,PC 与 PARL 的相容性很好。

PC/ABS 手机充电器专用料 余姚市中发工程塑料有限公司^[29]以 PC 和 ABS 为基体树脂,添加增容剂、阻燃剂及其它助剂,挤出造粒制得 PC/ABS 手机充电器专用料。PC/ABS 手机充电器专用料的各项性能达到了指标要求。

PC/ABS/玻纤合金 辽宁大学等^[30]研究了增容剂马来酸酐接枝 ABS 对 PC/ABS 合金及 ABS/玻纤复合材料力学性能的影响。PC/ABS 合金的冲击强度和断裂伸长率均提高。

PC/ABS 合金 华南理工大学^[31]将 PC 与 2 种不同粘度的 ABS 进行熔融共混,制备出 PC/ABS 合金。合金的拉伸性能和冲击性能都有提高。

1.4 聚甲醛(POM)

POM/纳米 CaCO_3 体系 四川大学^[32]用纳米 CaCO_3 填充改性聚甲醛(POM)。当纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时,其缺口冲击强度达 12 kJ/m^2 ,纳米 CaCO_3 质量分数为 20% 时,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量分别比纯 POM 提高 33%、45%。

增韧改性 POM 沈阳化工学院^[33]将三元共聚尼龙(COPA)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)分别与 POM 共混,制得 POM/COPA、POM/LDPE、POM/HDPE 三种共混体系,发现 COPA 对 POM 的增韧效果最好。四川大学^[34]考察了成核剂对 POM 结晶结构与力学性能的影响。加入 0.8% 成核剂时,POM 的缺口冲击强度达到最大值,由纯 POM 的 6.5 kJ/m^2 增加到 7.2 kJ/m^2 。

POM/LDPE 共混物 四川大学^[35]将 LDPE 与 POM 共混制备 POM/LDPE 共混物。当 LDPE 含量为 10% 时,共混

物的摩擦系数由纯 POM 的 0.30 降低到 0.13, 磨痕宽度从纯 POM 的 4.44 mm 降至 3.94 mm。

POM/热塑性聚氨酯(PUR-T)/CaCO₃ 复合材料 四川大学^[36]采用 PUR-T 为增韧剂, CaCO₃ 为增强剂, 用一步法和两步法制备了 POM/PUR-T/CaCO₃ 复合材料。两步法制备复合材料的冲击韧性大大高于一步法, 纳米 CaCO₃ 填充复合材料的综合性能优于其它粒径的填料。当 PUR-T 用量约为 10%, CaCO₃ 用量为 3% 时, 复合材料的冲击强度比纯 POM 提高了 3 倍, 与同等增韧效果的 POM/PUR-T(70/30) 相比, 弯曲弹性模量提高了 21%, 且 PUR-T 用量从 30% 降至 10%, 成本大大降低。

耐老化 POM 四川大学^[37]以自制高分子改性剂、其它改性剂改性 POM, 制得耐老化 POM。经紫外线照射后, 改性 POM 的最大应力保持率为 99.49%, 断裂伸长率保持率为 100.66%, 冲击强度保持率为 56.14%。

1.5 聚醚

DMC 聚醚 中国科学院广州化学研究所^[38]用双金属氰化物(DMC)催化环氧丙烷均聚反应, 制得 DMC 聚醚。采用调节剂后加入法, 不仅可减少产物中高分子量组分的含量, 而且可直接使用来源更广的小分子有机物取代低聚醚作调节剂, 得到低饱和度的 DMC 聚醚。

1.6 饱和聚酯

玻纤增强 PBT/PC 共混体系 东华大学^[39]以丙烯酸类共聚物(ACR)作抗冲改性剂, 制备了不同组成的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/PC 共混体系。当 ACR 加入 15% 时, 冲击强度较无 ACR 时提高了 8 kJ/m²。

PET/EPDM-g-GMA 共混体系 中科院长春应用化学研究所^[40]将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-GMA)与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混, 制得 PET/EPDM-g-GMA 共混体系。当 EPDM-g-GMA 含量为 5% 时, 材料的缺口冲击强度为纯 PET 的 12 倍; 当 EPDM 含量为 20%~30% 时, 材料的综合力学性能较好。

PET/MMT 纳米复合材料 东华大学^[41]以 PET 为基体, 采用熔融共混法制备了 PET/MMT 纳米复合材料。增容剂及增韧剂的引入较大程度地提高了复合材料的缺口冲击强度。

玻纤增强 PTT 合成纤维国家工程研究中心^[42]将玻纤与聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)共混。玻纤增强 PTT 可大幅度提高 PTT 的力学性能和热性能。

BMDI 改性低粘度 PBT 南京工业大学^[43]以自制的封端基氰酸酯(BMDI)为改性剂, 对低粘度 PBT 进行扩链改性研究。随着 BMDI 用量的增加, 玻纤增强低粘度 PBT 的力学性能得到提高, 基本达到玻纤增强正品 PBT 的性能指标。

PET/EPDM 复合材料 中国科学院长春应用化学研究所等^[44]以聚苯乙烯(PS)、DCP、GMA 作为 PET/EPDM 复合材料的增容剂, 探讨了该共混物的结晶性能和形态。

玻纤增强阻燃 PBT/PC 共混物 上海杰事杰新材料股

份有限公司等^[45]选用不同相对分子质量的 PBT 及 PC, 制备了一系列玻纤增强 PBT/PC 共混物。当 PBT 与 PC 的相对分子质量或熔体粘度相匹配时, 共混物性能优良。

PEN/EPDM-g-MAH 共混物 长春工业大学^[46]将聚 2, 6-萘二甲酸乙二酯(PEN)与 EPDM-g-MAH 在 Haake 流变仪上共混, 制得 PEN/EPDM-g-MAH 共混物。研究了该共混物的脆韧转变情况。

PET/MMT 复合材料 东华大学^[47]通过熔融共混法制备了 PET/MMT 复合材料。当加入 1% MMT 时, 材料的拉伸强度提高 25%, 材料的综合力学性能较好。上海氯碱化工股份有限公司^[48]将十六烷基三甲基溴化铵/聚乙二醇混合物处理的 MMT 与 PET 在 Haake 流变仪上熔融复合, 制备了 PET/MMT 纳米复合材料。当有机 MMT 用量为 5% 时, 材料的热变形温度及弯曲弹性模量达到 154℃ 和 3.335 GPa。

PET/ZnO 纳米复合材料 浙江大学^[49]在纳米 ZnO 存在条件下, 通过对苯二甲酸、乙二醇酯化和缩聚反应制备了 PET/ZnO 纳米复合材料。复合材料的结晶度和结晶速率提高。

PBT 辽宁大学^[50]采用新型双官能化增韧剂对 PBT 及增强 PBT 进行了增韧研究。当增韧剂的质量分数为 10% 时, 冲击强度是纯 PBT 的 2 倍。

2 特种工程塑料

2.1 聚醚砜(PESU)

PPES/O-PUS 共混物 大连理工大学^[51]通过熔融挤出制备了不同比例的二氮杂萘联苯聚醚砜(P PES)和聚砜低聚物(O-PSU)的共混物。加入 O-PSU 后, 明显地改善了 PPES 的熔融加工性能。

2.2 聚醚砜酮(PESK)

PPESK/玻纤复合材料 大连理工大学^[52]以溶液共混-共沉淀的方式制备了含二氮杂萘联苯型结构的聚醚砜酮(P PESK)/GF 复合材料。当玻纤含量为 20% 时, 玻纤较长或较短时 PPESK/玻纤的长期力学性能均达到最大。

PPESK/ABS/TK 复合材料 大连理工大学等^[53]用溶液共沉淀法制备了不同比例的含二氮杂萘联苯型结构的聚醚砜酮(P PESK)/ABS/钛酸晶须复合材料。在 290~310℃ 下, 测定了复合材料的流变性能。

2.3 聚醚醚酮(PEEKK)

PEKK 吉林大学^[54,55]将聚醚醚酮的主链中引入可交联的硫醚结构, 得到使用温度更高的可交联聚醚醚酮酮(P EKKK)。对其熔融态非等温结晶动力学以及热动力学进行了研究。

2.4 聚四氟乙烯(PTFE)

PTFE/纳米 Al₂O₃ 复合材料 南京农业大学^[56]将 PTFE 与纳米 Al₂O₃ 复合, 制得 PTFE/纳米 Al₂O₃ 复合材料。纳米 Al₂O₃ 经表面处理后的复合材料的耐磨粒磨损性能优于未经表面处理的纳米 Al₂O₃ 复合材料。

PTFE/PTW 复合材料 南京工业大学^[57]用钛酸钾晶须

(PTW)增强 PTFE,制得 PTFE/PTW 复合材料。复合材料的磨损量为纯 PTFE 的 1/10。当 PTW 的质量分数为 5% 时磨损量最小,拉伸强度最高。

2.5 其它

向列型网络液晶聚合物 东北大学^[58]以双烯类液晶单体 4-十一烯酰氧基苯甲酸-4'-烯丙氧基苯甲酸对苯二酚双酯为交联剂,通过与聚硅氧烷接枝反应,合成了系列网络聚合物。通过红外表征,利用 DSC 等技术研究了其相行为。

BHET/PHB 热致液晶聚合物 华北工学院^[59]以对苯二甲酸乙二酯(BHET)和对羟基苯甲酸(PHB)为原料,采用熔融缩聚的方法合成了 BHET/PHB 热致液晶聚合物。研究其液晶行为,该聚合物为典型的向列型液晶。

氟树脂/聚丙烯酸酯胶乳型互穿网络聚合物(LIPN) 南京工业大学^[60]采用原位聚合和互穿网络法,以氟树脂乳液作种子乳液,氟碳乳化剂和碳氢乳化剂为复配乳化剂,合成了氟树脂/聚丙烯酸酯胶乳型互穿网络聚合物(LIPN)。该聚合物稳定性良好,综合性能较好。

3 通用塑料改性

3.1 聚乙烯(PE)

HDPE/CBP-DBSA 导电复合材料 西安科技大学^[61]采用热掺杂法制得十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂杂煤基聚苯胺(CBP),并通过熔融共混制备 HDPE/CBP-DBSA 导电复合材料。当 CBP-DBSA 的质量分数为 13% 时,复合材料的体积电阻率达到 $2.9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,同时具有较好的力学性能。

LDPE/木粉复合材料 四川大学^[62]采用 LDPE 与木粉制得了 LDPE/木粉复合材料。当木粉含量为 30 份、表面处理剂用量为木粉质量的 1% 时,复合材料的综合性能最佳。

LBPE/LDPE/LLDPE 共混物 河北大学^[63]将线性双峰聚乙烯(LBPE)与 LDPE、线性低密度聚乙烯(LLDPE)共混,制得 LBPE/LDPE/LLDPE 共混物。当 LBPE 含量为 70% 时共混物的熔体粘度最大,含量大于 40% 时力学强度逐渐增大。

UHMWPE 吉林大学^[64]利用自行研制的超声混炼装置对 UHMWPE 进行超声混炼。该材料的断裂伸长率有很大提高,拉伸性能也很好。

UHMWPE/MMT 纳米复合材料 山东大学等^[65]对 UHMWPE/MMT 纳米复合材料进行挤出拉伸,得到高强度、高模量的自增强材料,屈服强度达到 356 MPa,比 UHMWPE 提高了 17 倍。四川大学^[66]用 HDPE、LDPE、PP 和 PA 对 UHMWPE 进行改性。流动性越好的 PE 对 UHMWPE 的流动性改进越大,加入 PE 比例越高,共混物的流动性越好。均聚 PP 比共聚 PP 对 UHMWPE 的流动性改进更大,磨损性能大大降低。

HDPE/PA66 原位复合材料 四川大学^[67]用挤出-拉伸-注塑法制备含 PE-g-MAH 的 HDPE/PA66 原位复合材料和不含 PE-g-MAH 的 HDPE/PA66 原位复合材料。前者和后

者的拉伸强度较纯 HDPE 分别提高 50% 和 45%,弹性模量分别提高 40% 和 25%。

小粒径玻璃微珠共混改性 LLDPE 四川大学^[68]将小粒径玻璃微珠与 LLDPE 共混。当玻璃微珠粒径为 3 μm 时,该体系的拉伸强度、冲击强度最大;当玻璃微珠粒径为 5 μm 时,拉伸弹性模量最大。

UHMWPE/FM4 共混物 上海化工研究院^[69]以 UHMWPE 与烯烃类流动改性剂(FM4)混合,制得 UHMWPE/FM4 共混物。UHMWPE/FM4 = 85/15 时,共混物的冲击强度达最大。

铜及其氧化物填充 UHMWPE 兰州化学物理研究所^[70]在 UHMWPE 中加入铜粉、氧化铜粉和氧化亚铜粉。铜粉的减摩耐磨效果最好。以体积分数 25% 的铜粉填充的 UHMWPE 复合材料,具有良好的力学性能和摩擦学性能,是一种有应用前景的聚合物基减摩抗磨材料。

HDPE/硅钙镁晶须复合材料 绵阳市仁智奇微新材料有限公司^[71]研究了 HDPE/硅钙镁晶须的力学性能。当硅钙镁晶须的质量分数为 30% 时,材料的弯曲强度提高了 18.8 MPa,弯曲弹性模量提高了 1750 MPa。

3.2 聚丙烯(PP)

超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合阻燃改性 PP-R 济南大学^[72]将超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量的十溴联苯醚复配阻燃剂与无规共聚 PP(PP-R)制成填充共混复合材料。当复配阻燃剂用量为 10 份时,缺口冲击强度达到最大为 3.8 kJ/m^2 ,用量超过 20 份,垂直燃烧性为 $\text{FV}-1$ 级。

PP/纳米 CaCO_3 复合材料 北京化工大学^[73]分别采用熔融共混法和原位聚合法制备了 PP/纳米 CaCO_3 复合材料。当纳米 CaCO_3 质量分数分别为 5% 和 0.73% 时,两种方法制备的复合材料的冲击强度达到最大值,分别为纯 PP 的 2.2 倍和 2 倍。湖北工业大学^[74]将纳米级 CaCO_3 加入到 PP 中。加入纳米 CaCO_3 后 PP 较加入微米 CaCO_3 冲击强度有较大提高,拉伸强度也有提高。

PP/MMT 纳米复合材料 华南理工大学^[75]通过熔融共混法制备 PP/MMT 纳米复合材料。改性 MMT 为 2% 时,复合材料的弯曲弹性模量提高 60% 以上,冲击强度提高 88%,拉伸强度提高 10%。

PP/累托石纳米复合材料 西北工业大学^[76]采用熔融共混法制备 PP/有机改性累托石纳米复合材料。当有机粘土为 2% 时,复合材料的拉伸强度提高了 65.7%,断裂伸长率为 289.3%,冲击强度提高 14.1%。

PP/PA6 共混物 北京工商大学^[77]采用一步法制得 PP/PA6 共混物。当 PA6 质量分数为 20%,MAH/St/DCP 添加量为 1~4 份时,该共混体系的缺口冲击强度提高 2 倍左右,拉伸强度、断裂伸长率、无缺口冲击强度也有明显改善。

PP/铜化合物改性超细碳酸钙复合材料 华南理工大学^[78]采用熔融共混法制备 PP/铜化合物改性超细 CaCO_3 和 PP/超细 CaCO_3 两种复合材料。前者的冲击强度高于后者,

提高至 PP 的 3 倍以上。

PP/TLCP/玻纤混杂复合材料 中国科学院化学研究所^[79]将 PP、热致液晶聚合物(TLCP)与玻纤在高于 TLCP 熔点的温度下熔融共混挤出,得到 PP/TLCP/玻纤复合材料。当注射温度为 200 ~220℃时,该混杂复合材料的力学性能良好。

CPP/mLLDPE 共混体系 河北大学^[80]将共聚聚丙烯(CPP)与茂金属线形低密度聚乙烯(mLLDPE)共混,制得 CPP/mLLDPE 共混体系。当 mLLDPE 的含量为 15% 时,共混物的冲击强度明显提高,增加 75%。

PP/PA66/PP-g-MAH 共混物 武汉化工学院^[81]用固相接枝法制备 PP-g-MAH。PP-g-MAH 增容的 PP/PA66 共混物拉伸强度提高约 10 MPa,弯曲强度、弯曲弹性模量有所提高。

PP/M-HOS/POE 三元共混物 浙江大学^[82]研究了镁盐晶须(M-HOS)增强 PP、聚烯烃弹性体(POE)增韧 PP 以及 PP/M-HOS/POE 三元共混物的力学性能。M-HOS 的加入可显著提高 PP 的刚性,当 M-HOS 含量为 10 份时(PP = 100 份为基准),体系的拉伸强度和冲击强度均达到最佳。POE 的加入可显著提高 PP 的冲击强度。

PP/石墨/碳纤维复合材料 南京工业大学等^[83]采用 PP、石墨、碳纤维制备 PP/石墨/碳纤维复合材料。当 PP/石墨 = 50/50,碳纤维含量为 3.33% 时,热导率为 2.1 W/(m·K),拉伸强度达 51.49 MPa。

POE 改性 PP 汽车专用料 青岛科技大学^[84]以共聚 PP 为基体、POE 为增韧剂,添加少量均聚 PP 制得符合汽车保险杠性能要求的专用料。当共聚 PP 中两种不同牌号的比例为 30/70,POE 质量分数为 20%,均聚 PP 质量分数为 15% ~ 20% 时,专用料的性能达到国内外产品的水平。

改性 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[85]以改性 PP 为基体,纳米 CaCO₃ 为填料,采用直接分散法及两步混炼工艺制备了供水管用改性 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料。纳米 CaCO₃ 的最佳质量分数为 4% ~6% 可明显提高 PP 的力学性能。与国内的插层法改性 PP 相比,其拉伸强度和拉伸屈服强度均有明显提高。

PP/TiO₂ 纳米复合材料 江苏技术师范学院^[86]用纳米 TiO₂ 与 PP 共混,制得 PP/TiO₂ 纳米复合材料。PP/TiO₂ 纳米复合材料的耐老化性较 PP 有较大提高。

PP/PBT 共混物 华南理工大学^[87]用马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[(E/VAC)-g-MAH]增容 PP/PBT 共混物。当(E/VAC)-g-MAH 为 4 ~6 份时,PP/PBT 共混物的综合力学性能最好。

环保型无卤阻燃 PP 江苏技术师范学院^[88]采用几种不同类型的无卤阻燃剂研制环保型阻燃 PP。Mg(OH)₂ 复合阻燃体系和氮磷复合阻燃体系对 PP 均有良好的阻燃效果。Mg(OH)₂ 复合阻燃 PP 有良好的阻燃性和力学性能。

E/VAC 包覆膨胀型阻燃剂阻燃 PP 北京联合大学^[89]

研究了 E/VAC 包覆法制备的膨胀型阻燃剂阻燃 PP 的微观结构。此法制得的膨胀型阻燃剂与 PP 的相容性显著提高,具有阻燃、防潮、增韧效果。

PP/LLDPE 交联共混物 华南理工大学^[90]采用两步交联加工法制备出 PP/LLDPE 共混物。当 PP/LLDPE/SBS/交联剂为 80/20/10/3(质量分数)时,交联共混物的冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率分别比未交联的共混物提高 262%、8.28% 和 115%。

PP/POE/纳米高岭土三元复合材料 青岛科技大学^[91]以新型 POE 为增韧剂,以纳米高岭土为增强剂,采用合金化技术,制得 PP/POE/纳米高岭土三元复合材料。当添加 20% POE 和 5% 高岭土后,复合材料的冲击强度达到最大值 31.8 kJ/m²。

3.3 聚氯乙烯(PVC)

PVC/PE-C/CaCO₃ 复合材料 南京工业大学^[92]将聚氯乙烯(PVC)与氯化聚乙烯(PE-C)和 CaCO₃ 共混,制得 PVC/PE-C/CaCO₃ 复合材料。当 PVC/PE-C/CaCO₃ = 100/10/10 时,复合材料的缺口冲击强度达极大值,为 46.3 kJ/m²。

PVC/聚烯烃/MMT 纳米复合材料 安徽国通高新管业股份有限公司^[93]将纳基 MMT 预先负载小分子单体丙烯酸胺(AM),与 PVC、聚烯烃复合,制得 PVC/聚烯烃/MMT 纳米复合材料。复合材料的拉伸强度在 AM-MMT 质量分数为 4.5% 时达到最大,约增加 25%;冲击强度在 AM-MMT 质量分数为 6% 时最大,约增加 50%。

粗细度轮胎胶粉增韧 PVC 南京大学^[94]用新方法生产废轮胎胶粉填充 PVC,使 PVC 的冲击强度达 60 kJ/m²,为未填充胶粉 PVC 的 2 倍,拉伸强度仍保持在 65% 以上。

超支化聚(胺-酯)改性 PVC 北京理工大学等^[95]将超支化聚(胺-酯)与 PVC 共混。加入 3% 的第 3 代超支化聚(胺-酯)时,PVC 的拉伸强度和断裂伸长率分别比 PVC 增加了 31.14% 和 40.85%。

3.4 聚苯乙烯(PS)

PS/聚二甲硅氧烷嵌段共聚物 华东理工大学^[96]通过阴离子溶液聚合合成了 PS/聚二甲硅氧烷嵌段共聚物,对其结构及组成进行了表征。

PS/SiO₂ 复合纳米微球 河南大学^[97]用微波加热法合成了表面功能化的 PS/SiO₂ 复合纳米微球。对其结构进行了表征。该材料具有良好的抗磨性能。

PS/SBS/CaCO₃ 共混物 四川大学^[98]以不同组成的 PS 与(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)、CaCO₃ 共混,制得 PS/SBS/CaCO₃ 共混物。当采用纳米 CaCO₃ 时,该共混物的增强效果好。随 SBS 含量的提高,共混物的冲击韧性大幅度提高。

PS/MoS₂ 插层复合材料 中科院兰州化学物理研究所^[99]用阴离子聚合原位一步合成了 PS/MoS₂ 插层复合材料。对复合材料的结构进行了表征。

HIPS 河南科技大学^[100]用纳米 MMT 与 PS、橡胶弹性

体(BR)反应制成PS/BR/纳米MMT,即高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。当加入少量纳米MMT和BR时,HIPS冲击强度为 16.2 kJ/m^2 ,拉伸强度为 46.6 MPa ,断裂伸长率为 1.62% ,已接近或达到工程塑料的使用要求。

3.5 热塑性弹性体

NBR/PVC热塑性弹性体 湖北工学院^[101]将丁腈橡胶(NBR)、PVC及DOP称量再加入硫化剂、促进剂等制得NBR/PVC热塑性弹性体。硫化剂的用量越大,该热塑性弹性体的耐油性越强。

热塑性淀粉/PCL共混物 天津科技大学^[102]制备改性聚己内酯(MPCL),用其对热塑性淀粉/PCL共混物增容,使共混物的拉伸强度提高,改善了耐水性,湿强度也有所增加。

热塑性PUR/PVC共混物 南京工业大学^[103]采用机械共混法制备热塑性聚氨酯(PUR-T)/PVC共混物。当PUR-T/PVC=30/70时,该共混物的力学性能最好,热稳定性也有所提高。

动态硫化NBR/PTPA热塑性弹性体 郑州大学^[104]采用动态硫化法制备了共混型NBR/石油发酵尼龙(PFPA)热塑性弹性体。动态硫化法使热塑性弹性体的拉伸强度提高。

PUR弹性体/MMT纳米复合材料 河南科技大学^[105]采用PUR弹性体本体预聚法,原位插层聚合了PUR/MMT纳米复合材料。该复合材料的拉伸强度和断裂伸长率提高,力学性能较好。

形状记忆PUR/纳米SiO₂复合材料 湘潭大学^[106]在合成形状记忆PUR的过程中加入经钛酸酯偶联剂处理的纳米SiO₂,制备了形状记忆PUR/纳米SiO₂复合材料。该材料的力学性能提高。

高阻燃PUR热塑性弹性体 淮海工学院^[107]将纳米Mg(OH)₂浸润甲基膦酸二甲酯(DMMP)作为填料,加入由含溴阻燃聚醚多元醇和甲苯二异氰酸酯(TDI)中制得阻燃PUR预聚物中,制成高阻燃PUR热塑性弹性体。该弹性体较未加填料的弹性体拉伸强度提高75%,弹性基本不变。

3.6 其它

(丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物 北京理工大学^[108]以丁二酸、丁二醇、己二醇为原料,在十氢萘中进行直接缩聚反应,合成高分子量(丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物,产率达95%以上。该共聚物的断裂伸长率比聚丁二酸丁二酯有所提高,有较好的稳定性。

PMMA/UHMWPE复合材料 天津大学^[109]采用真空浸渍法制备三维编织UHMWPE,将其与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混,制备PMMA/UHMWPE复合材料。该材料具有较好的冲击强度。

聚苯胺/五氧化二钒插入型杂化纳米复合材料 华东理工大学^[110]用原位氧化聚合法将聚苯胺分子链插入层状五氧化二钒的片层中,制得聚苯胺/五氧化二钒插入型杂化纳米复合材料。该材料室温电导率在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 之间。

4 结语

综观2004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投入力度还不够,水平不高,导致其生产能力不足,不论产量、质量与国外相比都存在一定差距,高科技含量、高附加值产品不多,像POM、PC、ABS等工程塑料较以前产量有所增长,但还是大都依靠进口。因此研究开发高附加值和高科技含量的工程塑料是今后我国塑料工业发展的重中之重。随着我国经济的发展,中国工程塑料行业将进入一个高速发展的阶段。

参考文献

- 1 宫瑞英,等.工程塑料应用,2004,32(4):46
- 2 肖望东.工程塑料应用,2004,32(11):14
- 3 蔡长庚,等.塑料工业,2004,32(2):15
- 4 李永华,等.塑料工业,2004,32(1):13
- 5 乔巍巍,等.塑料工业,2004,32(6):20
- 6 蔡长庚,等.塑料工业,2004,32(5):39
- 7 赵梓年,等.工程塑料应用,2004,32(11):10
- 8 孙向东,等.工程塑料应用,2004,32(7):4
- 9 常素芹,等.工程塑料应用,2004,32(5):10
- 10 常素芹,等.工程塑料应用,2004,32(9):16
- 11 欧育湘,等.工程塑料应用,2004,32(10):13
- 12 叶邦格,等.工程塑料应用,2004,32(10):23
- 13 郑立允,等.工程塑料应用,2004,32(8):12
- 14 李迎春,等.工程塑料应用,2004,32(6):11
- 15 吕通建,等.工程塑料应用,2004,32(3):14
- 16 王建荣,等.工程塑料应用,2004,32(2):52
- 17 戚嵘嵘,等.工程塑料应用,2004,32(1):4
- 18 马珩,等.现代塑料加工应用,2004,16(1):8
- 19 李海东,等.塑料科技,2004(3):1
- 20 桂红星,等.高分子材料科学与工程,2004,20(6):146
- 21 周涛,等.高分子材料科学与工程,2004,20(1):112
- 22 罗明良,等.塑料工业,2004,32(9):14
- 23 曲良俊,等.塑料工业,2004,32(1):23
- 24 宋国君,等.塑料工业,2004,32(6):22
- 25 闫杰,等.塑料工业,2004,32(12):14
- 26 董静,等.塑料工业,2004,32(4):22
- 27 王玫瑰,等.工程塑料应用,2004,32(9):6
- 28 陈宇宏,等.工程塑料应用,2004,32(6):4
- 29 吴宏安,等.工程塑料应用,2004,32(4):4
- 30 吕通建,等.工程塑料应用,2004,32(4):17
- 31 梁基照,等.现代塑料加工应用,2004,16(6):15
- 32 杜荣呢,等.工程塑料应用,2004,32(3):19
- 33 张秀斌,等.塑料科技,2004(6):9
- 34 刘鹏波,等.高分子材料科学与工程,2004,20(5):147
- 35 陈金耀,等.高分子材料科学与工程,2004,20(1):104
- 36 杜荣呢,等.塑料工业,2004,32(2):9
- 37 赵红军,等.塑料工业,2004,32(4):19
- 38 颜再荣,等.高分子材料科学与工程,2004,20(3):57
- 39 杨革生,等.工程塑料应用,2004,32(7):8
- 40 李桂娟,等.工程塑料应用,2004,32(10):17

41 李阳,等.工程塑料应用,2004,32(10):4

42 钱芝龙,等.工程塑料应用,2004,32(8):9

43 项尚林,等.工程塑料应用,2004,32(5):13

44 李桂娟,等.中国塑料,2004,18(5):23

45 杨革生,等.现代塑料加工应用,2004,16(3):25

46 李海东,等.塑料科技,2004(6):16

47 邵君鹏,等.中国塑料,2004,18(8):23

48 袁茂全,等.中国塑料,2004,18(8):29

49 包永忠,等.塑料工业,2004,32(10):21

50 吕通建,等.塑料工业,2004,32(2):18

51 王桂梅,等.工程塑料应用,2004,32(2):21

52 王桂梅,等.中国塑料,2004,18(2):40

53 曲敏杰,等.材料科学与工程,2004,12(2):160

54 赵晓刚,等.高等学校化学学报,2004,25(4):778

55 赵晓刚,等.高等学校化学学报,2004,25(6):1177

56 史丽萍,等.中国塑料,2004,18(8):56

57 冯新,等.高分子材料科学与工程,2004,20(5):129

58 胡建设,等.高分子材料科学与工程,2004,20(5):59

59 张毅,等.高分子材料科学与工程,2004,20(6):80

60 严伟才,等.南京工业大学学报,2004,26(2):39

61 刘春宁,等.塑料工业,2004,32(9):5

62 盛旭敏,等.塑料工业,2004,32(9):48

63 高俊刚,等.高分子材料科学与工程,2004,20(1):136

64 于妍,等.高分子材料科学与工程,2004,20(6):117

65 王庆昭,等.中国塑料,2004,18(5):32

66 袁辉,等.工程塑料应用,2004,32(5):21

67 程奎,等.中国塑料,2004,18(7):16

68 史炜,等.工程塑料应用,2004,32(2):14

69 张炜,等.工程塑料应用,2004,32(6):14

70 周健松,等.工程塑料应用,2004,32(8):15

71 王曦,等.塑料工业,2004,32(7):51

72 李良波,等.工程塑料应用,2004,32(7):12

73 马沛岚,等.塑料工业,2004,32(3):30

74 胡圣飞,等.工程塑料应用,2004,32(9):19

75 丁超,等.塑料工业,2004,32(9):8

76 马晓燕,等.高分子学报,2004(1):89

77 许国志,等.现代塑料加工应用,2004,16(5):1

78 郭涛,等.中国塑料,2004,18(7):23

79 张军,等.中国塑料,2004,18(8):17

80 秦江雷,等.中国塑料,2004,18(4):21

81 张良均,等.塑料科技,2004(3):35

82 傅丽玲,等.中国塑料,2004,18(9):34

83 陶国良,等.中国塑料,2004,18(11):32

84 崔丽梅,等.工程塑料应用,2004,32(4):10

85 邵军,等.工程塑料应用,2004,32(3):5

86 周健,等.工程塑料应用,2004,32(5):50

87 何慧,等.工程塑料应用,2004,32(8):5

88 周健,等.工程塑料应用,2004,32(10):20

89 芦笑梅,等.工程塑料应用,2004,32(11):17

90 庞纯,等.塑料工业,2004,32(3):33

91 顾圆春,等.塑料工业,2004,32(10):51

92 宋艳江,等.中国塑料,2004,18(1):34

93 张恩友,等.塑料工业,2004,32(11):22

94 金波,等.现代塑料加工应用,2004,16(6):18

95 赵辉,等.工程塑料应用,2004,32(7):19

96 吴宁晶,等.功能高分子学报,2004,17(32):185

97 段春英,等.功能高分子学报,2004,17(3):469

98 袁绍彦,等.高分子学报,2004(8):478

99 王廷梅,等.高分子材料科学与工程,2004,20(6):131

100 徐锐,等.工程塑料应用,2004,32(2):8

101 严海彪,等.现代塑料加工应用,2004,16(3):19

102 冀玲芳,等.中国塑料,2004,18(5):56

103 叶成兵,等.中国塑料,2004,18(8):48

104 李新法,等.高分子材料科学与工程,2004,20(5):159

105 宋晓艳,等.高分子学报,2004(5):640

106 陈少军,等.弹性体,2004,14(5):24

107 张田林,等.弹性体,2004,14(5):16

108 孙杰,等.工程塑料应用,2004,32(4):14

109 张玉朵,等.中国塑料,2004,18(12):33

110 王庚超,等.高分子材料科学与工程,2004,20(3):53

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2004

Dai Fang, Liu Hongchao, Sun Anyuan

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

ABSTRACT The high performance of the common engineering thermoplastics as ABS, PA, PC, POM, PPO, PE and so on, the practicality of special engineering plastics as PESU, PESK, PEEKK, PTFE, LCP, and so on as well as the advance in the researching the engineering of the common plastics as PE, PP, PVC, PS, TPE and so on are introduced in accordance with the literature is-sused publicly at home in 2004. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastics, modifying, comixture, advance

塑料将改变电子工业面貌

研究表明,基于导电性塑料和柔性薄膜层的塑料电子产品将彻底改变世界电子工业的面貌。

有统计资料显示,全球塑料电子市场产值到 2012 年将达到 235 亿美元。据 NanoMarkets 预测,2009 年塑料电子市场中显示器将占到 46%,存储器将占到 38%;到 2012 年时,

逻辑处理器、柔性太阳能板及传感器市场将高达数十亿美元。2009 年塑料电子产品有 37% 的市场份额来自移动电话,到 2012 年时用途将更为分散。采用导电性塑料和柔性薄膜层材料可以实现计算机和移动电话显示屏弯曲、折叠,柔性太阳能板可以叠加使用,从而为便携式设备提供电源等。

(饶兴鹤)