

2002 年我国热塑性工程塑料进展

戴 芳 谈桂春 阎恒梅 孙安垣

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据 2002 年国内公开发表的文献,综述了 ABS、聚酰胺、聚甲醛、聚苯醚、饱和聚酯等通用热塑性工程塑料的高性能化,聚醚酮、聚砜等特种工程塑料的通用性,以及聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等通用塑料的工程化等方面的研究进展,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

2002 年,随着我国国民经济的高速发展,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及茂金属催化剂后,加快了塑料品种多样化、工程塑料高性能化、特种工程塑料实用化、通用塑料工程化的进程,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)

阻燃 ABS 青岛化工学院^[1]以十溴二苯醚(DBDPO)与 Sb_2O_3 为主、辅阻燃剂(质量比为 3:1),氯化聚乙烯(PE-C)为载体,制得阻燃母粒,加入到 ABS 中制得阻燃 ABS,其阻燃性能可达到 UL94 V-0 级。

ABS/PVC 共混物 青岛化工学院^[2]在 ABS 中加入 PVC、PE-C 和(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)制得 ABS/PVC 共混物。其拉伸强度比无 MBS 的共混物提高了 2 MPa,断裂伸长率提高了 5%,熔体流动速率(MFR)提高了 1 倍。

十一烯酸熔融接枝 ABS 上海交通大学^[3]以过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,制备了十一烯酸熔融接枝 ABS。

ABS/PMMA 合金 中国石油吉林石化分公司^[4]采用两种不同的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 ABS 进行共混制得 ABS/PMMA 共混物。该共混物的拉伸强度比 ABS 提高 5 MPa,且耐热性提高。

ABS/SAN/PMMA 合金 北京燕化石油化工股份有限公司^[5]制备了不同配比的 ABS/(苯乙烯/丙烯腈)(SAN)/中粘度 PMMA 合金,使其冲击强度提高了 70 J/m,热变形温度提高了 8℃。

ABS/SAN/SMAH 合金 北京化工大学^[6]将 ABS 与(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)、SAN 共混制得 ABS/SAN/SMA 合金。其耐热性有很大提高。

玻纤增强 ABS 青岛化工学院^[7]采用偶联剂处理玻璃纤维制得玻纤增强 ABS,发现将 1.5% 的 KH-550 与 10% 的马来酸酐接枝 ABS(ABS-g-MAH)并用时,可大幅度提高增强 ABS 的力学性能,冲击强度提高了 7 kJ/m²,拉伸强度提高了 25 MPa。该院^[8]还用短玻纤对 ABS 进行增韧改性,制得短玻纤增强 ABS。材料的拉伸强度、弯曲弹性模量和热变

形温度提高。

1.2 聚酰胺(PA)

改性 PA6/PA66 合金 岳阳石油化工总厂研究院^[9]以(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)/PE-g-MAH 作增容剂、环丙基甲酸、PE 为增韧剂,制得综合性能优良的 PA6/PA66 合金。其吸水率有较大降低。

PA6/PPO 合金 岳阳石油化工总厂^[10]用自制的复合型增容剂、增韧剂等制得 PA6/PPO 合金。其缺口冲击强度为 33.4 kJ/m²,拉伸强度为 48.7 MPa,弯曲强度为 72.0 MPa,弯曲弹性模量为 1750 MPa。

PA6/ABS/PC 合金 肇庆市振兴塑料制品有限公司^[11]以 ABS-g-MAH 为增容剂,二叔丁基过氧化物为引发剂,并加入改性剂等制备了 PA6/ABS/PC 合金。其性能优于日本孟山都公司的 PA6/ABS 合金。

PA66/EPDM-g-MAH/PP-g-MAH 共混体系 南京工业大学^[12]采用 EPDM-g-MAH、PP-g-MAH 与 PA66 共混制得 PA66/EPDM-g-MAH/PP-g-MAH 共混体系,该体系的缺口冲击强度是纯 PA66 的 10 倍。

增容 PA6/PP/TLCP 三元共混物 湘潭大学^[13]以 PP-g-MAH 为增容剂,制得 PA6/PP/热致液晶聚合物(TLCP)三元共混物。增容剂的加入可使拉伸强度提高 30%,冲击强度提高 50%。

PA6/POE/(E/MA)合金 北京化工大学^[14]采用(乙烯/辛烯)共聚物(POE)为增韧剂、(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物(E/MA)为增容剂制备了 PA6/POE/(E/MA)合金。当 POE 含量为 30% 时,冲击强度提高 3 倍。

云母改性 PA6 南京工业大学^[15]用经偶联剂处理的云母填充改性 PA6,使其拉伸强度提高了 20%,热变形温度提高了 70.4℃。

CG-ATH 改性 PA66 北京化工大学^[16]先用改性剂对超细改性氢氧化铝(CG-ATH)进行表面处理,用来对 PA66 改性,可使 PA66 的氧指数从 25% 提高到 30%。

玻纤增强 PA66 株洲时代新材料股份有限公司^[17]制得玻纤增强 PA66。材料的缺口冲击强度达 20 kJ/m²,拉伸

强度为 200 ~220 MPa, 弯曲弹性模量为 10 ~12 GPa。鞍山市龙马塑料有限公司^[18] 制得玻纤增强 PA66。其弯曲弹性模量提高了近 5 倍, 缺口冲击强度提高约 1 倍, 热变形温度为 252℃, 达到国外同类产品的水平。

阻燃玻纤增强 PA66 北京科技大学^[19] 发现采用氮-磷或溴-磷复合阻燃体系可提高玻纤增强 PA66 的阻燃效果, 减少阻燃剂用量, 并保持其较高的力学性能。

碳纤维增强 PA 河北建筑科技学院^[20] 将三维编织碳纤维 (C_{3D}) 与单体浇铸尼龙聚合, 制成碳纤维增强 PA, 发现 C_{3D} 经空气氧化处理后材料的弯曲强度和弯曲弹性模量比未处理时可分别提高 15.2 MPa 和 3.1 GPa。该院^[21] 还制备了连续长碳纤维增强浇铸 PA, 其摩擦系数最小(为 0.25)。

高刚性超韧 PA66 合金 岳阳石油化工总厂^[22] 制得高刚性超韧 PA66/PE/弹性体合金。该合金的缺口冲击强度达最大值(为 26 kJ/m²)。

阻燃增强 PA66 郑州轻工业学院等^[23] 开发的阻燃 PA66, 其燃烧性能达到 FV-0 级, 拉伸强度大于 100 MPa, 缺口冲击强度大于 9 kJ/m², 综合性能优良。

PA66/MMT 纳米复合材料 东华大学^[24] 制备的 PA66/蒙脱土(MMT) 纳米复合材料具有良好的综合力学性能, 冲击强度达 124.49 kJ/m², 洛氏硬度为 80.98。北京理工大学^[25] 将自制的有机改性 MMT 与 PA66 共混制成 PA66/MMT 纳米复合材料, 使 PA66 的冲击强度提高 50%。中科院化学研究所^[26] 采用熔融共混法也制得了 PA66/MMT 复合材料。

PA6/粘土纳米复合材料 武警学院等^[27] 制备了 PA6/粘土纳米复合材料, 该材料具有优异的阻燃性能。

PA6/SiO₂ 纳米复合材料 清华大学^[28] 采用原位制备法制备了 PA6/SiO₂ 纳米复合材料, 使断裂伸长率提高了 2 倍, 冲击强度提高了 1.8 倍。

PA6/CaCO₃ 纳米复合材料 四川大学^[29] 采用熔融共混工艺制备了 PA6/CaCO₃ 纳米复合材料。材料的拉伸强度达 80 MPa; 冲击强度达最大值, 比纯 PA6 提高约 40%。

PA11/POE/POE-g-MAH 合金 北京化工大学^[30] 将 POE-g-MAH 与 PA11 共混制备了 PA11/POE/POE-g-MAH 合金。共混合金的韧性提高。

PA11/PA6 共混物 北京理工大学^[31] 将 4.0 代聚酰胺胺(PAMAM) 树形分子与 PA11、PA6 共混, 制得 PA11/PA6 共混物, 使其拉伸强度提高了 5.5 MPa, 断裂伸长率提高了 50%。

PA1010/橡胶共混物 郑州大学^[32] 将乙丙橡胶+丁基橡胶、MAH 和 DCP 以 100:2:1.5 的质量比均匀混合, 再与 PA1010 共混, 制得 PA1010/橡胶共混物。其冲击强度优良, 达 9 kJ/m²。

PA1010/高岭土杂化材料 东北大学^[33] 以 PA1010 为基体, 高岭土为添加剂, 制备了一系列杂化材料。利用 DSC、TGA、WAXD、SEM 对其结构和性能进行了表征。

PA1010/PP 共混体系 华东理工大学^[34] 将 PA1010、PP

和热致型侧链液晶离聚物(SLCI) 进行熔融共混, 制得 PA1010/PP 共混体系。SLCI 的加入改善了 PA1010/PP 共混物的形态结构, 使 PA1010/PP 熔点升高, 结晶度提高。

PA1010/ABS-g-MAH/ABS 合金 湖北工学院^[35] 以自制的 ABS-g-MAH 为增容剂, 制得 PA1010/ABS-g-MAH/ABS 合金。其冲击强度为 11.6 kJ/m², 维卡软化温度可达 187.5℃。

PA1010/MMT 纳米复合材料 郑州大学等^[36] 利用插层聚合法将有机 MMT 与 PA1010 共混制成 PA1010/MMT 纳米复合材料。该材料的拉伸强度比 PA1010 提高了 30%, 拉伸弹性模量提高了 80%, 缺口悬臂梁冲击强度提高了 41%。

PFP1212 郑州大学^[37] 将轻蜡中的十二碳正构烷烃经发酵得十二碳二元酸, 再经腈化、胺化得十二碳二元胺, 两者中和成盐后聚合成长碳链石油发酵尼龙(PFP1212), 经改性后制备出柔韧性较好的 PFP1212。

PFP1212/SEBS-g-MAH 合金 郑州大学^[38] 用 SEBS-g-MAH 和 PA1212 共混, 制备了 PFP1212/SEBS-g-MAH 合金。共混合金的缺口冲击强度为纯 PA1212 的 15 倍, 拉伸强度保持率为 90%。

MC 尼龙复合材料 沈阳化工学院^[39] 用四脚状氧化锌(T-ZnO) 晶须增强浇铸(MC) 尼龙, 制成 MC 尼龙复合材料。添加 5% 的经 KH-550 处理的 T-ZnO 晶须时可使材料的拉伸强度提高 45%。

1.3 聚碳酸酯(PC)

PC/HBPS 共混物 江苏石油化工学院^[40] 将自制的带有端双键的超支化聚苯乙烯(HBPS) 与 PC 共混, 制得 PC/HBPS 共混物。该共混物的熔体粘度降低, 加工性能得到改善, 而力学性能和耐热性基本不变。

PC/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物 华南理工大学^[41] 以 HDPE-g-GMA 为增容剂, 制备了 PC/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物。该共混物的冲击强度比未增容体系提高 60% 以上。

烷基化纳米 SiO₂/MMA 乳液聚合物改性 PC 南京化工大学^[42] 用自制的烷基化纳米 SiO₂/MMA 乳液聚合物对 PC 进行改性, 使 PC 的缺口冲击强度提高了 10.5 倍, 热分解温度提高了 17.47℃。

增韧光盘级 PC 清华大学^[43] 采用 PE-g-MAH、MBS 和 (MMA/甲基丙烯酸丁酯) 共聚物(ACR) 三种增韧剂对光盘级 PC 进行增韧。材料的缺口冲击强度提高了 400 J/m。

1.4 聚甲醛(POM)

阻燃 POM 安徽省化工研究院^[44] 在 100 份 POM 中加入 40 份聚磷酸铵和季戊四醇双磷酸酯三聚氰胺盐的混合物、20 份三聚氰胺和 10 份吸醛剂 A, 制得阻燃 POM。其氧指数达到 50%, 垂直燃烧性能达 FV-0 级。

增韧 POM 清华大学^[45] 先将 PUR-T 与 CaCO₃ 制成母料, 然后将母料添加到 POM 中, 使其在剪切力作用下分散成以 CaCO₃ 为核、以 PUR-T 为壳的相包容粒子。探讨了在 POM 体系中设计该相包容粒子的可行性及其增韧效果。

1.5 聚苯醚(PPO)

PPO/PA66 合金 四川大学^[46]以 SMAH 为增容剂,将 PPO 与 PA66 混合制得 PPO/PA66 合金,使合金的拉伸强度提高了 20 MPa,弯曲弹性模量提高了 0.3 GPa,冲击强度提高了 4.5 kJ/m²。

1.6 聚苯硫醚(PPS)

碳纤维增强聚苯硫醚(PPS) 沈阳化工学院^[47]采用“冷压烧结”法制得碳纤维增强 PPS。该材料的拉伸强度较纯 PPS 提高了 2.5 倍。

玻纤增强 PPS 沈阳化工学院^[48]采用“冷压烧结”法制备了玻璃纤维增强 PPS 及高岭土填充玻纤增强 PPS。当玻纤含量达 50% 时,冲击强度是纯 PPS 的 7 倍;加入 20% 高岭土后,材料的冲击强度可提高 10 kJ/m²。

1.7 饱和聚酯

PET/PA66/PP-g-MAH 共混物 中山大学^[49]以 PP-g-MAH 为增容剂,制备了 PET/PA66/PP-g-MAH 共混物。该共混物的冲击强度比 PET/PA66 提高了 2 倍多。

PET/PEN 共混物 东华大学等^[50]将 PET 在少量扩链剂存在下与聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)共混,制得了 PET/PEN 共混物。

PET/PA6/PP-g-MAH 共混物 中山大学^[51]将自制的 PP-g-MAH 与 PET/PA6 共混,制得 PET/PA6/PP-g-MAH 共混物,可使冲击强度提高 1.5~3 倍,拉伸强度提高 2 倍以上。

玻纤增强 PET 聚赛龙工程塑料有限公司^[52]制备了系列低翘曲玻纤增强 PET。他们发现加入形状对称性较高的填料如滑石粉、云母粉等都可减小玻纤增强 PET 的翘曲。

PET/MMT 复合材料 华南理工大学^[53]采用改性 MMT 对 PET 进行熔体插层复合,制得 PET/改性 MMT 复合材料。该材料对氧气的阻隔性比纯 PET 有明显提高。

PET/有机 MMT 纳米复合材料 浙江大学^[54]将具有反应活性的有机 MMT 与 PET 原位聚合和熔融共混,制得 PET/有机 MMT 纳米复合材料。

PET/MFMB 复合材料 郑州大学^[55]将自制的多功能母料(MFMB)与 PET 等共混,制得 PET/MFMB 复合材料。该材料的收缩率是纯 PET 的 1/5,缺口冲击强度是纯 PET 的 2.3 倍,断裂伸长率是纯 PET 的 3.25 倍。

PBT/EPDM-g-GMA 共混物 武汉工业大学^[56]采用 EPDM-g-GMA 为增韧剂,与 PBT 共混,制备了 PBT/EPDM-g-GMA 共混物。共混物的冲击强度达 49.7 kJ/m²,比纯 PBT 提高 30 倍。

PBT/LLDPE 共混物 南京工业大学^[57]以线性低密度聚乙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(LLDPE-g-PGMA)为增容剂,制得 PBT/LLDPE 共混物,使其冲击强度提高了 58%。

多元共聚酯(PBT/PETIS)共聚酯 天津大学^[58]采用熔融酯交换法制备了以 PBT 为硬段,对苯二甲酸乙二醇酯、间苯二甲酸乙二醇酯和癸二酸乙二醇酯的无规共聚酯(PETIS)为软段的聚酯,研究了酯交换时间对共聚酯力学性能、流变性能

的影响。

聚(草酸乙二醇酯-Co-琥珀酸乙二醇酯) 兰州大学^[59]采用熔融缩聚法制得聚(草酸乙二醇酯-Co-琥珀酸乙二醇酯)。该聚酯具有良好的光学性能和生物降解性能。

2 特种工程塑料

2.1 聚醚酮类(PEK)

含氮杂环聚醚酮(PPESUK) 大连理工大学^[60]用 NaBH₄ 作还原剂对含有二氮杂萘酮结构的聚醚酮(PPE-SUK)进行羟基化改性,并对其结构进行了表征。

PPESUK/PS 共混物 大连理工大学^[61]以溶液沉淀法制备了含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚酮(PPESUK)/PS 共混物。改善了 PPESUK 的熔融加工流动性。

聚芳醚酮 大连理工大学^[62]通过 4,4'-硫代二酚、4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮与 4,4'-二氟二苯酮反应合成出高分子量共聚芳醚酮。其玻璃化转变温度(T_g)降低,韧性增强。

聚芳醚酮 江西师范大学^[63]以二苯醚、对苯二甲酰氯为单体,无水 Al(Cl)₃/二氯乙烷/N-甲基吡咯烷酮为催化剂溶剂体系,在 Friedel-Crafts 亲电聚合条件下合成了一系列端基不同的聚芳醚酮。

聚芳醚酮/钛酸钾晶须复合材料 大连理工大学^[64]制备了含二氮杂萘结构的聚芳醚酮/钛酸钾晶须复合材料。材料的冲击强度和弯曲强度提高,热稳定性变好。

碳纤维增强 PEEK 中国矿业大学^[65]将碳纤维与 PEEK 混合,制得摩擦系数和磨损量低的碳纤维增强 PEEK。

2.2 聚砜类

甲基取代杂萘联苯型聚芳醚砜 大连理工大学^[66]以自制的甲基取代类双酚 4-(3-甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(OM-HPPZ)为单体,与 4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二氯二苯砜进行亲核缩聚反应,制得了一类新型甲基取代聚芳醚砜。材料的 T_g 高达 252~290℃,热失重 5% 时的温度高于 416℃。

聚芳醚砜 江西师范大学^[67]以二苯醚和二氯亚砜为单体,在无水 Al(Cl)₃/CH₂ClCH₂Cl/NMP 催化剂溶剂体系中合成了聚芳醚砜。

2.3 聚芳酰胺

聚芳酰胺 大连理工大学^[68]合成新型苯基取代芳香二胺双-(4-胺基苯基)-4-(3-苯基-4-苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮。通过溶液亲核缩聚反应,制得一类新型苯基取代聚芳酰胺。该聚合物的 T_g 为 320.9~322.9℃。

新型邻苯基取代杂萘联苯型聚芳酰胺 大连理工大学^[69]采用邻苯基取代杂萘联苯型类双酚 4-(3-苯基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮与对氯苯腈反应制得二腈化合物,进一步水解为二酸,将该二酸与三种不同二胺聚合制得聚芳酰胺。该聚合物的拉伸强度为 73~86 MPa,断裂伸长率为 9%~13%,拉伸弹性模量为 0.9~1 GPa。

PET/HBA 共聚酯 浙江大学^[70]在 PET 与对羟基苯甲

酸(HBA)形成的共聚酯(PET/HBA)分子链中,引入具有分形结构的三羟基苯单体,可降低熔点 10°C 以上,拓宽了液晶区域。

2.4 其它

全芳香液晶聚酯 天津工业大学等^[71]以溴和苯基取代的对苯二甲酰氯及2,2'-二甲基联苯-4,4'-二甲酰氯为单体,将叔丁基、苯基取代的对苯二酚经熔融缩聚反应,合成具有刚性棒状结构的全芳香液晶聚酯。

全芳香热致性液晶聚酯 中山大学^[72]以对羟基苯甲酸、间苯二甲酸、4,4'-二羟基二苯酮和对苯二酚为单体,合成了全芳香共聚酯。该共聚酯的热稳定性极好。

3 通用塑料改性

3.1 聚乙烯(PE)

HDPE/PA6 阻隔性材料 中国科技大学^[73]将HDPE经 γ 射线辐照后与PA6发生化学反应,制得HDPE/PA6阻隔性材料。其力学性能比普通HDPE/PA6优良。

增容 LLDPE/PS 合金 江苏石油化工学院^[74]利用Friedel-Crafts烷基化反应就地增容LLDPE/PS合金。加入无水 AlCl_3 混炼可获得较高的力学性能。

微晶白云母填充 HDPE 四川大学^[75]采用 γ 射线辐照法在HDPE分子链上引入含氧极性基团,制得微晶白云母填充HDPE。该体系的缺口冲击强度比纯HDPE提高了178 J/m,屈服强度提高了8.6 MPa。

HDPE 导电复合材料 西安科技学院^[76]以氯化铜熔盐掺杂无烟煤为导电填料,制得HDPE导电复合材料。其拉伸强度为33.86 MPa,断裂伸长率为115.65%,体积电阻率为 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,达到了抗静电材料的要求。

硅烷交联 PE 铝塑复合管专用料 北京化工大学^[77]将HDPE与LLDPE硅烷接枝,制得HDPE/LLDPE硅烷交联体系。该交联体系专用料的综合性能好,具有高的流动性、凝胶含量及力学性能。

LLDPE/LDPE/(E/VAC)/Mg(OH)₂ 无卤阻燃电缆料 肇庆学院^[78]采用LLDPE、LDPE、E/VAC为基体树脂,Mg(OH)₂、微胶囊化红磷为主、辅阻燃剂,制备了无卤阻燃电缆料。

HDPE/PC 共混体系 四川大学^[79]以LDPE-g-DABPA为增容剂,制得HDPE/PC共混体系,使冲击强度提高了3倍,MFR提高了2.16 g/10 min。

3.2 聚丙烯(PP)

熔融接枝粉末 PP 南京工业大学^[80]以1,6-己二醇二丙烯酸酯为接枝单体,过氧化物为引发剂,对PP进行熔融接枝,改善了PP的熔体性能,提高了其熔体强度。

玻璃微珠填充 PP 北京化工大学^[81]采用KH-550处理空心玻璃微珠,使之与PP共混,制得空心玻璃微珠填充PP,使材料的拉伸强度、冲击强度明显提高,且降低了成本。

官能化 PP 改性 PP 中山大学^[82]用熔融挤出法制备了不同接枝率的官能化PP,用来改性PP,使缺口冲击强度提

高了 0.75 kJ/m^2 ,拉伸强度提高了2.2 MPa。

β 晶型成核剂增韧 PP 浙江工业大学^[83]用新型取代苯酰胺类的 β 成核剂对PP进行改性,使PP的悬臂梁冲击强度达到最大值(91.3 J/m),约为纯PP的4倍。

EPDM 增韧 PP 湖北工学院^[84]以二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI)为助交联剂,以DCP为交联剂,用EPDM对PP增韧,效果良好。

高抗冲 PP 浙江工业大学^[85]采用过氧化物引发剂与助交联剂组合与PP共混制得高抗冲PP。该材料的悬臂梁缺口冲击强度达 356 J/m ,为共混PP的3倍多,弯曲弹性模量为纯PP的1.5倍。

PP/PS 合金 天津大学^[86]将PP、PS、PP-g-PS熔融共混,制得PP/PS合金。PP-g-PS减少了PS相对PP相结晶行为干扰,使合金的拉伸强度提高了8 MPa。

PP/PVC 共混体系 河北大学^[87]以新合成的多单体接枝物PP-g-(St-Co-MMA)为增容剂,对PP/PVC共混体系增容,可使共混体系的力学性能达到最大值,拉伸强度为32.2 MPa,冲击强度为 1.811 kJ/m^2 ,且熔体粘度增大。

PP-R/SEI24 合金 北京化工大学^[88]将茂金属聚乙烯(mPE)、苯乙烯(ESI24)与PP-R共混,制得PP-R/SEI24合金。该合金的缺口冲击强度可达 838.33 J/m 。

PP/SBS/EPDM 共混体系 青岛化工学院^[89]用EPDM、SBS、POE对PP进行共混改性,制得了PP/SBS/EPDM共混体系。该材料的低温(-30°C)冲击强度达到 15 J/m 。

PP/mPE/无机填料三元复合材料 青岛科技大学^[90]采用刚性无机填料对mPE弹性体增韧PP共混体系进行增强,制得PP/mPE/无机填料三元复合材料。可使材料的冲击强度提高 7 kJ/m^2 ,拉伸强度提高0.7 MPa,拉伸弹性模量提高8 MPa。

PP/POE/BaSO₄ 复合体系 中山大学^[91]将PP与POE-g-MAH、BaSO₄共混,制得PP/POE/BaSO₄复合体系。该材料的冲击强度比纯PP、PP/BaSO₄分别提高 4 kJ/m^2 、 3 kJ/m^2 。

PP/TLCP 和 PP/mPE/TLCP 青岛化工学院^[92]采用TLCP对PP及PP/mPE共混物进行增强,制得PP/TLCP和PP/mPE/TLCP原位复合材料。加入15%的TLCP可显著提高两种材料的刚性,改善加工流动性。

木纤维增强 PP 清华大学^[93,94]采用磺酰胺类增塑剂,并以PP-g-MAH为增容剂,制得木纤维增强PP。该材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都有很大提高,分别提高了48%、167%和79%。

PP/Al(OH)₃ 复合材料 中山大学^[95]将自制的不同接枝率的官能团化PP与PP/Al(OH)₃共混,可使材料的MFR增加,流动性变好,氧指数提高。

PP/SiO₂ 纳米复合材料 华南理工大学^[96]通过熔融共混法制备PP/SiO₂纳米复合材料。材料的缺口冲击强度提高90%,弯曲强度提高23%,拉伸强度提高5%。

PP/纳米 SiO_2 /POE 复合材料 北京化工大学^[97]以纳米 SiO_2 和 POE 分别作为刚性和弹性粒子对 PP 进行改性。当 PP/纳米 SiO_2 /POE 为 100/4/15 时, 综合力学性能最优。

PP/PP-g-MAH/有机 MMT 纳米复合材料 合肥工业大学^[98]采用熔融插层法制备了 PP/PP-g-MAH/有机 MMT 纳米复合材料, 该材料的综合性能最佳。

纳米 SiO_x 改性 PP/POE 舟山明日纳米材料有限公司^[99]将纳米 SiO_x 加入到 PP/POE 共混物中, 可使材料的缺口冲击强度提高 10.44 kJ/m^2 , 拉伸强度提高 8.2 MPa 。

PP/PS/MMT 纳米复合材料 清华大学^[100]对钠基 MMT 进行有机化处理, 并与 PP 进行复合, 再与 PS 共混, 制得 PP/PS/MMT 纳米复合材料。

3.3 聚氯乙烯 (PVC)

改性 PVC 北京化工大学^[101]将 ACR 与 PVC 共混, 制得改性 PVC, 共混体系的冲击强度明显提高。

海泡石填充 PVC-U 湖北工学院^[102]用海泡石填充改性 PVC-U, 该材料的综合性能较好。

亚微米 CaCO_3 填充 PVC-U 大连轻工业学院^[103]将硬脂酸包覆的微米-亚微米 CaCO_3 填充到 PVC-U 中, 可明显提高 PVC-U 的缺口冲击强度, 达 6 kJ/m^2 。

PVC-U/PE-C 和 PVC-U/ABS 青岛科技大学^[104]分别用 PE-C 和 ABS 对 PVC-U 进行共混改性, 发现随 PE-C 和 ABS 用量增加, PVC-U/PE-C 和 PVC-U/ABS 二元共混体系的冲击强度逐渐增大; PE-C 的增韧效果优于 ABS。

PVC/ABS 共混体系 青岛化工学院^[105]将 ABS 加入 PVC 中制得 PVC/ABS 共混体系。共混物的缺口冲击强度比 PVC 提高了 4 倍, 断裂伸长率提高了 4.5 倍。

PVC/PE-C/纳米 CaCO_3 共混物 北京化工大学^[106]将平均粒径 30 nm 的超细级 CaCO_3 与 PE-C、PVC 共混, 制得 PVC/PE-C/纳米 CaCO_3 共混物。该共混物的缺口冲击强度比 PVC/PE-C 共混体系提高 7.3 倍。

PVC-U/ CaCO_3 纳米复合材料 大连轻工业学院^[107]将硬脂酸包覆的纳米 CaCO_3 与 PVC 高速混合, 制得 PVC-U/ CaCO_3 纳米复合材料。材料的缺口冲击强度达 16 kJ/m^2 。

3.4 聚苯乙烯 (PS)

PS/mPSE 共混物 北京化工大学^[108]将茂金属聚苯乙烯 (mPSE) 与 PS 共混, 制得 PS/PSE 共混物。共混物的力学性能优良, 冲击强度比 PS 提高了 17 倍以上。

低烟阻燃 HIPS 北京理工大学^[109]将 PPO 和磷酸酯类阻燃剂并用对 HIPS 进行阻燃, 使 HIPS 的最大烟密度降至 130 (低于纯 HIPS 的 165), 且力学性能较好。

HIPS/LLDPE 共混物 江苏石油化工学院^[110]将 DCP 和 SBS 与 HIPS、LLDPE 共混, 制得 HIPS/LLDPE 共混物, 共混物的力学性能较高。

sPS/PET/SsPS/MTA 复合材料 株州时代橡塑股份有限公司^[111]制备了间规 PS/PET/磺化间规 PS (SsPS) 及其锌盐 (SsPS-Zn)/11-氨基酸改性 MMT (MTA) 复合材料。材料

的冲击强度为 $14.7 \sim 15.6 \text{ kJ/m}^2$ 。

sPS/PA6/SsPS/MMT 纳米复合材料 中山大学等^[112]以磺化 SsPS 为增容剂, 制得 sPS/PA6/SsPS/MMT 纳米复合材料。该材料的综合力学性能优良, 弯曲强度可提高 20.5 MPa , 拉伸强度提高了 1 倍。

HIPS/纳米 MMT 复合材料 福州大学^[113]将纳米 MMT 与 HIPS 共混制得了 HIPS/纳米 MMT 复合材料。该材料的拉伸强度比 HIPS 提高了 14.75 MPa , 断裂伸长率提高了 7%, 缺口冲击强度提高了 7 kJ/m^2 。

HIPS-g-GMA/PBT 共混体系 中科院长春应用化学所^[114]以 DCP 为引发剂, GMA 为活性单体, 制得功能化的 HIPS-g-GMA。再与 PBT 共混, 制得 HIPS-g-GMA/PBT 共混体系, 使拉伸强度提高了 5 MPa , 断裂伸长率提高了 0.6%。

sPS/PA6/SsPS-Zn 合金 中山大学等^[115]研究了 SsPS-Zn 的增容作用及其对 sPS/PA6/SsPS-Zn 合金性能的影响, 可使合金的冲击强度达 14.2 kJ/m^2 。

3.5 热塑性弹性体

聚 1,2-亚丙基碳酸酯/天然橡胶共混弹性体 中科院广州化学研究所^[116]采用聚 1,2-亚丙基碳酸酯和天然橡胶制备了共混弹性体。其拉伸强度为 18.9 MPa , 断裂伸长率为 755%。

NBR/HPVC 热塑性弹性体 湖北工学院^[117]选用 NBR 和高聚合度 PVC 制备了共混型热塑性弹性体。

异佛尔酮二异氰酸酯基聚醚 PUR 弹性体 北京理工大学^[118]合成了以环氧乙烷-四氢呋无规共聚醚为软段、异佛尔酮二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段的热塑性聚氨酯弹性体。

PP/聚丙烯酸丁酯热塑性弹性体 南京金陵奥普特高分子材料有限公司^[119]制得具有优异耐油性能的 PP/聚丙烯酸丁酯热塑性弹性体。

EPDM/PP 动态硫化热塑性弹性体 福建师范大学^[120]制得 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体。该材料的缺口冲击强度是 PP 的 5 倍以上, 并有 PP 相似的流变性能。

聚苯乙烯溴代并接枝聚二甲基硅氧烷 山东大学等^[121]将自制的溴代 PS 溶于苯中与低分子量的聚二甲基硅氧烷硅醇锂反应得到溴代 PS 接枝聚二甲基硅氧烷。该材料具有相当好的综合性能。

3.6 其它

聚苯胺及苯胺共聚物 四川大学^[122]用化学氧化法制备了本征态、掺杂态聚苯胺及其系列共聚物, 并用红外紫外光谱对其结构与性能进行了表征。

异戊二烯/丙烯腈嵌段共聚物 浙江大学^[123]采用三元稀土催化剂以顺序聚合法合成 (异戊二烯/丙烯腈) 嵌段共聚物。该共聚物的断裂强度为 0.53 MPa , 屈服强度为 0.50 MPa , 断裂伸长率为 261%。

S/B 多嵌段共聚物 华东理工大学^[124]在阴离子引发体系下, 用苯乙烯 (S)、丁二烯 (B) 合成了 S/B 多嵌段共聚物,

并对其进行了表征。

丙烯腈/EPDM/苯乙烯接枝共聚物 河北工业大学^[125]
以正己烷-苯为溶剂, BPO 为引发剂, 合成了丙烯腈/EPDM/
苯乙烯接枝共聚物。并对其结构进行了表征, 它的耐热性优于
ABS。

4 结语

综观 2002 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、质量与国外相比都尚存一定差距, 高科技含量、高附加值产品不多, 像 POM、PC、ABS 等工程塑料大都需依赖进口, 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。另外, 医用塑料具有无毒和附加值高的特点, 也是工程塑料的发展重点。总之, 发展工程塑料势在必行, 必须引起有关部门和塑料工业界的高度重视。

参考文献

- 1 陈桂兰, 等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(3): 1
- 2 杨金平, 等. 中国塑料, 2002, 16(10): 49
- 3 周正发, 等. 塑料工业, 2002, 30(1): 17
- 4 洪重奎, 等. 塑料科技, 2002(6): 1
- 5 高彦, 等. 合成树脂及塑料, 2002, 19(1): 14
- 6 吕坤, 等. 塑料科技, 2002(4): 29
- 7 陈桂兰, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(6): 6
- 8 陈桂兰, 等. 中国塑料, 2002, 16(5): 30
- 9 刘秩良, 等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(1): 1
- 10 彭小平, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 1
- 11 舒声, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(4): 2
- 12 郭晓晖, 等. 中国塑料, 2002, 16(12): 37
- 13 贺小华, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 139
- 14 李小梅, 等. 中国塑料, 2002, 16(8): 27
- 15 王庭慰, 等. 中国塑料, 2002, 16(8): 40
- 16 张鹏远, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 12
- 17 陈卫丰, 等. 塑料科技, 2002(3): 12
- 18 赵文聘, 等. 塑料工业, 2002, 30(1): 13
- 19 范慧俐, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 9
- 20 郑立允, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 12
- 21 赵立新, 等. 中国塑料, 2002, 16(10): 54
- 22 彭小平, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(3): 1
- 23 方少明, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(6): 4
- 24 陈业, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 5
- 25 郝向阳, 等. 中国塑料, 2002, 16(7): 72
- 26 柯林萍, 等. 高分子学报, 2002(4): 472
- 27 马蕊, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 199
- 28 李莹, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 7
- 29 宋波, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 2
- 30 李齐方, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 181
- 31 吴彤, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 119
- 32 李新法, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 82
- 33 吕凤柱, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 187
- 34 李远明, 等. 功能高分子学报, 2002(1): 1
- 35 石彪, 等. 塑料科技, 2002(3): 4
- 36 王留阳, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 62
- 37 王万杰, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 158
- 38 王玉东, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 1
- 39 田雅娟, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 4
- 40 蒋必彪, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 59
- 41 阳范文, 等. 中国塑料, 2002, 16(2): 37
- 42 钱翼清, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 1
- 43 徐晓琳, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 1
- 44 樊真, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 1
- 45 于建, 等. 中国塑料, 2002, 16(2): 24
- 46 欧阳文斌, 等. 中国塑料, 2002, 16(6): 19
- 47 邱军, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 1
- 48 邱军, 等. 中国塑料, 2002, 16(9): 66
- 49 陈玉君, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 4
- 50 杨海华, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 44
- 51 陈玉君, 等. 中国塑料, 2002, 16(5): 44
- 52 廖家志, 等. 中国塑料, 2002, 16(7): 37
- 53 蔡亮珍, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 5
- 54 徐锦龙, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 149
- 55 陈曼椒, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 5
- 56 董丽杰, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 104
- 57 项尚林, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 13
- 58 赵蕴慧, 等. 中国塑料, 2002, 16(2): 33
- 59 柳明珠, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 62
- 60 王锦艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 49
- 61 曲敏杰, 等. 中国塑料, 2002, 16(5): 34
- 62 廖功雄, 等. 高分子学报, 2002(5): 641
- 63 程彩霞, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 140
- 64 曲敏杰, 等. 中国塑料, 2002, 16(6): 27
- 65 崔永丽, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 5
- 66 陈连周, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 55
- 67 刘鸿, 等. 高分子学报, 2002(1): 43
- 68 朱秀玲, 等. 高分子学报, 2002(1): 83
- 69 王瑞玲, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 74
- 70 单国荣, 等. 高分子学报, 2002(5): 672
- 71 郭大建, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 156
- 72 池振国, 等. 高分子学报, 2002(6): 807
- 73 丁运生, 等. 功能高分子学报, 2002(2): 137
- 74 徐建平, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 77
- 75 范萍, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 89
- 76 李侃社, 等. 中国塑料, 2002, 16(12): 51
- 77 苑会林, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(4): 11
- 78 刘玲, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(4): 15
- 79 杨鸣波, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 1
- 80 金阳, 等. 塑料, 2002, 31(6): 25
- 81 丁雪佳, 等. 中国塑料, 2002, 16(12): 43
- 82 麦堪成, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 143
- 83 钱欣, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 15
- 84 石彪, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 12

85

钱欣, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(11) : 11

86

陈晔, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6) : 178

87

侯连龙, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6) : 141

88

唐卫华, 等. 中国塑料, 2002, 16(9) : 26

89

陈桂兰, 等. 塑料科技, 2002(2) : 11

90

邱桂学, 等. 中国塑料, 2002, 16(8) : 35

91

王珂, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2) : 165

92

邱桂学, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(6) : 9

93

刘娟华, 等. 中国塑料, 2002, 16(8) : 53

94

郭宝华, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(7) : 13

95

麦堪成, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3) : 150

96

石璞, 等. 塑料科技, 2002(5) : 34

97

江清, 等. 塑料, 2002, 31(6) : 11

98

梁国栋, 等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(1) : 5

99

张洪亮, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(11) : 4

100

杨柳, 等. 中国塑料, 2002, 16(2) : 44

101

苑会林, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(2) : 8

102

石彪, 等. 现代塑料加工应用, 2002, 14(4) : 16

103

刘晓明, 等. 塑料科技, 2002(3) : 39

104

周丽玲, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(12) : 8

105

周丽玲, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(8) : 9

106

曾晓飞, 等. 高分子学报, 2002(6) : 738

107

刘晓明, 等. 塑料科技, 2002(2) : 8

108

唐卫华, 等. 塑料工业, 2002, 30(1) : 15

109

郑宝明, 等. 中国塑料, 2002, 16(11) : 33

110

徐建平, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(3) : 6

111

王进, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(6) : 1

112

黎华明, 等. 功能高分子学报, 2002(3) : 261

113

程贤更, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(7) : 10

114

杨慧丽, 等. 功能高分子学报, 2002(2) : 157

115

黎华明, 等. 功能高分子学报, 2002(分离) : 255

116

庞浩, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2) : 71

117

陈卫丰, 等. 塑料科技, 2002(2) : 15

118

陈福泰, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4) : 177

119

徐红岩. 中国塑料, 2002, 16(6) : 44

120

陈庆华, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(5) : 9

121

刘宗林, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3) : 73

122

何波兵, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3) : 65

123

胡志国, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3) : 57

124

张膺, 等. 高分子学报, 2002(5) : 67

125

瞿雄伟, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5) : 104

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOPLASTICS OF CHINA IN 2002

Dai Fang, Tan Guichun, Yan Hengmei, Sun Anyuan
(The Magazine House of EPA, Jinan 260031, China)

ABSTRACT The high performance of the common engineering thermoplastics as ABS, PA, POM, PPO, polyesters and so on, the generalization of special engineering plastics as PEK, PSU and so on as well as the advance in the researching the engineering of the common plastics as PE, PP, PVC and so on are introduced in accordance with the literature issued publicly at home in 2002. And the developing trend of the engineering thermoplastics is prospected.

KEYWORDS engineering plastics, thermoplastics, modifying, comixture, advance

请订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

您可通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅下列书刊, 请注明书刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 期刊价目见表 1。另有 1986 年 ~1997 年合订本共 6 册, 计 185 元。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表				
年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031 传真: (0531) 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

《化学分析计量》, 邮发代号 24-138, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 单月 20 日出版, 期刊价目见表 2。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表				
年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
合计	35		160	190

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079