

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.026

2015 年我国热固性工程塑料研究进展

吕召胜,赵志鸿,谈桂春,栾维涛,张振

(《工程塑料应用》杂志社,济南 250031)

摘要:根据2015年国内公开发表的文献,综述了我国热固性工程塑料的研究进展,主要介绍了环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、苯并恶嗪树脂等热固性树脂的改性及其工程塑料的开发与应用情况。

关键词:热固性工程塑料;环氧树脂;聚氨酯;酚醛树脂;不饱和聚酯树脂;双马来酰亚胺树脂;进展

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0112-010

Advance in Engineering Thermosetting Plastics of China in 2015

Lyu Zhaosheng, Zhao Zhihong, Tan Guichun, Luan Weitao, Zhang Zhen

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

Abstract : Based on public articles at home, research and development of engineering thermosetting plastics in 2015 were reviewed. The modification of thermosetting resins such as epoxy resin, polyurethane, phenolic resin, unsaturated polyester resin, bis-maleimide resin, cyanate ester resin, polybenzoxazine resin etc. and development and application status of their engineering plastics were mainly introduced.

Keywords : engineering thermosetting plastic ; epoxy resin ; polyurethane ; phenolic resin ; unsaturated polyeaster ; bismaleimide resin ; advance

2015年我国热固性工程塑料的研究主要集中于环氧树脂(EP)、聚氨酯(PUR)、酚醛树脂(PF)、不饱和聚酯树脂(UP)、双马来酰亚胺树脂(BMI)、氰酸酯树脂(CE)、苯并恶嗪树脂(BOZ)等热固性树脂的改性及其塑料的开发与应用。笔者按上述树脂类别综述2015年我国热固性工程塑料的研究进展。

1 EP及其塑料

改性氧化石墨烯协同聚磷酸铵阻燃EP 辽宁工程技术大学等^[1]利用十八烷基胺(ODA)对氧化石墨烯(GO)功能化改性制备了GO-ODA,将GO-ODA协同聚磷酸铵(APP)阻燃EP复合材料。固定APP的质量分数为20%,加入质量分数1%的GO-ODA,复合材料的拉伸强度和冲击强度均有最大值,分别为67.23 MPa和4.87 kJ/m²,较EP/APP阻燃复合材料分别提高15.65%和13.79%,复合材料的极限氧指数(LOI)从30.0%提高到32.3%。

环三磷腈衍生物阻燃EP 中国兵器工业集团第五三研究所^[2]合成了六(4-甲氧基苯氧基)环三磷腈(HMPCP)和六(4-羟基苯氧基)环三磷腈(HHPCP)。将HMPCP和HHPCP应用于TDE-85 EP中,发现HHPCP阻燃效果优异,添加质量分数8%的HHPCP,EP的LOI从18.2%提高至23.7%,450℃时残炭率高达12%。

疏水阻燃EP 安徽建筑大学^[3]合成了一种含溴-氟

二元氨——2,2-二[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)-3,5-二溴苯基]丙烷(BAFBP),并分别以BAFBP,3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)和4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)为固化剂固化EP,发现与MOCA和DDM相比,用BAFBP作为固化剂所得到的EP具有优异的阻燃性能,同时具有良好的疏水性和较低的表面张力。

甲基乙基次膦酸锌盐阻燃EP 江汉大学^[4]以甲基乙基次膦酸锌[Zn(MEP)]作为EP的阻燃剂,制备了EP/Zn(MEP)阻燃复合材料。Zn(MEP)在氮气中406℃开始失重,Zn(MEP)质量分数为20%时,复合材料的LOI达到27.5%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级。

新型含磷阻燃剂阻燃EP 东北林业大学^[5]以苯基磷酰二氯、对羟基苯甲醛、对氨基苯酚及9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料成功合成了一种新型含磷阻燃剂二[4-(对羟基苯胺-磷杂菲-亚甲基)苯氧基]苯基氧化膦(DOPO-PPO),将合成的阻燃剂添加到EP中,以二氨基二苯硫醚(DDS)为固化剂制备阻燃EP固化物。当阻燃剂的添加量为14%时,材料中含磷质量分数仅为1.1%,材料通过了垂直燃烧测试的UL 94 V-0级,LOI

联系人:吕召胜

收稿日期:2016-03-10

达到了33.5%,表现出良好的阻燃效率。

核壳橡胶增韧 DOPO 型无卤阻燃 EP 四川大学^[6]采用 E51 EP, DOPO 型含磷 EP(DOPO-EP) 及核壳橡胶(CSR) 制得增韧无卤阻燃 EP 体系。磷质量分数 1.5% 的 EP/DOPO-EP/CSR-EP 体系的 UL 94 燃烧等级为 V-0, LOI 值为 33%~34%,具有优良的阻燃性能。随着 CSR 含量增加, EP/DOPO-EP/CSR-EP 体系的冲击强度与断裂伸长率以及拉伸强度逐渐增大,当 CSR 质量分数为 5% 时,体系的拉伸强度出现极大值。

直链端羧基聚酯酰胺树脂增韧改性 EP 哈尔滨理工大学等^[7]以己二酸、三乙二醇、尿素和顺酐为原料合成了直链端羧基聚酯酰胺树脂,并用其改性双酚 A 型 EP。当己二酸、三乙二醇、尿素和顺酐的物质的量之比为 10:8:2:2 时,聚酯酰胺树脂改性 EP/酸酐固化体系的冲击强度最高,为 26.5 kJ/m²。

增韧改性 EP 及其复合材料 中航工业洪都航空工业集团有限责任公司^[8]以缩水甘油醚为基料,加入一定比例的邻甲酚醛树脂,以氨苯砒为固化剂配制 EP 体系,在其中加入一定量的酞酰基聚芳醚酮(PEK-C) 热塑性树脂进行增韧。该树脂体系具有良好的耐高温性能,其 T_g 可达 193℃;用该树脂体系制备的 CF 增强复合材料在多种介质中浸泡 500 h 后,吸湿率最高仅有 0.27%,吸湿后的层间剪切强度(ILSS) 保留率在 95% 以上。

端环氧基 PUR 增韧 EP 华东理工大学^[9]合成了不同数均分子质量的聚丙二醇型端环氧基 PUR(ETPU),即 ETPU700, ETPU1000, ETPU1500 及 ETPU2000。对于 ETPU1000, ETPU1500 和 ETPU2000, EP/ETPU 的冲击性能随 ETPU 用量增加提高,但当 3 种 ETPU 的质量分数分别超过 7%,5%,3% 时其冲击性能下降。对于 ETPU700, EP/ETPU 的冲击强度则随其用量增加缓慢上升。与纯树脂相比, EP/ETPU 的损耗角正切值变大,同时 T_g 下降。

CF 网络增强 EP 基复合材料 湖南大学^[10]利用短切 CF 制备了 CF 网络增强体(CFNR),并将其与 EP 复合制备了 EP/CFNR 新型复合材料。EP/CFNR 复合材料弹性模量分别为 EP/常规短切 CF 复合材料及纯 EP 的 3 倍和 6 倍,平均热膨胀系数(60~200℃) 分别为上述两种材料的 1/15 及 1/40;当温度高于 80℃ 时, EP/CFNR 复合材料的弹性模量分别约为上述两种材料的 7 倍和近 70 倍。

改性纺织结构芳纶纤维增强 EP 复合材料 东华大学^[11]采用多巴胺浸泡法改性纺织结构芳纶纤维增强 EP 基复合材料。基于实验结果,最终确定了多巴胺质量浓度 2 g/L、浸泡时间 36 h 为最佳工艺条件。在该条件下制备的纤维增强 EP 复合材料的冲击强度、ILSS 和拉伸强度分别比未经处

理的提高 13.5%,40.2% 和 45.1%。

EP/改性 MWCNTs 复合材料 西安交通大学^[12]采用硝酸氧化开口、银(Ag) 填充和 1,6-己二胺接枝 3 种方法对多壁碳纳米管(MWCNTs) 进行改性,并用熔融共混法分别制备了 EP/改性 MWCNTs 纳米复合材料。复合材料的热导率显著提高,其中质量分数为 2.2% 的开口 MWCNTs 和 Ag 填充 MWCNTs 复合材料的热导率均达到 0.20 W/(m·K),比纯 EP 提高了 33.3%。

EP/环氧液晶接枝 GO 复合材料 玉林师范学院^[13]制备了 GO 接枝端基含环氧基液晶的化合物(TLCP-g-GO),并制备了 EP/TLCP-g-GO 复合材料。TLCP-g-GO 可使复合材料的拉伸强度和冲击强度提高 1.7 和 2.5 倍,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 89.1% 和 44.9%。改性后复合材料的起始分解温度、储能模量、 T_g 和韧性都有明显提高。

邻甲酚醛 EP/邻甲苯 PF/GO 复合材料 河北大学^[14]合成了邻甲苯 PF(o-CFR)、邻甲酚醛 EP(o-CFER) 和 GO,制备了 o-CFER/o-CFR/GO 玻璃钢复合材料。当环氧与酚醛质量比为 6:4,加入 1.2% 的 GO 时,起始分解温度提高了 91℃,复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高了 102% 和 86%;加入 2.0% GO 时材料 T_g 可提高 19℃。

GO/MWCNTs 协同改性 EP 江苏科技大学^[15]先用改进的水热法,经超声剥离制备 GO,并采用两相萃取法将制得的 GO 萃取到 EP 基体中;再用超声分散及热催化反应的方法将羟基化 MWCNTs 分散到甲基六氢苯酐(MHHPA) 中,然后将 EP/GO 复合材料与 MWCNTs/MHHPA 混合制得 EP/GO-MWCNTs 复合材料。当 GO 加入量为 0.1%, MWCNTs 含量为 0.4% 时,材料的冲击强度最高,为 84.22 kJ/m²,提高了 137%;拉伸强度提高了 48.4%;断裂伸长率增加了 97.9%。

CNTs/石墨烯杂化材料改性 EP 江南大学^[16]采用物理法和化学多步法合成了 CNTs/石墨烯杂化材料,将杂化材料按照质量分数 0.3% 添加到 EP 中制备复合材料。CNTs/石墨烯杂化材料对 EP 的增强增韧效果较好,尤其是化学多步法合成的杂化材料改性 EP 复合材料,其拉伸强度最大,曲线积分面积最大,弹性模量最小,韧性最好。

EP/MWCNTs-Fe₃O₄ 复合材料 桂林电子科技大学等^[17]采用均匀沉淀法制备了 MWCNTs-Fe₃O₄ 复合粒子,并将复合粒子与 EP 复合,在弱磁场(0.2~0.3T) 下固化制备了 EP/MWCNTs-Fe₃O₄ 复合材料。结果表明,当复合粒子质量分数不高于 2% 时,磁场诱导下的复合材料介电常数和导电性高于未施加磁场的复合材料,当复合粒子质量分数不高于 5% 时,前者的压缩强度高于后者。

EP/EHBP/Fe₃O₄ 气凝胶复合材料 北京理工大学^[18]制备了 EP/超支化环氧化合物(EHBP)/Fe₃O₄ 气凝胶复

合材料。当 Fe_3O_4 气凝胶质量分数为1%时,EP/EHBP/ Fe_3O_4 气凝胶复合材料的拉伸强度为61.67 MPa,冲击强度为16.36 kJ/m²,密度为1.204 g/cm³,8~18GHz的范围内的反射率均小于-10 dB。

EP/PUR/纳米石墨微片复合材料 四川大学等^[19]采用分步法成功制备了EP/PUR/纳米石墨微片复合体系。当改性纳米石墨微片添加量为0.25%时,体系拉伸强度达到60 MPa,比未添加纳米石墨微片体系提高了36.7%,弯曲强度为93.1 MPa,增加了59.4%;当改性纳米石墨微片添加量为4%时,体系拉伸弹性模量为2672 MPa,提高了73.1%,弯曲弹性模量达到2470 MPa,比纯体系增加了76.1%。

含氟有机硅改性EP复合材料 吉林大学等^[20]合成了一种含氟有机硅改性剂(FSM),将其与EP及固化剂混合制备EP复合材料。当含氟有机硅改性剂的含量达到20份时,复合材料最大热失重速率温度达到375℃,接触角达到120.8°;当含氟有机硅改性剂的含量达到15份时,冲击强度相比于纯EP上升了83%。

EP/BMI/有机硅共混物 西京学院等^[21]以二(4-氨基苯氧基)二甲基硅烷(SIDA),BMI和双酚A型EP(E-51)为原料,通过扩链反应制备了E-51/BMI/SIDA共混物。当SIDA质量分数为20%时,E-51/BMI/SIDA的冲击强度和弯曲强度分别为38.52 kJ/m²和120.54 MPa;E-51/BMI/SIDA热失重5%时的温度为336.8℃,600℃时的残炭量高达55.4%,在8 d时的吸水率仅为0.78%。

MAA/MMA/二甲基二氯硅烷改性EP 唐山师范学院^[22]以EP(E-44)与 α -甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、二甲基二氯硅烷(DMS)接枝共聚得到有机硅、丙烯酸单体改性EP三元聚合物,并以乙二胺固化。当有机硅质量分数达到7%时,固化物的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均达到最大值,分别是61.2 MPa,10.8%和18.6 kJ/m²。

PUR改性EP形状记忆材料 广东工业大学^[23]合成了端异氰酸酯PUR预聚体(MPUR),并用其对EP进行接枝改性,得到不同固化度的改性EP形状记忆材料MPUR-g-EP。当MPUR含量为15份时,MPUR-g-EP体系的拉伸强度和冲击强度分别达到68.4 MPa和35.6 kJ/m²,形变固定率达到97.3%,而且形变能在611 s内完全回复。

中温固化EP及其预浸料 航天材料及工艺研究所等^[24]研究了苯基-二甲脲(Urea-2)和1,1-二甲基-3-苯基脲(PDU)两种商品化促进剂对以双氰胺为固化剂的EP固化体系及其预浸料在室温环境贮存过程中的稳定性的影响。结果表明,采用PDU作促进剂的EP固化体系在室温下贮存30 d后其各项性能均无明显变化,相应的预浸料在室温贮存10 d后物理性能较为稳定、工艺使用性能保持较好,由其制备的层压板力学性能仅略有下降。

纤维素纳米纤维改性EP/聚己内酯共混体系 浙江农林大学等^[25]以溶剂交换的方法将纤维素纳米纤维(CNF)均匀分散到EP中,并结合熔融共混法成功制备了EP/聚己内酯/CNF复合体系。CNF提高了材料的韧性和强度,冲击强度和拉伸强度分别较未添加CNF的体系提高了91%和24%。

蓖麻油基多元醇增韧EP 南京林业大学^[26]通过两步法制备了高官能度的蓖麻油基多元醇。将此多元醇应用于EP增韧,发现在固化体系中引入具有柔性链段的蓖麻油分子,可提高材料的拉伸剪切强度,同时材料显示出韧性断裂特征。

马来酸酐再分配聚苯醚改性EP 四川大学^[27]以过氧化二苯甲酰为引发剂,通过聚苯醚与马来酸酐的再分配反应制备了末端带有马来酸酐基团的低分子质量聚苯醚(R-PPO),并采用R-PPO对EP改性。加入R-PPO后,在不牺牲体系的热稳定性前提下有效地改善了EP的冲击性能及介电性能。

多臂型腰果酚基EP 江南大学等^[28]以羟乙基腰果酚、柠檬酸三乙酯及异氰酸酯[六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)]为原料制得了六臂型腰果酚基EP。以甲基六氢苯酐固化该EP,发现以IPDI为原料制得的多臂型腰果酚基EP与酸酐物质的量之比为1:0.8时,固化物的拉伸强度最大,达到35.3 MPa。

2 PUR及其塑料

阻燃多元醇阻燃PUR泡沫 华东理工大学等^[29]将苯基磷酸二氯分别与一缩二乙二醇或二溴丁烯二醇反应,合成含磷多元醇和含磷含溴多元醇,发现随着阻燃多元醇份数增加,PUR泡沫LOI线性增加,且含磷含溴多元醇对泡沫的阻燃效果优于含磷多元醇。

羟基锡酸锌协同APP阻燃硬质PUR泡沫 常州大学^[30]通过研磨分散法提高了APP和羟基锡酸锌(ZHS)在聚醚多元醇中的分散稳定性,制备了可以稳定7 d的阻燃聚醚。以阻燃聚醚为原料制备阻燃硬质PUR泡沫(RPUF),发现少量ZHS的加入可以使阻燃泡沫的LOI略有提高,但能明显降低阻燃泡沫的热释放速率峰值和燃烧增长速率指数。

反应型磷氮复合阻燃多元醇制备PUR阻燃硬泡 华中科技大学^[31]采用磷氮复合阻燃多元醇与通用聚醚配合制备阻燃PUR硬泡,泡沫的尺寸稳定性均在1%左右,导热系数在0.03 W/(m·K)以下。压缩强度结果表明阻燃泡沫能满足一般建筑用PUR硬泡保温材料的使用要求,阻燃多元醇制备的硬泡LOI达到24.8%,较未阻燃的泡沫有明显提高。

HHPCP与DMMP复配阻燃PUR硬泡 河北大学^[32]以六(对羟甲基苯氧基)环三磷腈(HHPCP)与甲基磷酸二甲酯(DMMP)组成复配阻燃剂制备了阻燃PUR硬泡。当在50份聚醚多元醇中加入阻燃剂HHPCP与DMMP各10份时,阻燃PUR硬泡的LOI、抗压强度、密度达到最优,LOI为

24.5%,且总释放热由 21.6 kJ/g 降低到 16.9 kJ/g。

反应型阻燃剂 THPP 阻燃 PUR 硬泡 中国科学院大学等^[33]制备了含磷反应型阻燃剂磷酸三(间羟基)苯酯(THPP),并将 THPP 应用于 PUR 硬泡中。与空白 PUR 硬泡样品相比,添加 10 份 THPP 的 PUR 硬泡样品的 LOI 从 19.8% 提高到 21.5%,残炭率(600℃)从 19.7% 提高到 25.0%。

全水发泡 PUR/Al(OH)₃ 阻燃硬质泡沫 四川大学^[34]以微米级氢氧化铝(ATH)作为阻燃剂,采用“一步法全水发泡”工艺成功地制备了高性能 PUR 硬质泡沫复合材料。在 ATH 添加量高达 168 份时, PUR 能很好地发泡并保持良好的泡孔结构, PUR/ATH 力学性能最佳,压缩强度和邵氏 C 硬度分别为 0.37 MPa 和 72.5; LOI 可达 35.4%; 且阻尼性能也较为优异, $(\tan\delta)_{\max}=0.8927$,有效阻尼温度 $(\tan\delta>0.3)$ 为 68.47~93.51℃。

回收 PF 泡沫改性阻燃 PUR 硬质泡沫 北京化工大学^[35]用废 PF 泡沫的粉末颗粒为炭源, APP 为炭源和气源,组成新型化学膨胀阻燃复配体系,添加到硬质 PUR 泡沫组合料中,经发泡制备了一种具有高阻燃性能的泡沫材料。研究发现 PF 粒子表面官能团能参与 PUR 发泡反应,从而提高了粒子界面的结合力,增加了泡沫的压缩强度; PF 与 APP 经复配后加入到 PUR 发泡体系,通过燃烧时形成的膨胀炭层可以起到良好的阻燃效果,并且显著增加泡沫的 LOI。

含磷、氮元素结构型阻燃 PUR 沈阳化工大学^[36]通过在多元醇上引入氮、磷元素,从而在不添加阻燃剂的情况下提高 PUR 泡沫塑料的 LOI。随着磷、氮元素含量的增加, PUR 泡沫塑料的 LOI 大幅提高,密度、压缩强度等在一定范围内也有不同程度的提高。

HFC 混合辅助水发泡硬质 PUR 泡沫塑料 南京林业大学^[37]制备了一系列 HFC-245fa, HFC-365mfc 混合辅助水发泡的硬质 PUR 泡沫塑料。随着混合 HFC 比例的增加,泡沫力学性能呈现先增大后减小的趋势,导热系数呈现先减小后增大的趋势;混合 HFC 替代水发泡可以提高泡沫的老化绝热性能。综合考虑可知, HFC-245fa:HFC-365mfc:H₂O=8:8:2 时,泡沫的综合性能最佳。

微晶纤维素填充半硬质 PUR 泡沫塑料 绵阳职业技术学院等^[38]利用模塑成型方法,在 PUR 泡沫塑料中加入了易于生物降解的微晶纤维素,制备了不同填充量的外观和力学性能较好的半硬质 PUR 泡沫塑料(SRPUF)。微晶纤维素的最大填充量为 40 份(质量分数为 11.7%),微晶纤维素的加入使 SRPUF 的拉伸强度和拉伸伸长率升高,且当含量分别为 30,10 份时达到最大值。微晶纤维素最大填充量下试样降解 120 d 后质量损失率可达 5.84%。

磺酸甜菜碱内盐 PUR 海军工程大学^[39]合成了对甲酚封闭的 PUR 预聚物,然后与不同用量的 1,3-丙磺酸内酯发生反应,获得不同离子化程度的封闭型磺酸甜菜碱内盐 PUR,并利用自制含季铵盐基、氨基的固化剂固化,得到磺酸甜菜碱内盐 PUR 离聚体。随着 1,3-丙磺酸内酯用量的增加, PUR 的拉伸强度和吸水率增加,而断裂伸长率以及与水的接触角下降。

EG/APP 协效阻燃 PUI 泡沫塑料 河北联合大学^[40]通过添加可膨胀石墨(EG)和 APP 单组分阻燃剂及其复配阻燃剂,制备了 PUR-酰亚胺(PUI)泡沫塑料阻燃体系。在相同阻燃剂添加量下,复配阻燃体系的 LOI 高于单一阻燃剂阻燃体系, PUI/EG/APP 体系的 LOI 由 18.6% 提高至 30.9%。

TMM/APP 阻燃 PUI 泡沫 华北理工大学^[41]合成了三羟甲基三聚氰胺(TMM),并将其与 APP 作为复配阻燃剂,采用聚酰亚胺预聚法制备了阻燃 PUI 泡沫塑料。随着 TMM/APP 用量的增加,泡沫的 LOI 增大,烟密度降低,当 TMM 与 APP 配比为 1:3 时 LOI 最高可达 31.2%。

3 PF 及其塑料

酶解木质素改性 PF 泡沫塑料 兰州交通大学^[42]采用碱性水溶液萃取法,从酶解玉米秸秆残渣中提取到酶解木质素,然后用酶解木质素替代部分苯酚,成功研制得到酶解木质素改性 PF 树脂及其泡沫塑料。相对于普通 PF 泡沫,酶解木质素改性 PF 泡沫表面平整光滑、泡孔均匀,具有更好的力学性能和较低的掉渣率,克服了普通 PF 泡沫质脆易碎、容易掉渣的缺点,而其吸水性和保水性没有受到显著影响。

EP 增强改性开孔 PF 泡沫 四川大学^[43]利用开环的环氧基团与羟基、亚甲基羟基发生醚化反应改性甲阶 PF,以阴离子和非离子表面活性剂复配型乳化剂和混酸固化剂,采用物理发泡法制备了高强度开孔 PF 泡沫。当 EP 质量分数达到 10%,阴离子乳化剂十二烷基磺酸钠质量分数为 65% 时,泡沫的开孔率、吸水率及热导率均达到最大值。EP 改性的开孔 PF 泡沫具有良好的分离过滤效果,且其中相互连通的微孔结构也显著增强了泡沫的力学性能。

PUR 预聚物增韧 PF 泡沫塑料 中国林业科学研究院^[44]以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇 2000(PPG2000)及乙二醇为原料合成了 PUR 预聚物(PUP),以 PUP 为增韧剂制得 PF 泡沫塑料。PUP 质量分数 8%, MDI 与 PPG2000 物质的量之比为 3:1 时, PF 泡沫的性能最佳。

PF 泡沫/发泡聚苯乙烯颗粒复合材料 北方华锦化学工业有限公司^[45]介绍了一种具有良好保温和防火性能、较高强度的 PF 树脂泡沫保温复合材料的研究与应用。该保温材料由 PF 泡沫和轻质可发性聚苯乙烯发泡颗粒组成,易燃

的可发性聚苯乙烯发泡颗粒分散在难燃的PF泡沫基体中。当PF泡沫与发泡聚苯乙烯颗粒的质量比为4:1时可以达到增韧、阻燃效果。

碳粉填充腰果壳油改性PF基摩擦材料 南京农业大学等^[46]为研究碳粉粒度对腰果壳油改性PF树脂基摩擦材料性能的影响,采用热压成型工艺制备出4种不同碳粉粒度(48,25,18,9 μm)的PF基摩擦材料。研究发现,当碳粉粒度为9 μm 时,摩擦材料密度为1.725 g/cm^3 ,洛氏硬度值为92,压缩强度为109.8 MPa,冲击强度为3.72 kJ/m^2 ,350℃下的磨损率为 $1.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,200℃下的线膨胀系数为 $1.55 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。

PF/热致性液晶/GO复合材料 桂林理工大学^[47]将酰氯化后的GO与热致性液晶聚合物(TLCP)经溶液混合法制备TLCP/GO混杂材料;通过辊炼、挤出、模压成型工艺制备PF/TLCP/GO复合材料。混杂材料添加量为0.5%时复合材料的弯曲强度及弯曲弹性模量分别提高了26%及11%,初始储能模量提高了31.5%,摩擦系数为0.28~0.39,250℃时,复合材料的磨损率为 $0.39 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比纯PF复合材料降低48.7%。

新型深交联结构碳纤维机织物PF树脂基摩擦材料 江南大学^[48]采用溶液浸渍、真空辅助相结合的成型工艺,制备出新型深交联结构碳纤维机织物PF树脂基摩擦材料。该新型深交联结构碳纤维机织物PF树脂基摩擦材料弯曲应力达到729 MPa,剪切强度为262 MPa,界面结合良好,具有优异的抗弯强度、剪切强度和结构整体性。

功能化离子液体改性PF 沈阳工业大学等^[49]用4种自制的功能化离子液体氯代1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐([HeMIM]Cl)、氯代1-羧乙基-3-甲基咪唑盐([CeMIM]Cl)、溴代1-乙胺基-3-甲基咪唑盐([AeMIM]Br)、溴代1-丁基-3-甲基咪唑盐([BMIM]Br)改性PF,发现离子液体的活性功能基团可以与PF发生化学反应,从而更好地增强增韧PF,降低游离醛含量。其中,[AeMIM]Br改性的PF性能最好。

聚乙烯醇缩丁醛增韧GF织物增强PF复合材料 中航复合材料有限责任公司^[50]选择了3种不同分子量的聚乙烯醇缩丁醛作为增韧剂对PF进行增韧改性。研究发现高分子量增韧剂对材料滚筒剥离强度的改善效果最明显,5%的添加量即能达到11%的低分子增韧剂的增韧效果。经低、中、高3种分子量的增韧剂增韧的复合材料的ILSS均得到了明显改善,分别提高了29%,81%和71%。

油井堵水用高强度PF预聚体封堵剂 西安理工大学等^[51]采用两步碱催化方法合成了一种高强度PF预聚体封堵剂。当甲醛与苯酚物质的量之比为3:1、体系pH值为9~10、反应温度为90℃、反应时间为30 min时,得到水溶

性好、黏度较低的PF预聚体,且该预聚体固化物的强度高;当PF预聚体的质量分数为50%时,填砂管模拟实验测得的突破压力梯度为40.65 MPa/m,具有很强的封堵能力。

加成固化型烯丙基线型PF 西安理工大学等^[52]采用烯丙基氯与线型PF反应,制得烯丙基醚化PF(AEN),并于高温下使AEN通过Claisen重排转变为烯丙基线型PF(AN),使PF固化由缩聚型转变为加成型。通过调节烯丙基氯用量,可以得到不同烯丙基化程度的PF,树脂烯丙基醚化程度越高,固化时间越短;在245℃下树脂由醚化的AEN重排为对位的AN,在330~350℃范围内发生烯丙基加成固化反应;加成固化型的PF内缺陷少,耐热性高于缩聚型树脂。

钠催化热固性PF 长安大学^[53]采用苯酚和37%甲醛水溶液为原料并以30%氢氧化钠溶液为催化剂制备了高羟甲基含量、低残留甲醛和工艺稳定的热固性PF。当F/P=1.5,催化剂质量分数为5%,反应时间2.5 h,反应温度85℃时,制备的树脂性能最佳,其羟甲基含量最高,树脂活性最大,主要为高邻位结构。

4 UP及其塑料

中空夹芯织物预浸料 中材科技股份有限公司^[54]采用UP与中空夹芯织物进行复合制备中空夹芯织物预浸料。高度为3 mm的中空夹芯织物预浸料的树脂含量为50%时站立性最好,预浸料固化后中空复合材料的拉伸强度达40.04 MPa,压缩强度达6.63 MPa,介电常数为1.9,损耗角正切值为0.006。

反应型含磷阻燃剂阻燃UP 武汉理工大学等^[55]以羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯(HEMAP)作为UP的反应型含磷阻燃剂,研究其对UP阻燃性能的影响。当加入5份HEMAP后,UP的LOI为32.5%, T_g 从120.9℃提高到122℃。当HEMAP含量从0增加到20份时,氮气下10%失重温度和最大分解温度明显降低,800℃残炭率从3.8%提高到31.4%;空气下500℃下初级残炭率从20.6%提高到46.3%。

苧麻纤维/GF混杂增强UP复合材料 中航复合材料有限责任公司等^[56]采用真空辅助成型技术制备UP为基体的苧麻/GF混杂增强复合材料。在相同的混杂比下,GF为壳层、苧麻纤维为芯层的层间夹芯混杂铺层的力学性能优于GF为芯层、苧麻纤维为壳层的铺层,而层间交替混杂铺层的力学性能介于两者之间;在相同的铺层方式下,苧麻纤维相对含量与复合材料力学性能存在负相关关系。

高效无卤阻燃UP复合材料 武汉理工大学^[57]采用无卤阻燃剂APP和甲基磷酸二甲酯(DMMP)复配对UP进行阻燃改性,改变APP和DMMP的质量分数,制备了不同比例的APP/DMMP阻燃UP/GF复合材料,当APP和

DMMP 质量分数分别为 20% 及 16% 时,复合材料的 LOI 为 32%。而复合材料的弯曲强度和冲击韧性均有小幅降低。

接枝烯丙基 CNTs 改性 UP 重庆水利电力职业技术学院等^[58]将烯丙基接枝到 CNTs 上,研究了接枝烯丙基后的 CNTs 和未改性的 CNTs 对 UP 力学性能的影响。结果表明,经接枝烯丙基后的 CNTs 改性的 UP 具有更好的力学性能。

UP/改性 GO 复合材料 桂林理工大学等^[59]制备了硅烷偶联剂 KH550, KH570 改性 GO(GOs),并制得 UP/改性 GOs 复合材料(UP/KH550-GOs, UP/KH570-GOs)。UP/KH550-GOs 与 UP/GOs 的耐磨性相当,150℃时 UP/KH570-GOs 的磨损质量分别比纯 UP, UP/GOs 降低了 21.1%, 17.0%, 200℃时则分别降低了 23.4%, 15.4%。

覆银石墨烯改性 UP 东北林业大学^[60]由鳞片状天然石墨通过改性 Hummers 法制备了氧化石墨,随后在硼氢化钠和硝酸银存在下制得覆银石墨烯(Ag-G)。将 Ag-G 作为导电纳米填料添加到 UP 中制备了复合材料。随着 Ag-G 的用量增加,复合材料的导电性和拉伸性能呈增长趋势,Ag-G 质量分数为 25% 时,材料导电性能最好,体积电阻率达 0.437 S/cm,拉伸性能提高了 26%。

主链含硅 UP 南京工业大学^[61]采用二元有机硅醇通过熔融酯化缩合反应制备了主链含硅 UP 预聚物(UPR-Si)。UPR-Si 的起始热分解温度和最大热失重温度均高于 UPR,并且固化树脂热分解残留物含量明显增加,表明有机硅的引入提高了树脂的热稳定性。氮气气氛中二氧化硅无法形成且炭化组分不能完全分解,因而残留率较高。

5 BMI 及其塑料

BMI5429 化学流变特性研究 成都飞机工业(集团)公司等^[62]利用差示扫描量热法在室温至 350℃范围内对双马来酰亚胺(BMI)5429 树脂进行了分析,在 80, 85, 90, 95℃下对树脂的恒温黏度特性进行了研究,建立了基于双阿累尼乌斯黏度方程的化学流变模型,借助该模型预测了树脂在 85~95℃下的低黏度工艺窗口,为 BMI5429 及其复合材料成型工艺应用提供了理论依据和基础数据。

BMI/邻苯二甲腈功能化氧化石墨体系 四川大学^[63]以邻苯二甲腈功能化的氧化石墨(CMG)与 BMI 为原料通过熔融共混的方法制备 BMI/CMG 体系。发现 BMI 中加入 CMG 后, BMI/CMG 体系的表现活化能明显提高,反应更接近于一级反应。

三烯丙基三嗪改性 BMI 树脂体系 中北大学^[64]用三烯丙基三嗪改性 BMI,制备出 4 种三烯丙基三嗪不同添加量的树脂体系。三烯丙基三嗪化合物显著提高了 BMI 的韧性和反应性。建立了黏度化学流变模型,用于预测树脂体系任意时间、任意温度下的黏度数据。

BMI/DBA/MWCNTs 纳米复合材料 河北科技大学^[65]以不同型号的 MWCNTs 为改性材料,制备了 BMI/二烯丙基双酚 A(DBA)/MWCNTs 纳米复合材料。牌号为 HGCR-300 和 HGCR-350 的 MWCNTs 与基体树脂的界面结合性较好, WMCNTs 的加入可显著提高 BMI/DBA 基体树脂的力学性能。

BOZ 改性 RTM BMI 航天材料与工艺研究所等^[66]采用 BOZ 对 RTM BMI 改性,研究了 BOZ 含量对改性树脂性能的影响。结果表明,加入质量分数 7% BOZ 的改性树脂体系综合性能最优,相比于未改性树脂,固化收缩率减小约 16%,冲击强度提高约 47%,并保持了较好的耐热性能。

BMI/T700 CF 复合材料 沈阳航空航天大学等^[67]对 BMI(HT280)/CF(T700)复合材料进行了空气热循环实验(-60~180℃)。结果表明,随空气热循环次数的增加,质量损失率先迅速升高然后趋于平缓。随低速冲击能量的增大,空气热循环前后试样的平均损伤区域面积呈增加趋势,其破坏模式会发生明显变化。在相同低速冲击能量下,经历空气热循环试样的平均损伤区域面积和吸收能均大于原始态试样。

6 CE 及其塑料

CE/EP 泡沫塑料 西南科技大学等^[68]采用两步法,以双酚 A 型 CE 和双酚 A 型 EP 为主要原料制备了一种新型的 CE/EP 泡沫塑料。CE/EP 泡沫塑料为闭孔结构,泡孔均匀且基本上呈规则的球形,其比压缩强度为 10.22 MPa·cm³/g; T_g 为 223℃,失重 5% 的分解温度为 309℃。

低介电常数 CE/POSS-MPS 复合材料 西北工业大学^[69]由蠕虫型结构的氨基功能化的介孔二氧化硅(AP-MPS)和八环氧基倍半硅氧烷(G-POSS)制备出一种新型杂化的纳米颗粒(POSS-MPS),作为填料加入到 CE 中制备了 CE/POSS-MPS 复合材料。在高填料用量下, CE/POSS-MPS 复合材料的介电常数和介电损耗相比于 CE/MPS 得到有效降低, T_g 提高,当 POSS-MPS 用量为 4 份时,复合材料的介电常数和介电损耗分别为 2.78 和 0.0079, T_g 达到 251℃。

PMMA 改性 BADCy 陕西科技大学等^[70]通过异步合成法,将预聚的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)用于改性双酚 A 型 CE(BADCy),制备了改性 BADCy。与纯 BADCy 相比,当 PMMA 的质量分数为 20% 时,改性 BADCy 弯曲强度和冲击强度分别提高 58.5% 和 88%,当 PMMA 质量分数为 20% 时,改性 BADCy 的热失重温度、质量保持率基本不变,固化热降低,反应可控性增强。

改性 CE/石英纤维复合材料 武汉理工大学等^[71]制备了改性 CE/石英纤维复合材料。改性 CE 和纤维的界面结合良好,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度分别

达到 447 MPa, 461 MPa 和 259 MPa 以上; 在 0.5 ~ 18 GHz 范围内, 介电常数为 3.1 ~ 3.3。

单官能团氰酸酯改性 CE 航天特种材料及工艺技术研究所^[72]采用单官能团氰酸酯改性 CE, 发现单官能团单体在固化反应初期参与反应比例较小, 反应后期才逐步参与反应进入分子网络并促进反应程度的提高, 改性树脂体系介电常数为 2.8 ~ 2.9 (7~18 GHz), 介电损耗也有一定下降。

适于 RTM 的 CE 南京航空航天大学等^[73]研究了用于 RTM 工艺的改性 CE 的流变、固化反应特性、耐热性和介电性能。结果表明, 改性 CE 在 90~170℃ 温度范围内黏度 < 500 mPa·s, 90℃ 时黏度为 280 mPa·s, 适用期 > 10 h; 固化反应活化能为 39.5 kJ/mol, 反应级数为 0.89; 树脂固化后 T_g 为 294℃, 热分解温度为 420℃; 9.375 GHz 的介电常数为 2.85, 损耗角正切 < 5×10^{-3} 。

二烯丙基双酚 A 共聚 BMI 改性 CE 中国科学院化学研究所等^[74]采用二烯丙基双酚 A 和二苯甲烷型 BMI 与双酚 A 型 CE 共聚, 以改善 CE 的工艺和耐热性能。结果表明, 改性后的 CE 固化反应温度降低了约 60℃, 其固化物显示了良好的耐热性能。在 7 ~ 15 GHz 宽频范围内, 改性树脂的介电常数 < 3, 介电损耗 0.008 ~ 0.01, 显示了良好的介电性能。

钎掺杂二氧化钛改性 CE 基复合材料 渭南师范学院等^[75]通过原位掺杂、多步接枝的方法制得系列掺杂 TiO_2 粒子 (M 系列粒子), 并制备了系列 CE 基复合材料。当 M-2 粒子的质量分数为 3% 时, 复合材料的冲击强度增长 74.1%; 弯曲强度增长为 83.8%, 达到了同步增强增韧的目的。M 系列粒子还可使复合材料的储能模量增长 60%, 耐热性能较纯 CE 提高 20.3%。

7 BOZ 及其塑料

BOZ/BADCy 共聚体 重庆工商大学等^[76]制备了双酚 A 型 BOZ/BADCy 共聚体。共聚体在低温没有出现明显的失重速率峰, 5% 和 10% 的失重温度以及 800℃ 的残炭率都高于 BOZ, 且 BADCy 比例越高, 热稳定性越好。共聚体的弯曲性能略有下降, 但冲击性能显著提高。共聚体在不同的电场频率下均保持了较低的介电常数和介电损耗。

BOZ/SW280 玻璃布热熔法复合材料 航天材料及工艺研究所^[77]采用热熔法制备 BOZ/SW280 玻璃布复合材料。该复合材料 T_g 为 200℃, 其 200℃ 高温下的压缩强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和 ILSS 保持率分别为 90.6%, 59.4%, 83.2% 和 62.7%。复合材料阻燃性能优异, 无焰和有焰模式下最大烟密度均为 0, LOI 大于 58%, 燃烧等级为 V-1 级。

BMI 改性 BOZ 中北大学^[78]用具有优良热性能的 BMI 改性 BOZ, 制备了 BOZ/BMI 树脂。BMI 质量分数为

20% 的 BOZ/BMI 树脂在 800℃ 时的残炭率为 44.56%, 远高于 BOZ 树脂的 35.12%。

新型低黏度阻燃性 BOZ/含磷 EP 共混树脂 四川大学^[79]采用含醛基 BOZ 和二苯甲烷二胺型 BOZ 的混合物 (MA) 为基础树脂, 加入含磷 EP 进行改性, 制备了一种适用于 RTM 工艺、综合性能优良的新型阻燃树脂 (MAE)。共混树脂黏度满足 RTM 工艺要求, 随着含磷 EP 用量增加, 体系黏度增长变慢, 延长了工艺适用期。加入含磷环氧后, 共混体系的力学性能大幅增加, 阻燃性仍保持 UL 94 V-0 级别。

BOZ 树脂基复合材料 沈阳航空航天大学等^[80]采用氧等离子体对 CF 表面进行活化, 后用偶联剂接枝的方法对 CF 表面进行处理, 然后制备了 BOZ/CF 复合材料。研究表明, 对 CF 进行氧等离子体处理后再进行偶联剂接枝, 其表面的含氧官能团增加, 浸润性得到改善, 提高了复合材料界面粘接性能。

腰果酚-二胺型 BOZ/4,4'-二氨基二苯甲烷体系 四川大学^[81]以 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 为固化剂, 制备了腰果酚-二胺型 BOZ 与 4,4'-二氨基二苯甲烷共混体系 (MY-MDA)。MY-MDA 体系的固化过程中存在 2 种不同的反应, 即 MDA 与 MY 的共聚反应和 MY 自身热开环固化反应。随着 MDA 含量的增大, 这 2 个反应的表现活化能和固化热焓呈现相反的变化趋势。

双酰亚胺型 BOZ 合肥工业大学^[82]以对氨基苯酚、苯胺和甲醛为原料, 合成含伯胺基的 AB 型 BOZ 中间体 (AB-PAP), AB-PAP 与均苯四甲酸酐进一步反应得到含双酰亚胺结构的 BOZ。引入酰亚胺结构后, BOZ 的开环聚合温度 (243℃) 下降 8℃, 起始分解温度 (340℃) 提高 6℃, 热失重 10% 时的温度 (415℃) 提高 15℃, 最大分解温度 (556℃) 提高 153℃, 残炭率 (61%) 下降 4%。

GF 增强 BOZ 复合材料 厦门大学等^[83]应用 APP 对 BOZ 及 BOZ/GF 复合材料进行了阻燃改性。随 APP 含量的提高, 树脂体系的 LOI 逐渐提高, APP 质量分数为 3% 时可使 BOZ 的 LOI 从基体的 31.5% 提高到 34.5%, 并达到 UL 94 V-0 级。APP 的加入使 BOZ/GF 复合材料的阻燃性能进一步提高, APP-BOZ/10%GF 复合材料的 LOI 从 BOZ/GF 的 51.0% 提高到 57.7%。

BOZ/BADCy 体系 重庆工商大学等^[84]通过合成带有烷基长链的腰果酚型 BOZ (C-BOZ), 在 C-BOZ/BADCy 体系中实现了相分离。研究发现, 120℃ 固化 12 h 后 C-BOZ/BADCy 体系出现了海岛状相分离, 海岛相对应于 BOZ 富集相。在共混体系中加入催化剂乙酰丙酮铜可降低 BADCy 聚合的反应活化能, 但对 BOZ 的聚合无明显影响。相比于均相体系, 发生相分离后, 共聚体的冲击强度提高, 其中未催

化相分离体系的冲击性能最好。

8 其它

可发性改性三聚氰胺-甲醛树脂 中南林业科技大学^[85]将甲醛溶液和多聚甲醛按质量比1:1与一定量的三聚氰胺、改性剂在一定的反应条件下制得可发性改性三聚氰胺一甲醛(MF)树脂,并在80℃下对其进行发泡制备泡沫塑料。确定了制备可发性改性MF树脂的适宜优化工艺及配方。在优化工艺及配方下制备的改性MF树脂发泡性能优良,发泡后泡沫塑料的表现密度为32.76 kg/m³。

1,4-丁二醇改性硬质三聚氰胺泡沫 江南大学^[86]在三聚氰胺树脂的合成过程中加入1,4-丁二醇单体作为改性剂,使其参与三聚氰胺泡沫的固化交联过程。当1,4-丁二醇质量分数为10%时,三聚氰胺泡沫的综合性能最好,其压缩强度为0.947 MPa,压缩弹性模量为15.013 MPa,泡沫粉化率为2.90%,最大分解速率温度为376.8℃,LOI为36.7%。

光固化CF增强树脂基复合材料 海军航空工程学院^[87]将双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯和甲基丙烯酸丁酯混合构成互穿聚合物网络,并以此作为光固化复合材料树脂基体。研究发现,当双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯和甲基丙烯酸丁酯以质量比85/15混合时,复合材料具有最好的拉伸性能,甲基丙烯酸丁酯的引入可以提高复合材料的耐湿热性能。

邻苯二甲腈共混树脂 四川大学^[88]合成了含苯并咪唑结构的邻苯二甲腈化合物(p-BIPN)以及不含苯并咪唑的邻苯二甲腈化合物(ODPAPN),将P-BIPN和ODPAPN分别以物质的量之比3:7和5:5共混,制备了相应的邻苯二甲腈共混树脂。两种经375℃高温固化的固化产物均具有较高的热及热氧稳定性,苯并咪唑较好的热性能使得P-BIPN和ODPAPN物质的量之比为5:5的共混树脂的热性能略高于3:7的共混树脂。

新型含硅聚三嗪树脂及其复合材料 华东理工大学^[89]通过格式试剂法合成了低分子量的含硅芳炔(LPSA),并以LPSA和二叠氮(A2)为原料制备出加工性能较好的新型含硅聚三嗪树脂(Si-PTA树脂),采用模压方法制备了Si-PTA树脂/单向T700 CF复合材料。该复合材料常温下弯曲强度为1622 MPa,弯曲弹性模量为132 GPa,ILSS为58.2 MPa,200℃下弯曲强度保留率为70.8%。

无溶剂耐高温环氧-酰亚胺基体树脂 东华大学^[90]采用多官能EP、活性聚酰亚胺、EP活性稀释剂、固化剂和促进剂,制备了无溶剂耐高温环氧-酰亚胺基体树脂(ECPIM)。ECPIM具有良好的固化反应活性,240℃时的拉伸剪切强度高达24.2 MPa;频率为20 Hz~1 MHz时,ECPIM的电容值均较稳定,且介电损耗较低,介电性能优异;ECPIM具有

较低的表面能(65.8 mJ/m²)和吸水率(1.12%)。

大功率LED封装用有机硅树脂 北京石油化工学院等^[91]选用端乙烯基苯基硅油为基础树脂,含氢苯基硅油为固化剂,铂络合物为催化剂制备了发光二极管(LED)封装用有机硅树脂。硅氢基与乙烯基比例为1.6时,固化温度最低,即反应条件最为温和;确定固化工艺为真空脱泡后前段固化温度为80℃/1 h,而后段为95℃/2 h。

参考文献

- [1] 洪晓东,等.工程塑料应用,2015,43(9):35-39.
Hong Xiaodong, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):35-39.
- [2] 高岩立,等.化工新型材料,2015,43(10):226-228.
Gao Yanli, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(10):226-228.
- [3] 汪鹏程,等.化工新型材料,2015,43(7):66-68.
Wang Pengcheng, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(7):66-68.
- [4] 邹立勇,等.塑料工业,2015,43(4):114-118.
Zou Liyong, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(4):114-118.
- [5] 韩明轩,等.塑料,2015,44(5):65-69.
Han Mingxuan, et al. Plastics, 2015, 44(5):65-69.
- [6] 吴传芬,等.热固性树脂,2015,30(1):17-20.
Wu Chuanfen, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(1):17-20.
- [7] 靳柯,等.高分子材料科学与工程,2015,31(7):17-21.
Jin Ke, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(7):17-21.
- [8] 吕晓雷,等.化工新型材料,2015,43(11):79-81.
Lv Xiaolei, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(11):79-81.
- [9] 李晓辉,等.热固性树脂,2015,30(6):1-5.
Li Xiaohui, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(6):1-5.
- [10] 赵玉飞,等.复合材料学报,2015,32(6):1611-1617.
Zhao Yufei, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6):1611-1617.
- [11] 杨鹏,等.塑料工业,2015,43(12):23-27.
Yang Peng, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(12):23-27.
- [12] 郭秀生,等.中国塑料,2015,29(1):23-28.
Guo Xiusheng, et al. China Plastics, 2015, 29(1):23-28.
- [13] 刘括,等.热固性树脂,2015,30(6):28-32.
Liu Kuo, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(6):28-32.
- [14] 吕树芳,等.高分子材料科学与工程,2015,31(7):174-177,183.
Lü Shufang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(7):174-177,183.
- [15] 张竞,等.高分子材料科学与工程,2015,31(11):156-160.
Zhang Jing, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(11):156-160.
- [16] 吴俊青,等.工程塑料应用,2015,43(3):25-29.
Wu Junqing, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):25-29.
- [17] 周还潮,等.工程塑料应用,2015,43(10):7-12.

- Zhou Huanchao, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):7-12.
- [18] 张雅,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3):88-93.
Zhang Ya, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3):88-93.
- [19] 黄强,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(8):182-184, 190.
Huang Qiang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(8):182-184, 190.
- [20] 管东波,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12):120-125.
Guan Dongbo, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(12):120-125.
- [21] 王登武,等. 中国塑料, 2015, 29(6):53-58.
Wang Dengwu, et al. China Plastics, 2015, 29(6):53-58.
- [22] 苏桂仙,等. 热固性树脂, 2015, 30(1):29-32.
Su Guixian, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(1):29-32.
- [23] 艾娇艳,等. 塑料科技, 2015, 43(10):44-48.
Ai Jiaoyan, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(10):44-48.
- [24] 王伟,等. 工程塑料应用, 2015, 43(10):107-112.
Wang Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):107-112.
- [25] 叶志鹏,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(11):91-96.
Ye Zhipeng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(11):91-96.
- [26] 何明,等. 化工新型材料, 2015, 43(4):185-187.
Du Feng, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(4):185-187.
- [27] 陈文静,等. 热固性树脂, 2015, 30(1):1-4.
Chen Wenjing, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(1):1-4.
- [28] 冯卫伟,等. 热固性树脂, 2015, 30(5):14-19.
Feng Weiwei, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(5):14-19.
- [29] 王新轲,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6):27-33.
Wang Xinke, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6):27-33.
- [30] 任强,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(9):76-81.
Ren Qiang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(9):76-81.
- [31] 张汪强,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(9):141-146.
Zhang Wangqiang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(9):141-146.
- [32] 贾积恒,等. 聚氨酯工业, 2015, 30(5):22-25.
Jia Jiheng, et al. Polyurethane Industry, 2015, 30(5):22-25.
- [33] 李马刚,等. 聚氨酯工业, 2015, 30(6):12-15.
Li Magang, et al. Polyurethane Industry, 2015, 30(6):12-15.
- [34] 刘源,等. 塑料工业, 2015, 43(2):89-93.
Liu Yuan, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(2):89-93.
- [35] 黄长江,等. 塑料工业, 2015, 43(6):106-110.
Huang Changjiang, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(6):106-110.
- [36] 葛铁军,等. 塑料科技, 2015, 43(6):45-49.
Ge Tiejun, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(6):45-49.
- [37] 温中印,等. 塑料, 2015, 44(6):66-68.
Wen Zhongyin, et al. Plastics, 2015, 44(6):66-68.
- [38] 赵婷婷,等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4):45-48.
Zhao Tingting, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(4):45-48.
- [39] 刘明光,等. 聚氨酯工业, 2015, 30(5):18-21.
Liu Mingguang, et al. Polyurethane Industry, 2015, 30(5):18-21.
- [40] 白静兰,等. 工程塑料应用, 2015, 43(3):30-34.
Bai Jinglan, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):30-34.
- [41] 张琪,等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):98-102.
Zhang Qi, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):98-102.
- [42] 赵丽斌,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3):138-141.
Zhao Libin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3):138-141.
- [43] 徐前,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6):126-132.
Xu Qian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6):126-132.
- [44] 刘娟,等. 热固性树脂, 2015, 30(5):45-50.
Liu Juan, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(5):45-50.
- [45] 孙洪伟,等. 塑料科技, 2015, 43(11):40-44.
Sun Hongwei, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(11):40-44.
- [46] 葛波,等. 工程塑料应用, 2015, 43(5):7-12.
Ge Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):7-12.
- [47] 苏乐,等. 化工新型材料, 2015, 43(2):108-110.
Su Le, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(2):108-110.
- [48] 张建民,等. 化工新型材料, 2015, 43(11):52-55.
Yu Chuanbai, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(11):52-55.
- [49] 郭立颖,等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):103-106.
Guo Liying, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):103-106.
- [50] 李亚锋,等. 玻璃钢/复合材料, 2015(11):71-74.
Li Yafeng, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(11):71-74.
- [51] 陈世军,等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4):30-33.
Chen Shijun, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(4):30-33.
- [52] 刘乃亮,等. 中国塑料, 2015, 29(1):75-79.
Liu Nailiang, et al. China Plastics, 2015, 29(1):75-79.
- [53] 王健,等. 热固性树脂, 2015, 30(2):13-16.
Wang Jian, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(2):13-16.
- [54] 匡宁,等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):39-42.
Kuang Ning, et al. Engineering Plastics Application, 2015,

- 43(8):39-42.
- [55] 程刘峰,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(3):11-14.
Cheng Liufeng, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(3):11-14.
- [56] 陈旭,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(11):47-52.
Chen Xu, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(11):47-52.
- [57] 刘庆军,等. 纤维复合材料,2015,32(3):3-6.
Liu Qingjun, et al. Fiber Composites, 2015,32(3):3-6.
- [58] 吕程. 塑料,2015,44(5):62-64.
Lyu Cheng. Plastics, 2015,44(5):62-64.
- [59] 刘华山,等. 热固性树脂,2015,30(2):35-41.
Liu Huashan, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(2):35-41.
- [60] 齐佳钰,等. 热固性树脂,2015,30(3):17-20.
Qi Jiayu, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(3):17-20.
- [61] 郭清明,等. 热固性树脂,2015,30(5):7-13.
Guo Qingming, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(5):7-13.
- [62] 文友谊,等. 工程塑料应用,2015,43(5):101-104.
Wen Youyi, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):101-104.
- [63] 刘燕翠,等. 合成树脂及塑料,2015,32(3):10-14.
Liu Yancui, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(3):10-14.
- [64] 关瑜,等. 化工新型材料,2015,43(4):209-211, 215.
Du Feng, et al. New Chemical Materials, 2015,43(4):209-211, 215.
- [65] 李爽,等. 塑料科技,2015,43(9):34-37.
Li Shuang, et al. Plastics Science and Technology, 2015,43(9):34-37.
- [66] 孙晓奇,等. 热固性树脂,2015,30(3):25-29.
Sun Xiaoqi, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(3):25-29.
- [67] 高禹,等. 复合材料学报,2015,32(6):1 673-1 680.
Gao Yu, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6):1 673-1 680.
- [68] 范纯纯,等. 工程塑料应用,2015,43(2):1-6.
Fan Chunchun, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):1-6.
- [69] 焦剑,等. 工程塑料应用,2015,43(10):1-6.
Jiao Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2015,43(10):1-6.
- [70] 黄凤萍,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(5):27-32.
Huang Fengping, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(5):27-32.
- [71] 孙煜,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(6):18-22.
Sun Yu, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(6):18-22.
- [72] 唐培毅,等. 宇航材料工艺,2015,45(4):72-78.
Tang Peiyi, et al. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(4):72-78.
- [73] 欧秋仁,等. 宇航材料工艺,2015,45(4):79-82.
Ou Qiuren, et al. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(4):79-82.
- [74] 郭颖,等. 宇航材料工艺,2015,45(6):45-48.
Guo Ying, et al. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(6):45-48.
- [75] 祝保林. 热固性树脂,2015,30(1):5-12.
Zhu Baolin. Thermosetting Resin, 2015,30(1):5-12.
- [76] 李晓丹,等. 高分子材料科学与工程,2015,31(8):96-101.
Li Xiaodan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015,31(8):96-101.
- [77] 史汉桥,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(2):51-55.
Shi Hanqiao, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(2):51-55.
- [78] 关瑜,等. 合成树脂及塑料,2015,32(1):21-23.
Guan Yu, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(1):21-23.
- [79] 缪宇,等. 化工新型材料,2015,43(7):48-50, 53.
Miao Yu, et al. New Chemical Materials, 2015,43(7):48-50, 53.
- [80] 赵明月,等. 纤维复合材料,2015,32(1):3-8.
Zhao Mingyue, et al. Fiber Composites, 2015,32(1):3-8.
- [81] 余银华,等. 热固性树脂,2015,30(4):1-4.
Yu Yinhua, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(4):1-4.
- [82] 虞伏,等. 热固性树脂,2015,30(4):9-13.
Yu Fu, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(4):9-13.
- [83] 胡晓兰,等. 复合材料学报,2015,32(6):1 714-1 720.
Hu Xiaolan, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6):1 714-1 720.
- [84] 李晓丹,等. 热固性树脂,2015,30(5):29-33.
Li Xiaodan, et al. Thermosetting Resin, 2015,30(5):29-33.
- [85] 杨帆,等. 工程塑料应用,2015,43(5):13-17.
Yang Fan, et al. Engineering Plastics Application, 2015,43(5):13-17.
- [86] 李华强,等. 工程塑料应用,2015,43(8):6-11.
Li Huaqiang, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):6-11.
- [87] 赵培仲,等. 工程塑料应用,2015,43(9):26-30.
Zhao Peizhong, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):26-30.
- [88] 孙瑞,等. 工程塑料应用,2015,43(11):1-5.
Sun Rui, et al. Engineering Plastics Application, 2015,43(11):1-5.
- [89] 郭冰,等. 玻璃钢 / 复合材料,2015(7):27-32.
Guo Bing, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(7):27-32.
- [90] 虞鑫海,等. 合成树脂及塑料,2015,32(6):12-16.
Yu Xinhai, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(6):12-16.
- [91] 闫冉,等. 中国塑料,2015,29(9):32-37.
Yan Ran, et al. China Plastics, 2015,29(9):32-37.