

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.025

2014 年我国热固性工程塑料进展

赵志鸿,吕召胜,谈桂春,栾维涛,张振

(《工程塑料应用》杂志社,济南 250031)

摘要:根据2014年国内公开发表的文献,综述了我国热固性树脂及其塑料的开发研究状况。2014年我国热固性工程塑料的研究开发集中在环氧树脂、聚氨酯和酚醛树脂等大品种树脂的增强增韧及功能化上。利用各种新型树脂或固化剂、无机纳米粒子或功能型助剂等对传统热固性工程塑料的改性取得了较多的成果。

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;双马来酞亚胺树脂;进展

中图分类号:TQ322.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)04-0124-010

Advance in the Engineering Thermosets of China in 2014

Zhao Zhihong, Lyu Zhaosheng, 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 thermosetting resin and plastics in 2014 were reviewed. Key points of research mainly focused on reinforcement, toughness and functionalization of main thermosetting resin such as epoxy resin, polyurethane, phenolic resin and so on. Many achievements were achieved in modification of main thermosetting resin with novel model resin or curing agent, inorganic nano-particles or functional additives.

Keywords: engineering thermoset; epoxy resin; polyurethane; phenolic resin; unsaturated polyester; bismaleimide resin; advance

2014年我国热固性树脂及其塑料的研究集中在环氧树脂(EP)、聚氨酯(PUR)、酚醛树脂(PF)和不饱和聚酯树脂(UP)的增强增韧及功能化上,另外在双马来酞亚胺树脂(BMI)、氰酸酯树脂(CE)、苯并恶嗪树脂(BOZ)及新型热固性树脂基体的开发及改性上也取得了一定进展。笔者按树脂类别综述2014年我国热固性工程塑料的进展。

1 EP及其塑料

酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料 西京学院^[1]将多壁碳纳米管(MWCNTs)进行酸化处理并填充到EP/玄武岩纤维(BF)复合材料中,制备了一种新型酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料。酸化MWCNTs能够有效地提高EP/BF复合材料的摩擦磨损性能。在EP/BF复合材料中填充质量分数为1.5%的酸化MWCNTs,能够使EP/BF复合材料的摩擦系数降低28.57%,磨损率降低51.37%。

DOPO型无卤阻燃EP体系 四川大学等^[2]采用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和DOPO型含磷EP(DOPO-EP)对双酚A型EP进行阻燃改性。结果表明,随磷含量增加,EP/DOPO与EP/DOPO-EP体系的玻璃化转变温度(T_g)均降低,但EP/DOPO-EP体系的降幅较小;DOPO与DOPO-EP均能有效地提高EP的阻燃性能,但DOPO-EP的阻燃效果更佳;EP/DOPO-EP体系的综合

力学性能高于EP/DOPO体系。

石墨烯改性EP/CF复合材料 中国海洋大学^[3]用浓硝酸和浓硫酸的混合液对自制的石墨烯进行酸化处理,再用硅烷偶联剂KH-570接枝酸化后的石墨烯,将石墨烯用于改性EP/碳纤维(CF)复合材料。加入接枝KH-570的石墨烯时复合材料的压缩强度比未加石墨烯时提高了4.6%,压缩弹性模量提高了6.4%。

导电炭黑填充GF增强EP复合材料 山东北方现代化学工业有限公司^[4]以导电炭黑填充玻璃纤维(GF)增强EP复合材料。结果表明,导电炭黑填充复合材料的防静电效果显著,导电炭黑适宜用量为1.1~1.2份,粒度为7~9 nm;填充时,将导电炭黑直接加入到环氧树脂体系中,然后用高速分散机搅拌10~15 min。

纳米MMT改性APP/MCA复合阻燃EP 辽宁工程技术大学等^[5]研究了纳米蒙脱土(MMT)用量对EP/聚磷酸铵(APP)/三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复合材料性能的影响。结果表明,当APP和MCA质量比为3:1,纳米MMT在复合阻燃剂中的质量分数为20%,且复合阻燃剂质量分数为20%时,EP/APP/MCA/纳米MMT复合材料的综

联系人:赵志鸿

收稿日期:2015-03-02

合性能最佳,极限氧指数(LOI)为29.6%,垂直燃烧等级达到UL94 V-0级,拉伸强度和冲击强度分别为45.9 MPa和8.6 kJ/m²。

超支化聚合物增韧改性 EP 西北工业大学^[6]通过有核一步法,合成了端羧基超支化聚酯(CHP),然后与环氧氯丙烷经环氧化反应制备了端环氧基超支化聚酯(EHP),并制备了EHP改性EP体系。结果表明,当EHP含量为15 g时,改性EP体系的性能最佳,其冲击强度和弯曲强度分别为50.4 kJ/m²,201.0 MPa,较改性前分别提高了213%,37%;热变形温度为147.5℃,热失重10%时的温度为360℃,较改性前分别下降了9%,7.7%。

EP/等离子体改性MWCNTs复合材料 南京航空航天大学^[7]以等离子体表面处理方式对MWCNTs进行表面改性,以原始的MWCNTs和经过等离子体改性处理后的MWCNTs作为填料,制备了EP/MWCNTs复合材料。原始MWCNTs质量分数达0.75%时,复合材料的拉伸强度、冲击强度分别较纯EP提高15.1%,4.8%。等离子体处理后的MWCNTs质量分数达1.00%时,复合材料的拉伸强度、冲击强度分别较纯EP提高77.0%,71.5%。

聚醚多元脂肪酸改性 EP 中国林业科学研究院林产化学工业研究所等^[8]利用环氧脂肪酸甲酯为原料经开环聚合、水解制得聚醚多元脂肪酸,将制得的聚醚多元脂肪酸部分替代基础固化剂甲基四氢苯酐固化EP。力学性能测试表明,制得EP的断裂伸长率和抗冲击性能随聚醚多元脂肪酸含量的增加而逐渐提高;热稳定性分析表明制得的EP具有较优良的热稳定性,其主失重阶段的热初始分解温度保持在375℃以上;动态热力学分析表明,制得EP的 T_g 随聚醚多元脂肪酸含量的增加而逐渐降低。

四缩水甘油醚蒽基结构 EP 长春工业大学等^[9]以邻苯二甲醚和丙醛为原料,先合成出2,3,6,7-四甲氧基-9,10-二乙基蒽,催化形成羟基,再以此合成出一种新型具有蒽环结构的四官能团EP——2,3,6,7-四缩水甘油醚-9,10-二乙基蒽(TGEDEA)。采用4,4'-二氨基二苯基砜(DDS)对所合成的EP进行固化。研究表明,TGEDEA/DDS固化物在空气中和氮气中热分解10%的温度分别为408℃和400℃,其具有良好的耐热性能。

SiO₂/剑麻纤维素微晶改性 EP 广西矿冶与环境科学实验中心等^[10]通过溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、乙醇为溶剂、盐酸为催化剂,在剑麻纤维素微晶(SFCM)表面包覆上了一层连续、致密的SiO₂,制得SiO₂包覆剑麻纤维素微晶(SiO₂-SFCM),与EP复合制备了EP/SiO₂-SFCM复合材料。SiO₂包覆层增强了SFCM与EP之间的界面相互作用,提高了复合材料的力学和热性能。当加

入的SiO₂-SFCM的质量分数为3%时,复合材料的冲击强度由未改性的16.4 kJ/m²提高到29.4 kJ/m²,热分解温度提高24℃。

半透明增韧阻燃 EP 西南石油大学等^[11]采用乙烯基封端硅氧烷和DOPO加成反应后的低聚物(DMS-DOPO)为阻燃剂,制备了半透明增韧阻燃型EP材料。DMS-DOPO质量分数为10%时,与EP相比,EP/DMS-DOPO的拉伸强度和断裂伸长率分别提高9.6%和35.6%。DMS-DOPO质量分数为10%和15%时,EP的LOI值由22.5%分别升高到27.5%和30.3%。DMS-DOPO质量分数为15%时,EP/DMS-DOPO具有最佳LOI值,600℃残留量比EP高23.3%,燃烧过程中可形成内部结构疏松多孔、外表面连续致密的膨胀炭层。

含磷阻燃剂DPO-HQ改性 EP 山东科技大学^[12]合成了一种含磷阻燃剂2-(二苯基磷酰基)-1,4-苯二酚(DPO-HQ),以DPO-HQ和二氨基二苯砜(DDS)为固化剂,双酚A EP为基料,制备了不同磷含量的阻燃EP。随着磷含量的增加,阻燃EP的初始降解温度略有降低,但燃烧后残炭率明显增加。阻燃剂的加入抑制了EP热分解时产生的可燃性气体和自由基,从而形成高温下比较稳定的炭层。当磷的质量分数为1.5%时,其LOI值可达到30.8%,垂直燃烧性能通过UL 94 V-0等级。

功能化离子液体改性 EP 沈阳工业大学等^[13]首先采用阳离子开环聚合法合成端羟基聚环氧氯丙烷(PECH),然后将其与N-乙基咪唑反应,制备咪唑型聚醚离子液体(PHIL),再将咪唑型聚醚离子液体与通用型EP进行共混,在苯胺固化剂作用下固化成型。随着PHIL含量的增加,改性后的EP冲击强度大幅度提高,当PHIL用量为EP的50%时,冲击强度高达14.86 kJ/m²,固化后的EP明显具有橡胶的弹性。

四脚氧化锌晶须/氢化EP形状记忆复合材料 西北工业大学^[14]采用不同比例的T-ZnOw与氢化EP(H-EP)共混,在聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)和异佛尔酮二胺用量不变的前提下,经完全固化制备出一种新型的复合材料。该复合材料的 T_g 最高可达到61.5℃,其力学性能比纯EP提高了15.87%。该试样具有良好的形状记忆性能,变形的试样几乎可以完全回复。

核壳橡胶粒子增韧 EP 黑龙江省科学院石油化学研究院^[15]采用核壳橡胶粒子CSR-1作增韧剂,DDS作固化剂,制备了一种高温固化EP树脂。CSR-1的用量仅为5份时基体树脂即获得了较好的增韧效果,冲击强度达到了29.1 kJ/m²,比增韧前提高了近58%;断裂韧性达到了306 kJ/m²,比增韧前提高了93.7%;核壳橡胶粒子增韧基

体树脂的耐热性和模量几乎没有下降, T_g 达到了 190.4°C ; 基体树脂的固化工艺条件为 $125^\circ\text{C} \times 1\text{ h}/185^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$, 热熔法制备预浸料的成型温度为 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

沥青增韧 EP 东华大学^[16] 研究沥青作为一种新的增韧剂对 EP 的增韧效果。结果表明, 添加 2% 的沥青时, EP 的冲击韧性提高 120%; 拉伸强度和拉伸弹性模量随沥青含量的增加变化不大。沥青含量超过 2% 后, 固化产物的 T_g 有一定程度降低。

纳米 SiO_2 /PUR 弹性体协同增韧增强 EP 天津市合成材料工业研究所^[17] 研究了纳米 SiO_2 以及 PUR 弹性体对 EP 的改性效果。结果表明, 纳米 SiO_2 质量分数 0.3% 时可同时增韧、增强 EP。纳米 SiO_2 与 PUR 有协同增韧增强 EP 的作用, 纳米 SiO_2 质量分数 0.3%, PUR 质量分数 20% 时, 三元复合材料的冲击强度比纯 EP, EP/纳米 SiO_2 及 EP/PUR 体系分别提高 110%, 11% 和 7%; 弯曲强度分别相应提高 21%, 5% 和 15%。

橡胶弹性体增韧 EP 高分子材料工程国家重点实验室等^[18] 研究了端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 和核壳橡胶 (CSR) 增韧改性 EP 体系的结构与增韧改性效果。结果表明, CTBN 和 CSR 都能显著提高 EP 的冲击强度, CSR 增韧 EP 体系的拉伸强度及弯曲强度增幅较大。CTBN 的加入使 EP 的 T_g 大幅下降, EP/CSR 体系的 T_g 也有所降低, 但随 CSR 含量的增加又有回升的趋势。CTBN 的加入对 EP 体系的固化起到了抑制作用, 体系的凝胶化时间明显变长; 而 CSR 的加入对 EP 体系的固化影响不大。CSR 增韧 EP 体系的综合性能更佳。

形状记忆复合材料用 EP 北京航空材料研究院等^[19] 通过引入含柔性分子链的 EP 到普通双酚 A 型 EP 中制备得到了一类形状记忆复合材料用 EP 体系。记忆性能测试表明形状固定率和形状回复率均在 98% 以上; 流变性能分析表明其黏度特性适用于复合材料液态成型工艺; 树脂的拉伸性能与同等耐温等级的结构型树脂相当; 简支梁冲击强度分析表明树脂体系在室温和 -80°C 下的冲击强度分别大于 89, 30 kJ/m^2 , 具有较好的韧性。

EP/氮化硼纳米片复合材料 桂林理工大学等^[20] 通过十八胺改性氮化硼纳米片制备了 EP/氮化硼复合材料。当氮化硼含量为 7% 时, 复合材料的 T_g 最高为 223.5°C , 热分解温度最高, 耐热性能明显提高, 储能模量从纯 EP 的 1 800 MPa 增加到 2 700 MPa。随着氮化硼含量的增加, 复合材料的热膨胀系数逐渐减小, 导热系数逐渐增加。

GIS 用氧化铝改性 EP 浇注材料 国网江西省电力科学研究院等^[21] 以双酚 A 型固态和液态 EP 按比例得到混合树脂, 用微米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性制得封闭式组合电器 (GIS) 用

氧化铝改性 EP 浇注材料。EP 浇注材料随着升温速度的增大, T_g 上升, 常温下拉伸速度为 10 mm/min 时, 试样的拉伸强度和弯曲强度分别为 70.6 MPa 和 95.8 MPa, 储能模量达到 14 263.1 MPa; 在 $25 \sim 100^\circ\text{C}$, 试样的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度较稳定, 冲击断面起伏大, 为脆性断裂。当温度高于 T_g 时, 试样的冲击强度显著增大, 呈塑性断裂, 断面较平整, 材料的储能模量与损耗模量下降了 2 个数量级。

2 PUR 及其塑料

复合阻燃剂阻燃硬质 PUR 泡沫塑料 郑州轻工业学院^[22] 研究了复合阻燃剂甲基磷酸二甲酯 (DMMP)、三 (2-氯异丙基) 磷酸酯 (TCPP)、可膨胀型石墨 (EG) 和氢氧化铝 (ATH) 对硬质 PUR (PUR-R) 泡沫塑料阻燃性能的影响。结果表明, 当 DMMP, TCPP, EG, ATH 的质量比为 2 : 2 : 3 : 3 时, 在 25 份聚醚多元醇中添加 12 份复合阻燃剂, 制备的阻燃 PUR-R 泡沫塑料的 LOI 达 26.3%, 烟密度等级为 77.63, 压缩强度为 0.18 MPa, 阻燃 PUR-R 泡沫塑料具有良好的综合性能。

高吸油 PUR 泡沫塑料 江苏瑞丰科技实业有限公司^[23] 以亲油性二元醇、辛酸亚锡、三乙烯二胺、有机硅匀泡剂、甲苯二异氰酸 (TDI) 等为原料制备高吸油 PUR 泡沫塑料, 探讨了亲油性二元醇用量对 PUR 泡沫的泡孔结构、拉伸强度、吸油性能和吸水性能的影响。结果表明, 随着亲油性二元醇用量的提高, PUR 泡沫塑料对原油的吸油倍率先增加后减小, 最大吸油倍率达到了 48.6 g/g 。

PM/PEPA 协同阻燃硬质 PUR 泡沫塑料 佛山科学技术学院等^[24] 将磷酸三聚氰胺盐 (PM) 和季戊四醇磷酸酯 (PEPA) 复配成一种新型的无卤阻燃剂, 并对硬质 PUR 泡沫 (RPUF) 塑料进行阻燃。结果表明, PM 和 PEPA 按质量比为 1 : 1 复配而成的阻燃剂对 RPUF 塑料阻燃时效果优异, 在阻燃剂添加量为 16% 时, RPUF 的 LOI 达到 24.3% 左右, 500°C 时残炭率为 37.4%。

无卤阻燃增强硬质 PUR 泡沫塑料 天津大学^[25] 采用聚醚多元醇、聚酯多元醇、多异氰酸酯、泡沫稳定剂、催化剂及发泡剂等为基本原料, 以 APP、EG 及膨润土 (BT) 为阻燃剂及填料, 通过一步发泡法制备了无卤阻燃增强硬质 PUR 泡沫塑料。APP, EG, BT 质量分数分别为 15%, 7.5%, 2.5% 时可以制得力学性能和阻燃性能均优良的 PUR 泡沫塑料。在该条件下, 泡沫的压缩强度为 0.271 MPa, 平均孔径为 322 μm , LOI 达到 29.5%。

PUR/PMMA SIPN 耐磨轴承材料 暨南大学^[26] 采用共混浇注方法制备了强度、硬度、耐磨性和耐水性等综合性能良好的 PUR/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 半互穿网络体系 (PUR/PMMA SIPN), 用于制备新型轻质耐磨轴承材料。

当 PMMA 的质量分数为 30% 时其综合性能最好,此时拉伸强度为 14.15 MPa,比纯 PUR 的 8.50 MPa 提高了 66%; 相对体积磨耗量为 229.8 mm³,比纯 PUR 的 283.2 mm³ 下降 29%; 同时吸水率为 0.58%,比纯 PUR 的 0.68% 下降 15%。

PUR/ 金刚砂复合材料 太原理工大学等^[27]以聚醚多元醇(N210)、液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI-80)和 3,5-二甲硫基甲苯二胺(E-300)等为原料,制备了 PUR 公路网裂快速维护复合材料。当液化 MDI 型预聚体与 TDI 型预聚体质量比为 0.6,金刚砂质量分数为 15%,E-300 质量分数为 14% 时,复合材料的拉伸强度为 13.1 MPa,冲击强度为 4.8 MPa,撕裂强度为 26.5 kN/m,抗压强度(变形 10%)为 22.9 MPa,邵氏硬度为 91A,复合材料与石料的粘附力 5 级,并且可以在 -52~170℃ 温度范围内使用,经实际应用试验效果良好。

阻燃型硬质 PUR 泡沫塑料 江南大学^[28]采用乙二醇降解废弃聚酯的产物对苯二甲酸乙二醇(BHET)、多异氰酸酯和去离子水等作为原料,并在发泡原料中加入阻燃剂制备出阻燃型硬质 PUR 泡沫塑料。制备阻燃型硬质 PUR 泡沫塑料的最佳工艺条件为:反应物多异氰酸酯、BHET 和去离子水的质量比为 2.45:1:0.1,催化剂辛酸亚锡和表面活性剂硅油的质量比为 0.115:0.08,反应温度 80℃。

EP 改性 PUR 泡沫材料 军械工程学院等^[29]采用预聚体合成法制备了 EP 改性 PUR 预聚体,进一步发泡膨胀后得到了具有较强粘性且膨胀性能可控的 PUR/EP 泡沫材料。通过调整 MDI 的用量可以实现对泡沫材料膨胀体积的控制;且调整催化剂和泡沫稳定剂用量为预聚体质量的 3.3%,发泡剂用量为预聚体质量的 5% 时,材料具有最佳膨胀性能。

基于环境友好型发泡剂的硬质 PUR 泡沫塑料 大连海洋大学^[30]针对第三代环境友好型发泡剂 HFC-365 mfc,分别从异氰酸酯指数、发泡剂用量和发泡动力学等角度对影响绝热用硬质 PUR 泡沫性能的各种因素进行了探讨。结果表明,异氰酸酯指数在 1.2 左右,HFC-365 mfc 用量在 25 份左右时泡沫的综合性能最佳;将 HFC-365 mfc 泡沫与目前广泛应用的 HCFC-141b 和全水发泡的泡沫性能进行了对比分析,结果表明,与 HCFC-141b 和全水发泡体系相比,HFC-365 mfc 发泡工艺与 HCFC-141b 体系接近,不需对生产线进行改进。

膨胀石墨阻燃蓖麻油磷酸酯 PUR 保温材料 中国林业科学研究院林产化学工业研究所等^[31]以蓖麻油和甘油经过酯交换反应生成甘油醇解蓖麻油,然后与双氧水生成环氧醇解蓖麻油,在三苯基磷作催化剂作用下与磷酸二乙酯进行开环反应制备蓖麻油磷酸酯阻燃多元醇。以蓖麻油磷酸酯阻燃多元醇和甘油醇解蓖麻油与膨胀石墨(EG)和磷酸三乙酯

(TEP)共混制备了阻燃 PUR 泡沫。蓖麻油磷酸酯阻燃多元醇、EG 提高了 PUR 泡沫的阻燃性能、热稳定性和力学性能,磷酸二乙酯基团的存在提高了 PUR 泡沫的阻燃性能,EG 和 TEP 有协同阻燃的作用,使 PUR 泡沫燃烧时产生更多的炭层,两者共同作用使 PUR 泡沫的 LOI 提高到 29.7%。

PPDI 基聚碳酸酯型 PUR 弹性体 北京化工大学等^[32]用熔融预聚物法合成了以对苯二异氰酸酯(PPDI)、1,4-丁二醇(BDO)以及三羟甲基丙烷(TMP)为硬段,聚碳酸酯二醇(PCD)为软段的 PPDI 基聚碳酸酯型 PUR 弹性体(PCU)。随着 TMP 含量的增加,PCU 的拉伸强度和断裂伸长率显著提高,并伴随压缩永久变形的明显下降;随着交联密度的增加,羰基的有序氢键化程度由 23% 下降至 5%,软段相的 T_g 由 -33℃ 升高到 -17℃,表明 PCU 中软硬段相之间的微相分离程度减小;当 TMP 含量低于 40% 时,PPDI 基 PCU 具有良好的耐热性和动态性能。

三氧化钼改性阻燃硬质 PUR 泡沫塑料 北京理工大学等^[33]研究了三氧化钼(MoO₃)对 EG/APP 复合阻燃硬质 PUR 泡沫塑料的抑烟作用。结果表明,相对于 100 份多元醇,添加 4 份 MoO₃ 可使阻燃硬质 PUR 泡沫塑料的最大烟密度降低约 22%,835℃ 时体系的残炭率由 8.0% 提高到 16.2%。

PUR/CB/PZT 压电阻尼复合材料 海军工程大学^[34]以导电碳黑(CB)为导电相、压电陶瓷(PZT)为压电相、PUR 为基体制备了一系列的 PUR/CB/PZT 压电阻尼复合材料。复合材料的压电常数随 PZT 含量和极化时间增加而增加,当极化场强为 5 kV/mm、极化时间为 30 min、PUR/CB/PZT 质量比为 100/4/80 时,材料的压电性能最佳,达到 45.7 PC/N。随着 PZT 用量和极化时间增加,压电阻尼复合材料的阻尼因子峰值提高。

阻燃喷涂硬质 PUR 泡沫塑料 北京东方雨虹防水技术股份有限公司^[35]采用结构型阻燃聚醚多元醇、聚酯多元醇、阻燃硅油、催化剂、发泡剂和阻燃剂等原料,通过一步法喷涂制备阻燃型喷涂硬质 PUR 泡沫塑料。以 100 份多元醇为基准,当结构型阻燃聚醚多元醇的添加量为 30 份、阻燃硅油的添加量为 5 份时,制备出的硬质 PUR 泡沫塑料的物理性能、阻燃性能和储存性能最佳。另外,在建筑工程应用中,该产品性能及施工性能均良好。

生物基阻燃聚酯多元醇 PUR 硬泡 江苏省化工研究所有限公司^[36]用生物基阻燃聚酯多元醇替代石油基聚醚多元醇添加于 PUR 硬泡组合聚醚中,研究了该生物基阻燃聚酯多元醇的替代量,以及在煤矿中的阻燃效果。结果表明,生物基聚酯多元醇可替代部分石油基聚醚多元醇使用,当生物基聚酯多元醇在总聚醚多元醇体系中占 40%~50% 时,PUR 泡沫的压缩强度高、尺寸稳定性良好、导热系数低且阻燃效

果理想,达到中华人民共和国煤炭行业 MT-113—1995 标准要求,保证了煤矿安全使用。

汽车方向盘用低 VOC 全水发泡自结皮 PUR 泡沫塑料 上海合达聚合物科技有限公司^[37]以高活性聚醚多元醇、自制特种聚醚、交联剂乙二醇、催化剂及表面活性剂为 A 组分,自制改性异氰酸酯为 B 组分,制备了汽车方向盘用全水发泡自结皮 PUR 泡沫塑料。结果表明,乙二醇用量增加,产品硬度增高;由该组合料生产的自结皮 PUR 泡沫塑料方向盘产品的挥发性有机化合物 (VOC) 含量满足国内目前最苛刻的 VOC 测试标准 (袋式法) 的要求;并且该组合料的现场加工工艺性好,密度低,排气孔溢料少,满足汽车方向盘的生产工艺和产品质量要求。

3 PF 及其塑料

腰果酚改性焦油粗酚 PF 泡沫塑料 郑州大学^[38]为降低 PF 泡沫塑料的成本,改善其性能,以焦油粗酚、苯酚、多聚甲醛为原材料,腰果酚为改性剂,合成可发性腰果酚改性焦油粗酚 PF 树脂,发泡制备出腰果酚改性焦油粗酚 PF 泡沫塑料。结果表明,腰果酚的加入使改性焦油粗酚 PF 泡沫塑料的综合性能有较大改善,当腰果酚占混合酚的质量分数为 15% 时,改性焦油粗酚 PF 泡沫塑料的综合性能最佳,吸水率为 4.51%,压缩强度为 0.31 MPa,弯曲强度为 0.55 MPa,导热系数为 0.036 W/(m·K),LOI 为 35.2%。改性焦油粗酚 PF 泡沫塑料的保温、阻燃性能和耐热稳定性较好,泡孔致密均匀。

磷酸盐改性 PF 河南工业大学^[39]分别用 3 种酸性不同的磷酸盐,即 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和含六次甲基四胺质量分数 4% 的 B 阶 PF 共混,热压成型制备磷酸盐改性 PF,磷酸盐的质量分数均为 10%。3 种磷酸盐均可提高 PF 的耐热性, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的提高幅度最大,其改性 PF 失重 5% 时的温度比纯 PF 提高了 55℃, CaHPO_4 次之。 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 改性 PF 的冲击强度稍有提高,而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性 PF 的冲击强度有所降低;3 种磷酸盐均能够提高 PF 的硬度。

活性环氧稀释剂改性 PF 泡沫 北京化工大学^[40]以苯酚、甲醛为主要原料,以三羟甲基丙烷三缩水甘油醚 (EP636) 作为改性剂,合成可发性碱催化 PF 树脂,并加入匀泡剂、发泡剂和固化剂制备了 PF 泡沫。改性剂的加入可以提高泡沫的压缩强度、弯曲强度。当改性剂用量为 12% 时,泡沫性能达到最优,粉化率由改性前的 5.6% 降低到了 1.1%。此时泡沫孔直径小,孔与孔分布更紧密、均匀,保温及阻燃性能优异。

ZrB₂ 和 POSS 改性 PF/碳布复合材料 山东非金属材料研究所^[41]以 ZrB₂ 为改性剂,采用热压工艺制备了 PF

/碳布复合材料。经氧/乙炔焰烧蚀后,在复合材料表面形成了一层陶瓷层,其质量烧蚀率为 0.04585 g/s,线烧蚀率为 -0.013 mm/s,经二次烧蚀后,复合材料的质量烧蚀率为 0.0096 g/s。当 ZrB₂ 和 POSS 配合使用改性 PF/碳布复合材料时,复合材料的质量烧蚀率可达 0.025 g/s,二次质量烧蚀率可达 0.0089 g/s。

建筑外墙保温用 PF 泡沫材料 北京建筑材料科学研究总院等^[42]添加改性材料纳米 MMT 和聚乙二醇,采用层间聚合工艺对 PF 改性,以提高泡沫材料的耐热性能和韧性等。结果表明,聚乙二醇与 PF 间发生强相互作用形成了复合物,使改性后的 PF 泡沫材料韧性提高;纳米 MMT 增加了 PF 的层间距,提高了耐热性能,使热分解温度达到 361℃;PF 配比越大,树脂酸固化反应活性越低,形成的泡沫孔径越小。

可发性钡 PF 泡沫 长安大学等^[43]以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,通过逐步升温滴加甲醛的方法合成了低游离酚可发性钡 PF 泡沫。确定合适的合成工艺为醛、酚比为 1:(1.3~1.6)、反应温度为 80~85℃、反应时间为 2 h、催化剂用量为 5%,最终钡 PF 泡沫游离酚含量为 3%,残炭率达 44.3%,固含量为 78%~85%,LOI 为 54.9%。

GF/芳纶纤维混杂增强 PF 泡沫 北京化工大学^[44]利用 GF 和芳纶纤维的混杂纤维增强 PF 泡沫。GF 能够大幅提高 PF 泡沫的压缩强度,且在混杂纤维增强的 PF 泡沫中,压缩强度随着 GF 所占比例的增加而增大;芳纶纤维能够大幅提高 PF 泡沫的冲击强度,冲击强度随着芳纶纤维含量的增加而增大;GF 和芳纶纤维均可提高 PF 泡沫的弯曲强度,当二者以质量比 1:1 混杂增强 PF 泡沫时,PF 泡沫的弯曲强度达到最大,此时出现了两种纤维最优的混杂协同效应。

N-苯基马来酰亚胺改性 PF/TiO₂ 纳米复合材料 常州大学^[45]制备了新型 N-苯基马来酰亚胺 (N-PMI) 改性 PF/TiO₂ (PPMF/TiO₂) 纳米复合材料。纳米 TiO₂ 表面的羟基可通过化学键缩合到 PF 上,且能参与并催化树脂固化反应;当纳米 TiO₂ 质量分数为 5% 时,纳米颗粒能均匀分散在树脂基体中,复合材料的力学性能达到最佳;过氧化二异丙苯 (DCP) 可促进 PPMF 的固化且在 DCP 用量为 2%,150℃ 固化 2 h 下,PPMF/TiO₂ 能达到较高的凝胶含量;PPMF/TiO₂ 复合材料的耐热性能明显优于 PPMF。

轻质隔热纳米孔结构耐烧蚀 PF 材料 中国科学院化学研究所等^[46]在一定温度下,通过改性剂组分与热固性钡 PF 之间热共聚反应,制备了改性 PF。采用模压工艺制备出具有目标尺寸和形状的改性 PF 固化物,对该样品分别进行了 400℃ 和 700℃ 的炭化处理,得到了相应的 PF 炭化样品。700℃ 炭化后样品形成了“珊瑚状”碳结构,形成了

30~150 nm 纳米孔。相对于未改性 PF 树脂炭化物,改性 PF 炭化物的热导率降低了 45.57%,并且保持了较好的压缩强度。

甲阶 PF 四川大学等^[47]以苯酚、甲醛为原料,氢氧化钠为催化剂,合成了可发性甲阶 PF。采用物理发泡剂、复合酸固化剂对所制备的甲阶 PF 进行发泡。随着醛、酚物质的量之比的增大,甲阶 PF 的黏度逐渐提高,凝胶时间逐渐缩短。当醛、酚物质的量之比一定时,随着反应时间的延长,甲阶 PF 树脂的黏度和固含量均增大,凝胶时间缩短。当醛、酚物质的量之比为 1.5、反应时间为 200 min 时,合成的甲阶 PF 具有良好的可发性。

PF/氧化石墨烯复合材料 桂林理工大学等^[48]采用硅烷偶联剂 KH550 对氧化石墨烯(GO)进行表面改性,制备改性氧化石墨烯(MGO),通过共混、混炼、模压成型工艺制备 PF/MGO 复合材料。GO 的表面改性对提高 PF 复合材料的力学和动态力学性能、摩擦学性能具有明显效果,相比于 PF/GO 复合材料,PF/MGO 复合材料的冲击强度提高 24.32%,弯曲强度提高 10.95%,弯曲弹性模量提高了 21.21%,松弛弹性模量提高 42.22%,形变率降低了 40.79%,同时 PF/MGO 复合材料具有较高的摩擦系数和磨损率。

三乙胺改性 PF 贵阳学院等^[49]以三乙胺作为催化剂制备了热固性 PF 预聚体,并以 PF 预聚体、芳纶纤维、GF、铜丝制备了层压式制动材料。当三乙胺用量为 27 g 时,PF 固化物的热性能最好;当三乙胺用量为 33 g 时,PF 固化物的初始失重率较大,但在 300~400℃时 PF 固化物的热失重率很小。摩擦试验表明,当三乙胺用量为 33 g 时,层压制动材料的摩擦系数较为稳定。

硅橡胶增韧改性 PF 泡沫 四川大学等^[50]采用硅橡胶对 PF 泡沫进行增韧改性,以改善其掉渣性。结果表明,硅橡胶改性 PF 泡沫的掉渣性得到明显改善;随着硅橡胶用量的增加,改性 PF 泡沫的表观密度逐渐提高,泡沫的压缩强度也逐渐增强;当硅橡胶用量低于 10% 时,随着硅橡胶用量的增加,改性 PF 泡沫的吸水率逐渐下降。

芳纶纤维布层间增强 PF/硅酸铝纤维层压复合材料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[51]制备硅酸铝纤维密度相同的 PF/硅酸铝纤维层压复合材料。密度越大复合材料抗压强度越高,而材料的冲击性能受密度的影响不明显。采用芳纶纤维层间增强 PF/硅酸铝纤维层压复合材料能显著提高材料的抗压性能及冲击性能,随层间增强层数增多其抗压性能无明显改变,而其冲击性能随增强层数增多有明显提高。

4 UP 及其塑料

固化 UP 的去交联化 天津大学^[52]以 *N*-甲基吡咯烷

酮(NMP)为溶剂,一缩二乙二醇(DEG)为醇解剂,在两者质量比为 5:8 且回流温度为 210~230℃的条件下,经适量 NaOH 催化,可有效地使不同苯乙烯(St)含量的 UP 固化物去交联化,从而得到了固化 UP 的醇解产物。对醇解产物进一步水解,得到了反映 UP 交联网链结构信息的 St-富马酸线性共聚物。发现随着 St 含量增加,St 与 UP 中富马酸酯的共聚倾向于无规共聚,且 St 段交联网链的平均序列长度增加,表明固化 UP 的交联密度下降。

耐高温有机硅改性 UP 江西省科学院应用化学研究所^[53]以甲基三乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和乙烯基三乙氧基硅烷为原料首先合成了有机硅树脂预聚体,然后将其添加到 UP 合成步骤中。通过有机硅预聚体上的硅羟基和乙氧基与 UP 上的羟基进行缩合反应来完成整个改性过程,最终制备出耐高温有机硅改性 UP。UP 经有机硅改性之后其起始分解温度从 295℃上升到了 340℃,耐热性能得到了显著的提高。有机硅分子结构的引入还可以改善 UP 的电性能和防水性。

UP/SBA-15 复合材料 桂林理工大学^[54]采用自制介孔 SBA-15,利用原位聚合法制备 UP/SBA-15,然后通过模压制得 UP/SBA-15 复合材料。SBA-15 的加入能有效改善 UP/SBA-15 复合材料的摩擦性能和尺寸稳定性,蠕变和应力松弛性能明显得到改善。当 SBA-15 加入量为 2% 时,体积磨损率降低了 19.58%,冲击强度提高了 29.83%。

不同分子质量的 PUR 改性 UP IPN 南京南瑞集团公司等^[55]通过控制二元醇的过量比例,合成了一系列不同分子质量的线性端羟基 UP,通过自由基引发聚合以及 UP 羟基与 PUR 预聚体的反应,形成 PUR 改性 UP IPN。经过 PUR 增强改性后,IPN 材料的热稳定性有所提高,低分子质量的 IPN 材料具有较高的弯曲强度和弯曲弹性模量,弯曲应变较小,而高分子质量 UP 及其 IPN 试样韧性有较大提高。

MEKP/异辛酸钴引发固化 UP 河北科技大学^[56]采用过氧化甲乙酮(MEKP)/异辛酸钴氧化还原体系在 20℃下引发固化 UP,发现 MEKP 适用量为树脂质量的 2.0%~3.0%,异辛酸钴适用量为树脂质量的 0.02%~0.04%。

磷腈改性 UP 西南科技大学等^[57]采用自制的磷腈单体六(烯丙氧基)环三磷腈(HACP)对 UP 进行阻燃改性。结果表明,当 HACP 的质量分数超过 10% 时,HACP 分子结构中的 6 个不饱和键不能完全参与固化反应;当 HACP 质量分数达到 20% 时,树脂的燃烧等级达到 V-0,LOI 为 30.2%,在空气中 500℃时残留率提高至 30%。

5 BMI 及其塑料

自修复 EP 中间体—含有机硅氧烷 BMI 中国工程物理研究院总体工程研究所^[58]通过含活性端基的单马来酰亚

胺与两端含活性基团的有机硅化合物反应生成有机硅氧烷 BMI,克服了含硅二元胺合成需要贵金属催化剂且产率低的缺点,使有机硅氧烷 BMI 的产率达到 90% 以上。

离子液体改性 BMI/GO 复合材料 南京航空航天大学^[59]通过 Hummers 法得到氧化石墨,超声剥离得到 GO,然后通过 1-(2-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐与 GO 反应得到改性 GO (WGO),最后用原位聚合法将 WGO 与 *N,N*-二氨基二苯甲烷型 BMI (BMI)、O,O'-二烯丙基双酚 A (BA) 的共聚物复合制备出 BMI/BA/WGO 复合材料。WGO 的添加提高了复合材料的介电常数和介电损耗,当 WGO 的质量分数为 4.13% 左右时出现渗流效应, BMI/BA/WGO 复合材料的介电常数突增。

BMI/MMT 纳米复合材料 沈阳航空航天大学^[60]利用有机 MMT (OMMT) 对 BMI 进行改性制备纳米复合材料。当 OMMT 的质量分数为 1% 时, MMT 的片层被充分剥离,纳米复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度均达到最大值,冲击断面形貌显示材料由改性前的脆性断裂转变为韧性断裂。同时,纳米复合材料的 T_g 也得到提高。

含苕基 Cardo 环结构 BMI-二烯丙基双酚 A 共聚物 大连理工大学等^[61]采用分子设计的方法,合成出一种含苕基 Cardo 环及芳醚键结构 BMI (PF-BMI) 单体,发现 PF-BMI 单体具有较好的溶解性能,热固化后的 PF-BMI 及 PF-BMI-二烯丙基双酚 A (DABPA) 共聚物均具有优异的热稳定性和较高的残炭率; PA-BMI-DABPA 共聚物与玻璃布复合物的 $\tan\delta$ 峰值达到 313.8℃。

EP 改性 BMI 复合材料 武汉理工大学^[62]分别采用 4 种 EP (AFG-90, TDE-85, E-14, D-17) 以改性 BMI 基体,并同 CF 方格布制成了 BMI-EP/CF 复合材料。EP 和 BMI 先后进行相对独立的固化,混合树脂相容性良好。TDE-85 的增强效果最佳, D-17 的增韧效果最佳,并满足增强增韧规律。AFG-90, TDE-85, D-17 改性 BMI 的 T_g 都在 200℃ 以上,表明 EP 在改性 BMI 的同时并未降低耐热性。

亚微米级 β -SiC 晶须改性三元 BMI 体系 黑龙江省科学院石油化学研究院^[63]将亚微米级碳化硅 (β -SiC) 晶须用硅烷偶联剂进行表面处理,用处理的 β -SiC 晶须改性实验室制备的一种韧性三元 BMI 体系。适量 β -SiC 晶须的加入可以有效提高固化树脂的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量,并降低断裂伸长率;使用 β -SiC 晶须改性的树脂体系仍可保持较高的冲击性能和断裂韧性;固化树脂的最大分解速率对应的温度随着 β -SiC 晶须含量的增加而升高,最大分解速率随着 β -SiC 晶须含量的增加而减小,加入 β -SiC 晶须后体系的 T_g 最大可以达到 308℃,耐热性能得到提高。

聚醚砜改性 BMI/CF 复合材料 北京航空材料研究院

等^[64]基于“离位”增韧技术,将“离位”增韧剂聚醚砜 (PESU) 均匀地附载在 CF 织物上,采用 RTM 工艺制备了 BMI/CF 复合材料 (U3160/6421)。采用 PESU 附载的 ES-Fabric 织物制备的复合材料具有良好的增韧效果。由于 PESU 的加入,在复合材料层间出现了 PESU 和树脂 BMI 6421 的相反转结构,改善了复合材料的损伤阻抗,提高了复合材料的损伤容限,并且“离位”层间增韧对复合材料的力学性能影响不大。

两种 BMI 的合成 辽宁科技大学^[65]以 1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷和 1,6-己二胺为原料,在以乙酸酐为脱水剂和乙酸钠或乙酸镍为催化剂的共同作用下,分别与顺丁烯二酸酐反应,合成出了一种新型 BMI——1,2-双(4-马来酰亚胺基苯氧基)乙烷和一种高产率 BMI——1,6-双马来酰亚胺基己烷。两种 BMI 由于分别引入柔性链节醚键和脂肪链,使其具有良好的溶解性,室温下可溶于丙酮和四氢呋喃中,具有良好的加工性能。

6 CE 及其塑料

CE/PMMA 合金 陕西科技大学等^[66]采用异步合成法,将经过预聚的 PMMA 接枝到双酚 A 型 CE (BADCy) 中制备 BADCy/PMMA 合金材料。随 PMMA 含量的增加,合金材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度总体上呈先上升后降低的趋势,当 PMMA 质量分数为 15% 时,弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到最大,比纯 BADCy 提高了 74.5% 和 92.0%;当 PMMA 质量分数为 20% 时,冲击强度达到最大,比纯 BADCy 提高了 88.3%,此时材料冲击断面呈现出典型的韧性断裂特征。

CE/G-POSS 杂化材料 西北工业大学^[67]采用八环氧基笼型倍半硅氧烷 (G-POSS) 与双酚 A 型 CE 共混制备了高性能 CE/G-POSS 杂化材料。当 G-POSS 含量为 7 份时,杂化材料的冲击强度达到最大值 23.8 kJ/m²,比纯 CE 提高了 158%;当 G-POSS 含量为 4 份时,杂化材料的介电常数由 3.27 下降到 3.05,达到最小;随着 G-POSS 含量的增加,杂化材料的耐热性和耐湿性均有所下降。

端环氧基丁腈橡胶改性 CE 华东理工大学等^[68]采用端环氧基丁腈橡胶 (ETBN) 对双酚 A 型 CE 进行改性。结果表明,ETBN 的加入能显著促进 CE 的固化,改性体系的固化放热焓随着 ETBN 含量的增加而下降;CE/ETBN 树脂体系的耐热性能随着 ETBN 含量的增加略有下降,当 ETBN 的质量分数为 15% 时,改性体系在 N₂ 气氛中分解 5% 时温度的 (T_{d5}) 为 392℃,并且在 80~140℃ 下其介电损耗正切值相对稳定。

POSS 催化剂改性 CE 复合材料 北京卫星制造厂等^[69]通过 POSS 催化剂改性 CE,并采用热熔法制备了 CF/中温

固化CE预浸料。POSS催化剂的加入,降低了CE的固化温度,同时其使用温度、储存性能和力学性能与改性前相当。

酚醛型CE 北京航空材料研究院等^[70]研究发现酚类改性剂通过改变酚醛型CE的反应特性,尤其是弱化固化后期的空间位阻效应,在200℃固化后,可将CE固化物的介电损耗从0.0167降低至0.0118。

对枯烯基苯酚改性CE 广东生益科技股份有限公司等^[71]在90℃下使用对枯烯基苯酚对CE进行改性,并用对枯烯基苯酚改性CE与CE和EP复配制作覆铜箔层压板。制得的覆铜箔层压板在1GHz测试条件下介电常数为3.78~3.87,介电损耗因数为0.0075~0.0093;其介电性能比采用未改性CE制作的覆铜箔层压板更优。

CE/EP/MWCNTs复合材料 南京信息职业技术学院^[72]采用熔融浇铸法制备了CE/EP/MWCNTs复合材料。加入MWCNTs可以有效提高复合材料的导热性能,其中MWCNTs用量为3%的复合材料导热系数为0.35W/(m·K),比纯树脂材料的导热系数提高了30%;MWCNTs的加入还能够提高复合材料的断裂韧性。

7 BOZ及其塑料

BOZ/含磷EP/二氨基二苯砜三元体系 四川大学等^[73]制备了不同配比的双酚A型BOZ/含磷EP二元体系和双酚A型BOZ/含磷EP/二氨基二苯砜三元体系的浇铸体。在双酚A型BOZ/含磷EP体系中加入10%的二氨基二苯砜,当含磷EP质量分数大于50%时,三元体系浇铸体可以达到UL94V-0级。但在锥形量热测试中,二元体系的热释放速率和总热释放量反而低于三元体系,显示更好的阻燃性。

HBPB改性BOZ 长安大学^[74]采用一种具有增韧作用的耐高温超支化聚硼酸酯(HBPB),在改善BOZ力学性能和固化工艺性的基础上对其进行阻燃改性。加入质量分数为2.5%或5.0%的HBPB后,BOZ的800℃(氮气气氛)残碳率可由46.0%提高至50.9%和54.8%;阻燃性能由UL94V-1提高到UL94V-0级,BOZ的LOI由24%增加到30%和33%。

自引发交联BOZ 常州大学^[75]结合光聚合技术,通过分子设计合成出具有新型功能的BOZ单体。合成出的新型BOZ(BZOA)具有自引发交联功能,双键转化率最大可达99.96%。热聚合过程中先碳碳双键反应而后开环固化,热固化产物的凝胶含量达到91.36%。

BOZ杂化树脂及其复合材料 中国科学院化学研究所^[76]为提高BOZ的热稳定性,通过BOZ与聚硅氮烷制备了一种BOZ杂化树脂(BZ-H),并采用模压工艺制备了BZ-H/玻璃布复合材料。制备的BZ-H树脂在70~170℃有较低的黏

度和聚合温度、较少的放热量及良好的固化工艺性。其固化物的 T_g 为354.7℃。在 N_2 气氛下, T_{d5} 为460℃,900℃的残重($W_{900℃}$)为75.68%。在空气气氛下, T_{d5} 为466℃, $W_{900℃}$ 为16.39%。复合材料在室温下的弯曲强度、弯曲弹性模量和层间剪切强度分别为433MPa,22GPa和24MPa,在350℃下的保留率分别为40%,68%和54%。

8 其它

烯丙基BOZ改性BT树脂 西北工业大学^[77]采用熔融缩聚法合成了烯丙基BOZ(Boz-allyl),随后用其对双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT树脂)改性。Boz-allyl存在两种固化机理,固化物5%和10%热失重温度分别为325,385℃,在800℃时质量保持率仍可达34%,说明其具有优良的热稳定性和耐烧蚀性,用其改性后BT树脂韧性明显提高,当Boz-allyl质量分数为8%时冲击和弯曲强度达到最大值,分别为11.32kJ/m²和127.11MPa。

环氧-环硫树脂/凹凸棒土复合体系 常州大学等^[78]采用双酚A型E-51EP与硫脲为原料,制备了环氧-环硫树脂(EP-ES),发现环氧-环硫树脂具有比EP更低的固化温度及更少的固化反应热。通过超声分散和溶液共混法制备了EP-ES/有机化凹凸棒土(EP-ES/OAT)复合材料。与EP-ES树脂相比,EP-ES/OAT复合材料的力学性能、 T_g 以及耐热性能均有不同程度提高。

聚三嗪树脂基复合材料 华东理工大学等^[79]为了降低固化温度,简化固化工艺,在聚三嗪树脂(PTA)体系中加入三苯基磷溴化亚铜作为催化剂,根据催化剂的用量与凝胶时间的关系,确定催化剂用量为最少单体物质的量的3%。在催化条件下,按照50℃/6h+100℃/2h+150℃/2h的固化程序模压制备复合材料(C-PTA/T300B)。与未催化复合材料(PTA/T300B)相比,在力学性能保持不变的前提下,C-PTA-T300B复合材料的固化温度降低了30℃,后处理工艺得到极大简化; T_g 提高了21℃;空气中 T_{d5} 提高了10℃,氮气中 T_{d5} 提高了5℃。

参考文献

- [1] 耿健. 工程塑料应用, 2014, 42(1):98-101.
Geng Jian. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):98-101.
- [2] 吴传芬,等. 工程塑料应用, 2014, 42(2):25-29.
Wu Chuanfen, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):25-29.
- [3] 崔兴志,等. 工程塑料应用, 2014, 42(5):20-24.
Cui Xingzhi, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):20-24.
- [4] 付兴中,等. 工程塑料应用, 2014, 42(5):38-41.
Fu Xingzhong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):38-41.

- [5] 洪晓东,等. 工程塑料应用,2014,42(6):26-30.
Hong Xiaodong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):26-30.
- [6] 张博,等. 工程塑料应用,2014,42(11):6-10.
Zhang Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):6-10.
- [7] 魏小昕,等. 现代塑料加工应用,2014(1):24-26.
Wei Xiaoxin, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(1):24-26.
- [8] 杨雪娟,等. 化工新型材料,2014(12):45-47,50.
Yang Xuejuan, et al. New Chemical Materials, 2014(12):45-47, 50.
- [9] 贺德鑫,等. 高分子材料科学与工程,2014(3):11-14.
He Dexin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(3):11-14.
- [10] 肖仙娥,等. 高分子材料科学与工程,2014(6):170-173, 177.
Xiao Xian'e, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(6):170-173, 177.
- [11] 邓利民,等. 高分子材料科学与工程,2014(7):100-104.
Den Limin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(7):100-104.
- [12] 田秀娟,等. 高分子材料科学与工程,2014(8):31-36.
Tian Xiujian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(8):31-36.
- [13] 李继新,等. 高分子材料科学与工程,2014(11):10-14.
Li Jixin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(11):10-14.
- [14] 刘婷婷,等. 高分子材料科学与工程,2014(11):155-159, 164.
Liu Tingting, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(11):155-159, 164.
- [15] 王德志,等. 玻璃钢/复合材料,2014(1):35-39.
Wang Dezhi, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(1):35-39.
- [16] 徐燕,等. 玻璃钢/复合材料,2014(4):46-50.
Xu Yan, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(4):46-50.
- [17] 王雪辉,等. 热固性树脂,2014(1):50-53.
Wang Xuehui, et al. Thermosetting Resin, 2014(1):50-53.
- [18] 吴传芬,等. 热固性树脂,2014(3):40-44.
Wu Chuanfen, et al. Thermosetting Resin, 2014(3):40-44.
- [19] 邓华,等. 宇航材料工艺,2014(4):46-49.
Deng Hua, et al. Aerospace Materials & Technology, 2014(4):46-49.
- [20] 高建,等. 绝缘材料,2014(2):19-24.
Gao Jian, et al. Insulating Materials, 2014(2):19-24.
- [21] 尹桂来,等. 绝缘材料,2014(5):50-54.
Yin Guilai, et al. Insulating Materials, 2014(5):50-54.
- [22] 张忠厚,等. 工程塑料应用,2014,42(1):27-30.
Zhang Zhonghou, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):27-30.
- [23] 杜峰,等. 塑料工业,2014,42(2):126-129.
Du Feng, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(2):126-129.
- [24] 邓前军,等. 塑料工业,2014,42(5):74-76, 102.
Deng Qianjun, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):74-76, 102.
- [25] 袁才登,等. 塑料工业,2014,42(9):118-121.
Yuan Caideng, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(9):118-121.
- [26] 苏嘉濠,等. 塑料工业,2014,42(11):22-25.
Su Jiahao, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(11):22-25.
- [27] 李莉,等. 化工新型材料,2014(3):79-81, 101.
Li Li, et al. New Chemical Materials, 2014(3):79-81, 101.
- [28] 余天石,等. 化工新型材料,2014(9):36-38.
Yu Tianshi, et al. New Chemical Materials, 2014(9):36-38.
- [29] 杜志鸿,等. 化工新型材料,2014(11):50-52.
Du Zhihong, et al. New Chemical Materials, 2014(11):50-52.
- [30] 杨春光,等. 中国塑料,2014(2):45-49.
Yang Chunguang, et al. China Plastics, 2014(2):45-49.
- [31] 张立强,等. 中国塑料,2014(3):28-32.
Zhang Liqiang, et al. China Plastics, 2014(3):28-32.
- [32] 张晨,等. 中国塑料,2014(9):19-24.
Zhang Chen, et al. China Plastics, 2014(9):19-24.
- [33] 刘秀,等. 中国塑料,2014(10):14-18.
Liu Xiu, et al. China Plastics, 2014(10):14-18.
- [34] 朱金华,等. 聚氨酯工业,2014(1):6-9.
Zhu Jinhua, et al. Polyurethane Industry, 2014(1):6-9.
- [35] 韩海军,等. 聚氨酯工业,2014(3):33-36.
Han Haijun, et al. Polyurethane Industry, 2014(3):33-36.
- [36] 蔡彬超. 聚氨酯工业,2014(6):28-30.
Cai Binchao. Polyurethane Industry, 2014(6):28-30.
- [37] 范才发,等. 聚氨酯工业,2014(6):31-33.
Fan Caifa, et al. Polyurethane Industry, 2014(6):31-33.
- [38] 李红标,等. 工程塑料应用,2014,42(6):7-12.
Li Hongbiao, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):7-12.
- [39] 苗蔚,等. 工程塑料应用,2014,42(6):103-106.
Miao Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):103-106.
- [40] 张鑫,等. 塑料工业,2014,42(7):23-27.
Zhang Xin, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(7):23-27.
- [41] 魏化震,等. 材料工程,2014(11):38-42.
Wei Huazhen, et al. Journal of Materials Engineering, 2014(11):38-42.
- [42] 路国忠,等. 合成树脂及塑料,2014(2):29-32, 41.
Lu Guozhong, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(2):29-32, 41.
- [43] 耿刚强,等. 高分子材料科学与工程,2014(7):20-23.

- Geng Gangqiang, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(7):20–23.
- [44] 杨彦峰,等. *中国塑料*, 2014(1):17–21.
Yang Yanfeng, et al. *China Plastics*, 2014(1):17–21.
- [45] 张东亮,等. *中国塑料*, 2014(7):49–54.
Zhang Dongliang, et al. *China Plastics*, 2014(7):49–54.
- [46] 王晓鹏,等. *宇航材料工艺*, 2014(1):84–88.
Wang Xiaopeng, et al. *Aerospace Materials & Technology*, 2014(1):84–88.
- [47] 刘书萌,等. *塑料科技*, 2014(2):29–33.
Liu Shumeng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014(2):29–33.
- [48] 付俊,等. *塑料科技*, 2014(3):43–46.
Fu Jun, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014(3):43–46.
- [49] 刘渊,等. *塑料科技*, 2014(5):75–78.
Liu Yuan, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014(5):75–78.
- [50] 刘书萌,等. *塑料科技*, 2014(11):57–60.
Liu Shumeng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014(11):57–60.
- [51] 唐文龙,等. *纤维复合材料*, 2014(4):32–36.
Tang Wenlong, et al. *Fiber Composites*, 2014(4):32–36.
- [52] 王聪彩,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(7):77–81.
Wang Congcai, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(7):77–81.
- [53] 董晓娜,等. *化工新型材料*, 2014(11):88–90.
Dong Xiaona, et al. *New Chemical Materials*, 2014(11):88–90.
- [54] 胡舒龙,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(10):159–163.
Hu Shulong, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(10):159–163.
- [55] 周柏杰,等. *热固性树脂*, 2014(2):5–9, 13.
Zhou Baijie, et al. *Thermosetting Resin*, 2014(2):5–9, 13.
- [56] 袁学会,等. *热固性树脂*, 2014(5):43–45.
Yuan Xuehui, et al. *Thermosetting Resin*, 2014(5):43–45.
- [57] 李毅,等. *绝缘材料*, 2014(4):33–36.
Li Yi, et al. *Insulating Materials*, 2014(4):33–36.
- [58] 黄远红,等. *化工新型材料*, 2014(10):192–194.
Huang Yuanhong, et al. *New Chemical Materials*, 2014(10):192–194.
- [59] 郑文建,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(10):53–57.
Zheng Wenjian, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(10):53–57.
- [60] 李伟,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(11):165–167, 174.
Li Wei, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(11):165–167, 174.
- [61] 张丽影,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(12):20–22, 27.
Zhang Liying, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(12):20–22, 27.
- [62] 王居临,等. *玻璃钢 / 复合材料*, 2014(5):25–31.
Wang Julin, et al. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2014(5):25–31.
- [63] 曲春艳,等. *中国塑料*, 2014(9):46–51.
Qu Chunyan, et al. *China Plastics*, 2014(9):46–51.
- [64] 闫丽,等. *宇航材料工艺*, 2014(4):36–39.
Yan Li, et al. *Aerospace Materials & Technology*, 2014(4):36–39.
- [65] 武元娥,等. *绝缘材料*, 2014(3):8–12.
Wu Yuan'e, et al. *Insulating Materials*, 2014(3):8–12.
- [66] 李春雪,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(2):11–15.
Li Chunxue, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(2):11–15.
- [67] 焦剑,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(5):7–10.
Jiao Jian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(5):7–10.
- [68] 樊勤,等. *热固性树脂*, 2014(3):9–12.
Fan Qin, et al. *Thermosetting Resin*, 2014(3):9–12.
- [69] 赵臻璐,等. *宇航材料工艺*, 2014(4):44–45, 49.
Zhao Zhenlu, et al. *Aerospace Materials & Technology*, 2014(4):44–45, 49.
- [70] 钟翔屿,等. *纤维复合材料*, 2014(2):3–5.
Zhong Xiangyu, et al. *Fiber Composites*, 2014(2):3–5.
- [71] 陈勇,等. *绝缘材料*, 2014(6):54–56, 60.
Chen Yong, et al. *Insulating Materials*, 2014(6):54–56, 60.
- [72] 秦玉芳,等. *塑料科技*, 2014(5):59–61.
Qin Yufang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014(5):59–61.
- [73] 蒋宝林,等. *塑料工业*, 2014, 42(1):108–111.
Jiang Baolin, et al. *China Plastics Industry*, 2014, 42(1):108–111.
- [74] 许培俊,等. *化工新型材料*, 2014(9):106–108, 111.
Xu Peijun, et al. *New Chemical Materials*, 2014(9):106–108, 111.
- [75] 时劲松,等. *高分子材料科学与工程*, 2014(11):35–39, 44.
Shi Jinsong, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014(11):35–39, 44.
- [76] 李光珠,等. *宇航材料工艺*, 2014(1):75–78.
Li Guangzhu, et al. *Aerospace Materials & Technology*, 2014(1):75–78.
- [77] 陈虹,等. *工程塑料应用*, 2014, 42(9):1–4.
Chen Hong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(9):1–4.
- [78] 何臻,等. *塑料*, 2014(5):67–70, 116.
He Zhen, et al. *Plastics*, 2014(5):67–70, 116.
- [79] 许建文,等. *玻璃钢 / 复合材料*, 2014(8):35–40.
Xu Jianwen, et al. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2014(8):35–40.