

特约专栏

聚苯硫醚的产业发展概况与复合改性进展

徐俊怡¹, 刘 钊¹, 洪 瑞¹, 王孝军², 龙盛如², 张 刚², 杨 杰^{2,3}

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

(2. 四川大学分析测试中心 材料科学技术研究所, 四川 成都 610064)

(3. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要: 聚苯硫醚(PPS)是一种具有优异性能的特种工程塑料, 广泛应用于环保、汽车、电子、石化、制药等行业。近年来, PPS应用领域在不断扩展, 全球PPS需求量剧增, 全球各大生产厂商为迎合市场纷纷扩大甚至建立新的生产线、增大产能。在全球PPS产业飞速发展的带动下, 国内PPS行业也正在蓬勃发展。简要介绍了近年来国内外聚苯硫醚的产业发展状况。同时, 为了进一步提高PPS的应用价值, 增强其性能的同时降低成本, 采用共混改性技术开发不同用途的PPS改性新品种成为该领域的研究热点之一。介绍了聚合物共混改性制备合金、无机粒子填充和增强纤维填充改性制备复合材料3种PPS改性技术的研究进展。

关键词: 聚苯硫醚; 产业发展; 复合改性

中图分类号: TQ326.5 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)12-0883-06

Progress in Industry Development and Modification of Polyphenylene Sulfide

XU Junyi¹, LIU Zhao¹, HONG Rui¹, WANG Xiaojun², LONG Shengru²,
ZHANG Gang², YANG Jie^{2,3}

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Polyphenylene sulfide (PPS) is a kind of engineering plastics with excellent comprehensive performance. It's widely used in environmental protection, automobile, electronics, petrochemical, pharmaceutical and other fields. With the application expanding of PPS, the demand of PPS is soaring around the world in recent years. The main PPS manufacturers have been setting up new production lines and increasing the production capacity to cater for the situation. With the rapid development of global PPS industry, the domestic PPS industry is booming as well. In order to further increase the application value of the PPS, it's necessary to enhance its performance and to reduce its costs. PPS modification via copolymerization and especially blending modification have been a hot area of research. The PPS blending modification technology mainly includes polymer blending, inorganic particle modification and fiber reinforcement modification. This paper briefly introduced the current state of the art of the PPS industry. Research progress on polymer blending with PPS, inorganic particle modification of PPS and fiber reinforced PPS were reviewed as well.

Key words: polyphenylene sulfide; industry development; modification

1 前 言

聚苯硫醚(PPS)是以苯环和硫原子交替排列构成的线性高分子化合物, 被认为是继聚酰胺(PA)、聚甲醛

(POM)、聚碳酸酯(PC)、热塑性聚酯(PU)、聚苯醚(PPO)之后的第六大工程塑料, 也是八大宇航材料之一。PPS因具有耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐磨、阻燃、高模量、高尺寸稳定性、电性能优良、成型加工性能好等特点^[1], 广泛应用于环保、汽车、电子、石化、制药、航空航天等领域。目前, 掌握聚苯硫醚工业化技术的生产厂商主要分布在美国、日本、中国等少数几个国家^[2-4], 表1列出了全球PPS主要生产企业及产能。

收稿日期: 2015-05-11

第一作者: 徐俊怡, 男, 1990年生, 硕士研究生

通讯作者: 杨 杰, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师, Email: ppsf@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.03

表 1 全球 PPS 主要生产企业及产能

Table 1 Some main production enterprises and capacity of PPS in world

Nationality	Producer	Capacity/ (10^4 t/a)	Remark
USA	Chevron Phillips Chemical (Solvay)	2	
	Fortron Industries	0.5	
Japan	Toray Industries	1.9	A total capacity of up to 2.76×10^4 t/a will be reached in 2016
	Kureha Chemical Industry, KCI	2	
	Dainippon Ink & Chemicals, DIC	1.9	
	Tosoh Corporation	0.5	
	Tonen Sekiyu Kagaku K. K	0.5	
	Idemitsu Kosan	3	
China	Deyang Chemical	3	Stop production
	Haohua South-west Chemical	0.2	Building a setup of 1.5×10^4 t/a
	Yiteng Hi-tech (Erdos)	0.3	Building a setup of 1×10^4 t/a
	Dunhuang Xiyu Special New Material	0.4	Building a setup of 1×10^4 t/a
	Zhejiang NHU Special Materials	0.5	

2 聚苯硫醚国内外发展概况

2.1 国外概况

国外聚苯硫醚的合成研究已有很长的历史。最早是在 1888 年, 由 Grenvesse 用苯和硫在 AlCl_3 催化条件下利用 Friedel-Crafts 反应合成了最原始意义上的 PPS。1963 年, 美国率先提出了以碱金属硫化物和对二氯苯为原料, 在极性溶剂中制取聚苯硫醚的方法, 并取得实验室成果。1967 年, 美国菲利普石油公司的 Edmonds 和 Hill 用对二氯苯和硫化钠在极性溶剂中加热缩聚制得有商业价值的聚苯硫醚树脂, 取得专利权, 并于 1973 年以商品名“Ryton”率先实现工业化生产; 1991 年又推出第二代注塑级树脂—高分子量线型 PPS 树脂产品, 使 PPS 的综合性能, 特别是冲击韧性有显著的改善。飞利浦石油公司相关专利的保护期于 1984 年末终止后, 日本东曹—保士谷公司、吴羽化学工业公司、东燃石油化学工业公司等均建成了年产 3 000 t 的聚苯硫醚生产装置。随后日本大日本油墨化学公司、美国特佛隆公司也先后建设了年产 4 000 ~ 5 000 t 的聚苯硫醚工业化生产装置。此后相当长的时间, 国外 PPS 以两位

数的增长率快速发展。

目前, 全球 PPS 需求日益增长, 全球各大生产厂商为迎合市场的需求迅速作出反应, 纷纷扩大甚至建立新的生产线, 增大产能。东丽工业公司已经在韩国群山开始建设产能为 8 600 t/a 的 PPS 生产装置, 计划 2016 年建成。届时, 东丽工业公司全球 PPS 产量将提高到 2.76 万 t。SK 化工计划在韩国蔚山工业园当中新建一个生产设备, 首期的产能是每年 1.2 万 t PPS 基材, 预计会在 2015 年底完工, 同时, 考虑到 2015 年以后的市场增长率, SK 化工也会适时扩建产能, 届时, 将达到每年 2 万 t。迪爱生株式会社(DIC, 大日本油墨化学公司)计划在中国张家港新建一座产能将为 6 000 t 的 PPS 混配厂, 有望在 2015 年底前开始生产, 预计 2016 年底该工厂产能将达 60%。待张家港工厂全面投产后, DIC 公司 PPS 化合物总产能有望增至 40 000 t/a。比利时苏威(Solvay)公司 2014 年以 2.2 亿美元的价格收购雪佛龙菲利普斯化学公司(CPChem)的 PPS 业务。籍此该公司将成为高性能热塑性树脂产品结构最全的一家公司。另外, 塞拉尼斯(Celanese)公司 2014 年在江苏南京建立其中国境内第一个 PPS 复合生产装置, 新增 Fortron 牌聚苯硫醚树脂复合生产能力。

2.2 国内概况

在全球聚苯硫醚产业飞速发展的带动下, 国内聚苯硫醚行业也正在蓬勃发展。20 世纪 70 年代开始, 上海华东化工学院、上海合成树脂研究所、天津合成材料研究所、广州化工研究院、四川大学等单位对聚苯硫醚进行了生产与应用方面研究开发工作, 从小试到千克级扩试, 再到吨位级中试至百吨级试产, 先后上马了数 10 套生产装置, 耗资数以亿计。其中研究最早和最有实力的单位是四川大学材料研究所, 取得多项国家专利。以四川大学早年着重研究传统的硫化钠路线, 后又开发了具有自主知识产权的硫磺溶液法合成路线。20 世纪 80 年代后半期, 主要是四川地区的一些中小企业, 以四川大学技术为基础建立了一批多为年产几十吨规模的小装置, 生产低分子量的涂料级 PPS 树脂。但由于工艺技术不完善, 产品缺乏竞争力, 这些小装置实际上未能正常运转。四川特种工程塑料厂(原自贡化学试剂厂)与川大合作, 由国家投资于 1990 至 1991 年建成 150 t/a PPS 工业性试验装置, 生产交联型注塑级树脂。

进入 21 世纪后, 四川自贡华拓实业发展股份有限公司和四川自贡鸿鹤化工集团(自贡鸿鹤特种工程塑料有限责任公司)均在原四川特种工程塑料厂合成 PPS 技术的基础上, 采用精制工业硫化钠与对二氯苯在 NMP 中加压缩聚的工艺路线分别建立了 85 t/a 和 70 t/a 的 PPS 树脂合成

装置,并相继通过了四川省组织的 72 h 生产考核。以此为资本,四川华拓实业发展股份有限公司正式接手国家计委的高技术产业化示范工程,于 2002 年底在四川德阳建成了千吨级的 PPS 产业化装置并试车成功,于 2003 年以四川得阳科技股份有限公司的名义开始了 PPS 树脂的正式生产和复合材料的销售,成为了几乎是唯一的国产 PPS 树脂生产与供应商。目前,受得阳科技公司 PPS 产业化成功的鼓舞,国内已有多家单位正计划建设新的千吨级 PPS 产业化装置。四川得阳科技股份有限公司一度居于国内 PPS 行业龙头地位,然而,2014 年初该企业被查出资金链出现问题,公司停产,致使国内 PPS 产业遭受一定的打击。

四川自贡鸿鹤化工股份有限公司 2006 年后并入四川吴华西南化工公司,该公司目前建有年产 2 000 t 纤维级 PPS 的生产装置,并打算建设年产 1.5 万 t PPS 树脂的生产线。浙江新和成特种材料有限公司引进美国菲利普石油公司技术建设了 0.5 万 t/a 的 PPS 生产线,并已于 2013 年 9 月正式投产。以往我国 PPS 生产装置规模普遍偏小,近年来,面对我国旺盛的 PPS 需求以及国内供应短缺、大量进口的情况,我国企业也纷纷新建万吨级聚苯硫醚生产装置。鄂尔多斯市伊腾高科有限公司与四川大学合作,凭借其当地丰富的芒硝资源,拟建设年产 1 万 t 聚苯硫醚的生产线,首期 3 000 t 工程已于 2014 年基本完工。2014 年 4 月,敦煌西域特种新材股份有限公司与兰州新区签约,建设一座占地 8 000 m² 的特种高科技企业技术研发中心,计划以 PPS 树脂、PPS 薄膜、PPS 纤维、PPS 注塑件、PPS 涂料等产品的研发为核心,打造特种工程塑料产品的集散地和辐射源基地。2014 年 8 月广安聚苯硫醚树脂项目正式破土动工,主要建设 2 万 t 注塑级聚苯硫醚、1 万 t 纤维级聚苯硫醚、2 000 t 拉膜级聚苯硫醚、6 万 t 聚苯硫醚改性料、1 500 t 聚苯硫醚薄膜及 5 000 t 聚苯硫醚合成纤维生产项目,预计 2016 年 6 月全部建成。此外,在 PPS 纤维方面,江苏瑞泰科技获得了四川纺织工业研究所 PPS 纤维的生产技术,并于 2006 年开始生产 PPS 短纤维和长丝,率先实现了 PPS 纤维的国产化。

3 聚苯硫醚改性研究

PPS 以其优异的性能和加工性能,在各领域得到了广泛的应用和快速发展,但其还存在着一些缺点:如成本较高、韧性较差、高温易交联等,因此制备综合性能更加优异的 PPS 复合改性材料是研究的一个热点。目前针对 PPS 的改性方法主要有共聚改性^[2]和共混改性两大类。其中,通过共混改性技术开发不同用途的 PPS 改性新品种适用性更广,更方便快捷且成本较低。PPS 共混改性技术主要包括聚合物共混改性制备合金、无机粒子

填充和增强纤维填充改性制备复合材料。

聚合物的共混改性又可以分为物理共混和化学共混两种,通常物理共混中的机械共混(即熔融共混)因工艺简单、易于操作而被广泛应用^[5]。

3.1 聚苯硫醚与聚合物共混改性制备合金

过去几十年中,PPS 与聚合物共混改性制备合金得到了广泛的研究^[6-20],通常用来改性 PPS 的聚合物有聚苯醚(PPE)、聚醚砜(PES)、聚酰胺(PA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚酯(PET)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚砜(PSF)、聚醚醚酮(PEEK)、聚芳醚腈(PEN)、聚芳硫醚砜(PASS)等。通过改性可以消除单一聚合物性能上的弱点,获得综合性能更为优异的聚合物合金。

近年来,PPS 合金的制备与优化依然备受国内外学者的关注。龙春光等^[7]通过传递模压成型的方法制备不同比例 PPS/PES 复合材料,实验发现,随着 PES 的加入,复合材料的拉伸和弯曲性能明显增加,冲击性能也有所提高。Li Dandan 等^[8]通过双螺杆挤出机制备了不同组分比(10/0、8/2、6/4、4/6、2/8、0/10)的 PES/PPS 共混物,考察了共混物的热稳定性、动态机械性能和断面形貌,力学性能测试显示,共混物的冲击强度与纯 PPS 相比提高了 110%。卫晓明等^[10]用环氧树脂(EP)作为 PPS 与尼龙 6(PA6)共混体系的相容剂,采用熔融共混的方法制得了 PPS/PA6 合金材料。研究表明:EP 的加入在一定程度上增加了体系的相容性;PA6 呈分散相分散于 PPS 相中,随着 EP 用量的增加,在与流动方向垂直的断面上,分散相尺寸逐渐变大且呈现由圆形到不规则形状的转变;随着 EP 用量的增加,体系的冲击性能、拉伸性能、弯曲性能都呈现先升高后降低的趋势。桂浩等^[9]则通过反应性挤出方法制备了聚苯硫醚/环氧树脂和聚苯硫醚/尼龙 66/环氧树脂(PPS/PA66/EP)合金,并探索了 EP 影响树脂性能的机理。在 PPS/PA66/EP 合金中,低含量 EP 的加入,会使 PPS 发生扩链反应,提高了合金的拉伸和冲击性能。随着 EP 用量的继续增加,EP 会使 PPS 和 PA66 发生接枝反应,生成的 PPS-g-PA66 分散在 PPS 和 PA66 的界面上,提高了两相间的黏结力和降低了两相的界面张力,对合金的拉伸和冲击性能有利。更高含量的 EP 会使 PA66 交联和发生自固化反应,固化的 EP 由于与 PPS 不相容,容易成为应力集中点分散在材料中,使合金机械性能变坏。Sun Na 等^[11]通过简单的固化过程制备了具有仿生结构的疏水性 PPS/PTFE 涂料,涂料的结构和荷叶的宏观-纳米结构是相似的。他们系统地考察了 PTFE 含量和固化条件对材料疏水性的影响。一系

列研究表明,疏水性涂料具有极高的粘结强度、优异的抗冲击强度和热稳定性,而且涂料具有很好的化学稳定性,涂料经过8 d后依然能保持较高的电化学阻抗值。刘孝波等^[17]通过熔融共混制备了 PEN/PPS 复合材料,测试了共混物的熔体流动特性、相容性、热性能及机械性能。共混物具有良好的加工特性,且随着 PPS 含量的增加,共混物的熔融指数显著提高。DMA 和 DSC 结果显示,PPS 与 PEN 不相容。电镜照片显示,PPS 在 PEN 基体中分散成平均直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的颗粒,作者认为这是 PEN 韧性提高的主要原因。总体来讲,共混物兼具良好的热稳定性和机械性能,具有巨大的商业应用前景。

3.2 无机粒子填充聚苯硫醚

最初,无机填料改性 PPS 的开发是为了在保证材料性能的基础上降低成本,扩大 PPS 的应用范围,但是经过几十年的研究发展,无机填料的加入不但实现了降低成本、改善加工性能的目的,还赋予了 PPS 新的性能,如耐摩擦性、耐热性、导电性以及增强增韧等。当前应用于填充改性 PPS 的无机粒子主要包括:碳酸钙^[21-23]、二氧化硅^[24-25]、碳纳米管^[26]、炭黑^[27]、三氧化二铝^[28]和铜粉^[29]等。

王孝军等^[21]在 PPS 中加入 CaCO_3 纳米粒子,研究结果表明纳米刚性粒子的加入可以在保证材料刚性的同时大幅提高 PPS 的断裂韧性,经过改性后材料的冲击强度可达原有强度的 3 倍。对其增韧机理的研究表明,均匀分散的刚性纳米粒子可以改变材料内部局部应力分布,诱发 PPS 基体的塑性变形从而提高材料的韧性。胡泽旭等^[32]详细介绍了纳米填料改性 PPS 及其纤维紫外光稳定性、热氧稳定性、结晶和力学性能以及耐磨性的国内外研究进展,并进一步分析了纳米粒子对 PPS 的改性机理;详述了目前 PPS 纳米复合改性研究的不足,提出相应的解决方案;指出了纳米改性研究首先需要提高 PPS 纤维的紫外光稳定性、耐热氧化性能和最高使用温度,以扩展 PPS 纤维的应用范围。综合分析表明,PPS 纤维的纳米改性研究仍处于起步阶段,需深入对不同形貌、尺寸纳米填料复合改性及纳米复合纤维成形机理的研究,并拓宽其研究范围。杨雅琪等^[23]制备了 PPS/粘土/ SiO_2 复合材料,利用层状粘土和颗粒状 SiO_2 对剪切力的不同响应行为,成功将粘土剥离开,同时实现了 SiO_2 的良好分散。在无机填料含量很低的情况下,复合材料力学性能已经能够获得显著提高。龙盛如等^[25]首次证明了聚烯烃弹性体(POE)作为增韧剂用于 PPS 增韧改性制备 PPS 复合材料的可行性,并做了增韧机理的说明,表明 PPS/POE/nano- CaCO_3 三元共混体系拥有优良的力学强度和韧性。Dicuttez-Pascual 等^[30]通过填充氨基化 PPS 改性的单壁碳纳米管(SWCNT),制备 PPS-

NH_2 -g-SWCNT/PPS 纳米复合材料,当 SWCNT 的质量分数为 1.0% 时,与纯 PPS 相比,纳米复合材料的杨氏模量和抗张强度分别提高了 51% 和 37% 而纤维制备过程中拉伸作用诱导碳纳米管沿纤维轴向发生取向排列,分子链间应力的传递效果进一步提升,复合纤维的弹性模量有了明显的提高,拉伸强度提高了近 3 倍。傅思睿等^[31]将多壁碳纳米管(MWCNTs)和 PPS 经过熔融挤出后纺丝制得复合纤维。拉曼光谱显示:PPS 与 MWCNTs 分子间存在 π - π 共轭作用,因而使碳纳米管均匀地分散在 PPS 基体之中,界面结合紧密。在一定范围内,随碳纳米管含量增加,复合纤维的模量明显提高,拉伸强度较纯 PPS 纤维也大幅度增强,这都是由于碳纳米管在 PPS 中分散均匀以及强的界面作用的结果。Xian Jiang 等^[32]经固态球磨后通过模压成型来制作 PPS/石墨烯纳米片(GNP)复合材料,通过与另一种次要导电填料的协同效应,复合材料的电导率能够大幅提高,同时表现出优异的力学性能以及气体阻隔性能,从而具有作为高分子电解质膜应用于燃料电池的潜力。Goyal R K 等^[29]制备了 Cu 粉填充 PPS 复合材料,Cu 粉体积分数最高达到 31%,相比于纯 PPS 树脂,复合材料的微观硬度提高 50% 以上,复合材料电导率最高时提高了 8 个数量级,介电常数和损耗因子均有一定程度的提高。

3.3 增强纤维填充聚苯硫醚

纤维增强复合材料拥有较高的强度、模量和较低的密度,被广泛应用于 PPS 的增强改性。通过在 PPS 树脂基体中引入增强纤维,可以有效地提高 PPS 的机械性能,进而极大地扩展了 PPS 的应用领域。在众多增强纤维中,最常用的增强纤维为玻璃纤维(GF)^[34-35]和碳纤维(CF)^[36-37]。值得注意的是目前连续纤维增强聚苯硫醚已大量应用于航空结构件中,其中目前空客 A380 的机翼前缘就是采用碳纤维增强 PPS 制备的。

牛军锋^[38]分别以 GF 与 CF 作为增强体制备了 PPS/GF 和 PPS/CF 复合材料。GF 与 CF 的引入有效地提高了复合材料的摩擦磨损性能;随纤维体积分数的增加复合材料的摩擦系数逐渐增加,随载荷的增加复合材料的摩擦系数逐渐降低,但磨损率增大。与 PPS/GF 复合材料相比,PPS/CF 复合材料具有较小的摩擦系数和较低的磨损率。赵建青等^[39]采用玻璃纤维(GF)增强聚苯硫醚(PPS)/微米级氧化铝(Al_2O_3)导热体系,通过改变 GF 的用量制备了系列 PPS/GF/ Al_2O_3 复合材料,研究了 GF 引起的导热系数变化规律。通过研究热扩散系数的变化,探讨了 GF 对 Al_2O_3 粒子导热网络形成的桥接作用。结果表明,当 Al_2O_3 的用量为 40% ~ 50% 时,PPS/GF/ Al_2O_3 复合材料中 Al_2O_3 粒子间距适中,GF 在 Al_2O_3 粒子之间导热桥接作用明显。日本东丽公司^[40]开发出与铝铸件具

有相同拉伸强度的碳纤维增强 PPS 树脂, 该树脂可进行注塑成型。在体积相同时, 该产品比铝铸件轻 45%, 拉伸强度与铝铸件相当, 且还能保持 PPS 所具有的耐热性、阻燃性及耐化学腐蚀性。与以往的玻璃增强 PPS 树脂一样, PPS 可采用注塑成型机进行成型加工。与金属材料相比, PPS 成型产品的尺寸设计自由度高, 生产时可采用各种复合成型技术, 因此该材料在汽车、电器及机械制造领域将有广泛用途。目前, 东丽公司正在加紧研发确立面向市场的工业化生产技术。四川大学^[41-45]近几年加强纤维与 PPS 的界面和纤维、树脂改性方面研究, 使得纤维增强 PPS 复合材料的性能得到提高。张守玉等^[43]用 DBD 型等离子体处理 PPS 薄膜, 处理过的 PPS 表面 SO^{2-} 含量增加, 将此处处理过的薄膜与玻璃纤维布按一定顺序叠放并压制成型, 对压制成型试样进行力学性能测试发现, 等离子体处理后复合材料的机械性能得到提高。刘钊等^[41]在此工作基础上制备了纤维质量分数为 40% 的 PPS/PASS/GFC 复合材料, 实验发现, PASS 的引入使得树脂基体的性能下降, 但却提高了复合材料的力学性能, 当 PASS 质量分数为 15% 时, 复合材料的力学性能达到最优值。吴玉倩等^[44-45]设计了用于制备长纤维增强聚苯硫醚复合材料的浸渍模具, 制备了不同 GF 含量的 LGF/PPS 复合材料。其中, GF 质量分数为 30% 时, 相比于短 GF 增强 PPS, 复合材料拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和缺口冲击强度分别提高了 11.0%、19.0%、54.5%、19.4%。张坤等^[42]在 PPS/CF 复合材料中添加不同量的胺化 PPS 树脂, 实验表明当添加 7% (质量分数) 胺化率为 1% 的胺化 PPS 树脂 ($\text{PPS-NH}_2(1.0)$) 时, 相比较于不添加胺化 PPS 树脂的 PPS/CF 体系, 复合材料拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和动态储能模量分别提高 12.5%、13.0%、38.5% 和 31.5%。

4 结 语

由于 PPS 的优越性能, 近年来 PPS 合成及改性产业发展速度很快, 已经开发出很多具有商业价值的产品, 有广阔的应用前景。今后 PPS 改性的研究方向是大力开发新的增容剂和增容技术, 并进一步完善加工工艺以制备高性能 PPS 填充复合材料和共混合金材料。

目前国内 PPS 产品无论在数量还是质量上, 与国外相比均还存在一定的差距。应当重视基础性研究工作, 并着重开发具有更优良综合性能和某些特殊性能以及低成本的 PPS 材料和制品, 形成多功能、系列化且具有自主品牌的 PPS 产品, 以便进一步扩大其应用领域, 满足各行业特别是高技术领域对高性能材料的需求。

参考文献 References

[1] Yang Jie(杨杰). *Research Progress on Protein Plastics Modifica-*

tion(聚苯硫醚树脂及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

- [2] Tang Yuanxin(唐元鑫). *The Synthesis and Modification of Fiber-Grade Polyphenylene Sulfide(纤维级聚苯硫醚合成与改性)*[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2014.
- [3] Tang Yuanxin(唐元鑫), Zhang Maliang(张马亮), Li Zhenhuan(李振环), et al. 聚苯硫醚填充与共混改性研究进展[J]. *Synthetic Fiber in China(合成纤维)*, 2014, 43(3): 27-32.
- [4] Xu Guihua(徐桂花), Shen Lingyun(沈凌云). 聚苯硫醚的应用与市场展望[J]. *Advanced Materials Industry(新材料产业)*, 2013, 4: 35-39.
- [5] Wang Guoquan(王国全). *Principle and Application of Polymer Blending Modification(聚合物共混改性原理与应用)*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [6] Kubo K, Masamoto J. Microdispersion of Polyphenylene Ether in Polyphenylene Sulfide/Polyphenylene Ether Alloy Compatibilized by Styrene-Co-Glycidyl Methacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(12): 3 030-3 034.
- [7] Long Chunguang(龙春光), Li Rongfeng(李融峰), Su Yang(粟洋), et al. 聚苯硫醚/聚醚砜共混材料的力学性能和热学行为[J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology*, 2010, 7(3): 63-67.
- [8] Li D, Qian G, Liu C, et al. Thermal, Morphology, and Mechanical Properties of Polyphenylene Sulfide/Polyether Sulfone Binary Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(12).
- [9] Gui H, Zhou T, Li L, et al. Structure, Properties, and Mechanism of Reactive Compatibilization of Epoxy to Polyphenylene Sulfide/Polyamide Elastomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5): 3 411-3 420.
- [10] Wei Xiaoming(卫晓明), Chen Jianye(陈建野), Wang Xiaojun(王孝军), et al. 环氧树脂对 PPS/PA6 合金形貌及性能影响的研究[J]. *China Plastics Industry(塑料工业)*, 2011, 2.
- [11] Sun N, Qin S, Wu J T, et al. Bio-Inspired Superhydrophobic Polyphenylene Sulfide/Polytetrafluoroethylene Coatings with High Performance[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12(9): 7 222-7 225.
- [12] Tang Qinghua(唐清华), Li Wei(李伟), Wang Xiaojun(王孝军), et al. 有机刚性粒子增韧聚苯硫醚的研究[J]. *China Plastics Industry(塑料工业)*, 2006, 34(9): 14-17.
- [13] Radhakrishnan S, Joshi S G. Crystallization Behaviour of Poly(phenylene sulphide)/Polystyrene Blend[J]. *European Polymer Journal*, 1987, 23(10): 819-824.
- [14] Nam J D, Kim J, Lee S, et al. Morphology and Thermal Properties of PPS/ABS Blend Systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(4): 661-665.
- [15] Cheung M F, Plummer Jr H K. Tensile Fracture Morphology of Polysulfone-Poly(phenylene sulfide) Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 1991, 26(3): 349-356.
- [16] Ding H, Zhang Q, Tian Y, et al. Preparation of Porous Structure in the System of PEEK/PPS/Diphenyl ketone via Thermally Induced Phase Separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(3): 1 523-1 530.
- [17] Zhong J C, Tang H L, Yang J, et al. Influence of Polyphenylene

- Sulfide on Plasticization and Toughening of Polyarylene Ether Nitrile/Polyphenylene Sulfide Blends[J]. *New and Advanced Materials*, Pts 1 and 2, 2011, 197–198; 1 244–1 248.
- [18] Yang Jie(杨杰), Wang Huadong(王华东), Wang Xiaojun(王孝军), *et al.* 聚苯硫醚砜与聚苯硫醚共混体系的初步探索[J]. *China Plastics Industry*(塑料工业), 2003, 31(9): 7–8.
- [19] Kim S, Hong I K, Lee S. Effect of Compatibilizer Types on the Properties of Linear PPS/PET Blends[J]. *Polymer-Korea*, 2013, 37(4): 500–506.
- [20] Liang Jizhao(梁基照), Liu Guansheng(刘冠生). PPS/PC 共混物力学性能的研究[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*(现代塑料加工应用), 2006, 18(3): 4–6.
- [21] Wang X, Tong W, Li W, *et al.* Preparation and Properties of Nanocomposite of Poly(phenylene sulfide)/Calcium Carbonate[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 57(6): 953–962.
- [22] Long Shengru(龙盛如), Huang Rui(黄锐), Yang Jie(杨杰), *et al.* 纳米 CaCO_3 /PPS 复合材料微观结构及性能研究[J]. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报), 2006, 26(6): 60–63.
- [23] Long Shengru(龙盛如), Huang Rui(黄锐), Yang Jie(杨杰). 纳米 CaCO_3 /高分子复合材料的研究进展[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*(合成树脂及塑料), 2004, 21(1): 77–79.
- [24] Yang Y, Duan H, Zhang S, *et al.* Morphology Control of Nanofillers in Poly(phenylene sulfide): A Novel Method to Realize the Exfoliation of Nanoclay by SiO_2 via Melt Shear Flow[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 75: 28–34.
- [25] Long Shengru(龙盛如). *Study on Morphologies, Structures and Properties of Polyphenylene Sulfide Composites*(聚苯硫醚(PPS)复合材料的形态、结构与性能研究)[D]. Sichuan: Sichuan University, 2005.
- [26] Díez-Pascual A M, Naffakh M. Grafting of an Aminated Poly(phenylene sulphide) Derivative to Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 857–868.
- [27] Wang Sheng(王升), Liu Pengqing(刘鹏清), Zhu Mo(朱墨), *et al.* 炭黑改性聚苯硫醚纤维性能研究[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2010, 33(3): 5–8.
- [28] Liu Yunchun(刘运春), Yin Tao(殷陶), Chen Yuanwu(陈元武), *et al.* PPS/ Al_2O_3 导热复合材料的性能及其应用[J]. *Engineering Plastics Application*(工程塑料应用), 2009, 37(2): 48–51.
- [29] Goyal R K, Kambale K R, Nene S S, *et al.* Fabrication, Thermal and Electrical Properties of Polyphenylene Sulphide/Copper Composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128(1–2): 114–120.
- [30] Díez-Pascual A M, Naffakh M. Towards the Development of Poly(phenylene sulphide) Based Nanocomposites with Enhanced Mechanical, Electrical and Tribological Properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2–3): 348–357.
- [31] Fu Sirui(傅思睿), Yang Jinghui(杨静晖), Fu Qiang(傅强). 碳纳米管改性 PPS 熔纺纤维的结构与性能研究[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, 3: 344–350.
- [32] Jiang X, Drzal L T. Exploring the Potential of Exfoliated Graphene Nanoplatelets as the Conductive Filler in Polymeric Nanocomposites for Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 297–306.
- [33] Hu Zexu(胡泽旭), Meng Si(孟思), Zhou Zhe(周哲), *et al.* 纳米填料改性聚苯硫醚及其纤维研究进展[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2014, 8: 5.
- [34] de Faria M C M, Appezzato F C, Costa M L, *et al.* The Effect of the Ocean Water Immersion and UV Ageing on the Dynamic Mechanical Properties of the PPS/Glass Fiber Composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, 30(20): 1 729–1 737.
- [35] Liang J Z. Crystallization of Glass Fiber-Reinforced Poly(p-phenylene sulfide) Nanocomposites[J]. *Polymer International*, 2012, 61(4): 511–515.
- [36] Stoeffler K, Andjelic S, Legros N, *et al.* Polyphenylene Sulfide (PPS) Composites Reinforced with Recycled Carbon Fiber[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 84: 65–71.
- [37] Zhou S, Zhang Q, Wu C, *et al.* Effect of Carbon Fiber Reinforcement on the Mechanical and Tribological Properties of Polyamide6/Polyphenylene Sulfide Composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 44: 493–499.
- [38] Niu Junfeng(牛军锋). 纤维增强聚苯硫醚复合材料摩擦磨损性能的研究[J]. *Plastics Science and Technology*(塑料科技), 2012, 10.
- [39] Zhao Jianqing(赵建青), Li Zhiguang(李志光), Chen Yuanwu(陈元武), *et al.* 玻纤增强 PPS/ Al_2O_3 复合材料导热性能的研究[J]. *China Plastics Industry*(塑料工业), 2014, 42(10): 81–84.
- [40] JETI. 日本东丽公司开发出具有高拉伸强度的碳纤维增强聚苯硫醚树脂[J]. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2014, 43(6): 736.
- [41] Liu Z, Zhang S, Huang G, *et al.* Effects of Polyarylene Sulfide Sulfone on the Mechanical Properties of Glass Fiber Cloth-Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites[J]. *High Performance Polymers*, 2015, 27(2): 145–152.
- [42] Zhang K, Zhang G, Liu B, *et al.* Effect of Aminated Polyphenylene Sulfide on the Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 98: 57–63.
- [43] Zhang S, Huang G, Wang X, *et al.* Effect of Air Plasma Treatment on the Mechanical Properties of Polyphenylene Sulfide/Glass Fiber Cloth Composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, 32(11): 786–793.
- [44] Wang Xiaojun(王孝军), Wu Yuqian(吴玉倩), Yang Jie(杨杰), *et al.* An Apparatus and Method for a Series of Long Fiber Reinforced Thermoplastic(一种串联型长纤维增强热塑性塑料的浸渍设备和方法): China, CN 102367004 A [P]. 2012–03–07.
- [45] Wu Yuqian(吴玉倩), Wang Xiaojun(王孝军), Yang Jie(杨杰). Impregnation Equipment and Method for Continuous Long Fiber Reinforced Thermoplastic(连续长纤维增强热塑性塑料的浸渍设备和方法): China, CN 102367003 A [P]. 2012–03–07.