

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.023

2012年我国热固性工程塑料进展

赵志鸿,张锐,吕召胜,张振

(《工程塑料应用》杂志社,济南 250031)

摘要:根据2012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。2012年我国热固性工程塑料的研究开发多集中在环氧树脂、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(2013)04-0093-010

Advance in the Engineering Thermosets of China in 2012

Zhao Zhihong, Zhang Rui, Lü Zhaosheng, 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 2012 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

2012年我国热固性树脂及其塑料的研究多集中在环氧树脂(EP)、聚氨酯(PUR)和酚醛树脂(PF)的增强增韧及功能化上,而对不饱和聚酯树脂(UP)和双马来酰亚胺树脂(BMI)的改性研究在逐渐增多,另外在氰酸酯树脂(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2012年我国热固性工程塑料的进展。

1 EP及其塑料

DCPDE/PUR IPNs 郑州大学^[1]以PUR为预聚体、二氧化双环戊二烯EP(DCPDE)为基体,顺丁烯二酸酐和甘油为固化剂和促进剂,制得新型DCPDE/PUR互穿聚合物网络(IPNs)。PUR的加入提高了IPNs的韧性,降低了刚性。当PUR质量分数为30%时,与纯DCPDE相比,IPNs的拉伸强度相对稳定,冲击强度增加了16.4 kJ/m²,断裂伸长率增加了12.4%,弯曲强度略有降低。IPNs的热分解温度在360℃以上,热稳定性良好。

EP/酸酐/胺类促进剂固化体系 先进土木工程材料教育部重点实验室等^[2]以液体甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)为固化剂,选用多种胺类促进剂对双酚A缩水甘油醚类EP固化体系进行研究,发现脂环胺(*N,N'*-二甲环己胺)、脂肪胺[三(二甲胺基丙基)胺]及季胺盐(2,2-二

甲基丙酸季胺盐)可以促进双酚A缩水甘油醚类EP/液体MeTHPA固化体系的固化,并能使该体系的固化温度从160℃降低到100~120℃,力学性能达到玻璃钢缠绕和灌封浇注料的要求。

EP/Al(MBP)阻燃复合材料 江汉大学^[3]研究发现甲基基次磷酸铝[Al(MBP)]是EP的高效阻燃剂。当其质量分数为15%时,可使EP/Al(MBP)阻燃复合材料的极限氧指数(LOI)达到29.6%,垂直燃烧等级达UL 94 V-0级。Al(MBP)与EP的相容性较好,对复合材料的力学性能影响不大。复合材料的玻璃化转变温度(*T_g*)明显提高。

微胶囊红磷阻燃EP 辽宁工程技术大学等^[4]以预先合成的密胺甲醛树脂预聚物为壳,通过原位聚合法制备了微胶囊红磷,观察到微胶囊红磷颗粒表面包覆一层网状的壳材料。微胶囊红磷阻燃EP的耐热性和质量保持率明显提高,当微胶囊红磷质量分数为10%时,其阻燃EP的阻燃性能达到UL 94 V-0级,优于红磷阻燃EP。微胶囊红磷阻燃EP的拉伸强度为30.3 MPa,冲击强度为11.4 kJ/m²,分别比相同用量的红磷阻燃EP提高了6.0%和21.3%,其冲击强度较纯EP提高了17.5%。

联系人:赵志鸿

收稿日期:2013-02-20

溴/氮本质阻燃 EP 河南大学等^[5]对反应型磷/氮阻燃剂聚 *N*-(2,3,5,6-四溴对二甲苯基)-*N*-乙基胺(BNFR)阻燃 EP 的阻燃性能进行研究。发现 BNFR 分子中含有 Br 和 N 两种阻燃元素,气相和固相阻燃机理同时起作用,因此阻燃效率较高,向 EP 中添加质量分数为 12% 的 BNFR 可使其 LOI 达到 30%,600℃时的残炭率高于 10%。

新型含磷 EP 预聚物 江汉大学^[6]对 EP/2-甲基-2,5-二氧-1,2-氧磷杂环戊烷(OP)/间苯二酚预聚物的反应可行性及其自固化/阻燃性能进行了研究。EP/OP/间苯二酚预聚物可以进行反应生成含磷 EP 预聚物,该预聚物有一定的自固化能力,且固化后 EP 具有良好的阻燃性能,固化后 EP 的 LOI 为 25.0%,相比普通 EP 的 LOI(19.8%)有所提高,垂直燃烧测试达到 UL 94 V-0 级。

EP/PEI/CB 复合材料 桂林电子科技大学^[7]利用反应诱导方法设计制备了炭黑(CB)包覆 EP 微球/聚醚酰亚胺(PEI)(EP/PEI/CB)复合材料。在复合材料中,CB 选择性分布在 PEI 相中并形成较规则的立体网状连续相,EP 微球为分散相,大小约为 30 μm,与 EP/CB 相比具有更低的体积电阻率。复合材料属于一种谐振腔式吸波体,在 33~40 GHz 范围具有较好的吸波性能且优于 EP/CB。

EP/CB/SiO₂ 复合材料 西北工业大学^[8]以 SiO₂ 为添加剂,低结构 CB 为导电填料,EP 为基体树脂,MeTHPA 为固化剂,采用超声分散溶液混合法制备 EP/CB/SiO₂ 复合材料。随 SiO₂ 含量增加,复合材料的室温体积电阻率先下降后上升,当 SiO₂ 质量分数为 0.5% 时,体积电阻率达到最小值;复合材料仍具有正温度系数(PTC)和负温度系数(NTC)效应,但其 PTC 强度小于 EP/CB 体系,NTC 效应也弱于 EP/CB 体系。

GAPUR 增韧 EP 中国工程物理研究院激光聚变研究中心等^[9]以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚丙二醇为主要原料,制得异氰酸酯基(—NCO)封端的 PUR 预聚体,然后利用缩水甘油进行再封端,制得缩水甘油封端 PUR(GAPUR),研究了以间苯二甲胺作为固化剂固化 EP/GAPUR 复合体系的力学性能。结果表明,在 60℃ 固化 2 h,体系可完全固化;GAPUR 的加入显著提高了 EP 的韧性。

PPGDGE 增韧 EP 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室(燕山大学)^[10]以聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)为增韧剂改性 EP E-51/甲基四氢邻苯二甲酸酐固化体系。PPGDGE 的加入提高了 EP 体系的力学性能,当其质量分数为 15% 时,体系的韧性提高了 65%;同时 PPGDGE 较大幅度提高了 EP 的形状记忆性能,当 PPGDGE 质量分数为 10% 时,体系最大形变量增加了约 43%,形状回复速率提升了 75%;当 PPGDGE 质量分数为 15% 时,体系固定率提高了

2.2%,回复率提高了 4.5%,且形状重复性也有较大提高。

PESU 增韧高性能 EP 中国兵器工业集团第五三研究所^[11]利用聚醚砜(PESU)增韧 EP,制备了 TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚 A 固体 EP/PESU 共混体系。加入 PESU 可提高 EP 的强度和韧性且基本不影响 EP 的弹性模量,当 PESU 用量为 8 份时,共混体系具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。当 TDE-85 EP/四官能团 EP/双酚 A 固体 EP 质量比为 70/5/25 时,共混体系的拉伸强度和断裂伸长率最高。

纤维素纳米纤维增强 EP 复合薄膜 南京林业大学等^[12]对杨木粉进行酸碱处理后得到纯纤维素溶液,通过超声和研磨均质两种方法对纤维素进行机械开纤处理,得到两种不同尺寸的纤维素纤维溶液。由于纤维素纤维直径的细化,研磨均质后的纯纤维素薄膜的透光率高于超声后的透光率,并且比普通打印纸提高近 4 倍。浸渍 EP 的复合薄膜透光率也随着纤维素纳米纤维直径减小而提高,研磨均质后的复合薄膜透光率与纯 EP 相比,仅损失 3%。表明研磨均质的纤维素纳米纤维增强 EP 复合薄膜可作为高透明性材料使用。

EP/聚己内酯/聚硅氧烷复合体系 北京航空材料研究院^[13]采用端硅氧烷基聚己内酯/聚硅氧烷混合物(PCL-TESi/PDMS-TESi)作为增韧剂和无机前驱物,通过与 EP 共混制得 EP/聚己内酯/聚硅氧烷复合体系。当复合体系中 PCL-TESi/PDMS-TESi 与 EP 质量比为 5:5 时,断裂伸长率提高到 27%,拉伸强度基本不变,5% 失重时的热分解温度从 155.8℃ 提高到 310.2℃,在 50℃ 蒸馏水中浸泡 7 d 后质量变化率小于 1%。

高韧性 EP 基体 中国科学院化学研究所^[14]以 *N,N,N',N'*-四缩水甘油基-1,3-间苯二甲胺(TGMXDA)和双酚 F 环氧(DGEBF)作为基体,以 4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]联苯(6FBAB)和 3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)作为固化剂,制备了新型 EP 基体。TGMXDA-DGEBF/6FBAB-3,3'-DDS 树脂体系固化物具有良好的力学性能,拉伸强度达到 101 MPa,冲击强度大于 20 kJ/m²,断裂伸长率大于 6%。同时,该树脂体系还具有好的耐热稳定性,在氮气中的失重 5% 时温度大于 330℃。

电子束固化 EP/PVP-MWNTs 复合材料 上海交通大学^[15]先制得聚乙烯吡咯烷酮(PVP)非共价功能化多壁碳纳米管(MWNTs)(PVP-MWNTs),而后利用电子束辐射固化制备 EP/PVP-MWNTs 复合材料。发现 MWNTs 表面有 PVP 包覆,PVP-MWNTs 在 EP 中有良好的分散性。当 PVP-MWNTs 质量分数为 1.0% 时,复合材料的拉伸弹性模量较纯 EP 提高 25%。PVP-MWNTs 提高了 EP 的储能模量。

MAH 等离子体功能化 CNTs 改性 EP 赣南师范学

院等^[16]用等离子体诱导马来酸酐(MAH)修饰碳纳米管(p-CNTs),使其表面高度功能化,并将其引入EP固化体系,制备EP/p-CNTs纳米复合材料。经p-CNTs掺杂的复合材料力学性能显著提高,在优化的等离子体功能化条件(功率30 W、时间20 min、温度120℃)下,当p-CNTs质量分数为0.3%时,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率及简支梁缺口冲击强度较纯EP分别提高了83%,484%,208%,101%。

PUR改性烯丙基EP 北京化工大学^[17]采用—NCO封端的聚丙二醇(PPG2000)预聚体与烯丙基EP(DADGEBA)中的一OH反应,将PUR柔性链段引入EP结构中。发现PUR链段可以改善DADGEBA的韧性,并且两者相容性较好,同时接枝并不影响EP中的烯丙基双键和环氧基团;当DADGEBA与PUR的质量比为100:10时,黏流活化能为67.9 kJ/mol,固化物韧性和强度同时提高,耐热性较好。

含硅磷杂化物的EP固化物 中国科学院广州化学研究所等^[18]利用 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷与磷酸合成一种含磷硅烷偶联剂,将其与正硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷反应得到一种硅磷杂化物(HSP)。将HSP加入到双酚A型EP中,以4,4'-二氨基二苯基甲烷为固化剂,制备了含硅磷杂化物的EP固化物。当HSP用量占EP质量的30%时,与纯EP固化物相比,其 T_g 提高5℃,700℃时的残炭率提高68.4%,LOI达到27.2%。

苯硅醇改性EP 大连工业大学^[19]以一苯基硅三醇单体(CAB)为改性剂,与EP接枝共聚,制备EP-CAB共聚物。共聚物分子链上有Si—O—C键生成;当CAB质量分数为10%时,EP-CAB共聚物的折射率为1.5337,在300~800 nm紫外-可见光范围内,其透光率均高于80%,优于EP,而接触角和吸水率分别为85.1°和0.2125%;加入CAB使共聚物的耐热性明显提高。

聚硅氧烷-氢化双酚A EP 武汉理工大学^[20]采用氢化双酚A EP和含活性基团的聚硅氧烷合成聚硅氧烷-氢化双酚A EP(PSEHBA)。PSEHBA只有一个玻璃化转变区且其 T_g 比纯聚硅氧烷高32.1℃,具有良好的贮存稳定性。

EP/PS-b-PAH-MWNTs纳米复合材料 西北工业大学^[21]采用原子转移自由基聚合法合成了嵌段共聚物聚苯乙烯/苯乙基苄丁酸酯(PS-b-PAH),并将其对MWNTs进行非共价键表面修饰(PS-b-PAH-MWNTs),采用浇注成型法制备了EP/PS-b-PAH-MWNTs纳米复合材料。当PS-b-PAH-MWNTs质量分数为0.8%时,纳米复合材料的渗透值为0.124%,较EP/MWNTs大幅降低;电导率为 1×10^{-3} S/cm,较EP/MWNTs提高了3~4个数量级。

耐高温拉挤EP基体 常熟佳发化学有限责任公司^[22]

采用自行研制的多官能缩水甘油胺-醚型EP、液态酸酐与改性芳香胺固化剂为基本原料,引入原位分相增韧技术,制备了耐高温拉挤成型复合材料的EP基体,其具有综合强度高、耐高温、固化速度快等特点,复合促进剂避免了快速成型过程中高温反应集中放热的缺点,降低了体系内应力,满足了复合材料拉挤制品力学性能与快速成型工艺性能要求。

高折光指数含硅EP 南通职业大学等^[23]将二苯基二氯硅烷经过氢化铝锂还原为二苯基硅烷,再与4-乙烯基环氧环己烷进行硅氢加成后合成了一种新型含硅EP——二[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二苯基硅烷(EODPS)。该树脂的折光指数达到1.567,并具有较好的透明度。与脂环族EP相比,EODPS具有更高的热稳定性和更低的吸水率,可用于LED封装。

EP/超支化EP/Al₂O₃纳米复合材料 上海大学^[24]以偏苯三酸酐(TMA)和二缩三乙二醇(TEG)为原料,合成了端基为两个羧基及一个羟基的AB₂型单体,以TMA为核,采用一步法制备了新一代超支化聚酯,然后在相转移催化剂下与环氧氯丙烷反应进行端基环氧功能化制备了超支化EP(HTTE-1)。利用HTTE-1与Al₂O₃纳米粒子复合改性EP制备三元纳米复合材料。三元纳米复合材料的韧性优于单独填充纳米粒子体系,热导率得到提高。

HTPB改性EP 西安交通大学等^[25]采用端羟基丁二烯液体橡胶(HTPB)对EP进行改性,发现HTPB的羟基与环氧基团发生了化学反应。HTPB改性EP的热稳定性下降;低橡胶用量下EP的弯曲、拉伸强度和冲击强度显著提高。HTPB颗粒均匀分布于EP基体中并在固化时形成相分离。改性EP的电绝缘性及介电性能均得到明显改善。

2 PUR及其塑料

连续GF增强硬质PUR泡沫复合材料 中国航天科工集团第六研究院等^[26]使用浇注成型工艺制备了连续玻璃纤维(GF)增强硬质PUR泡沫复合材料。GF表面经偶联剂处理能够提高复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量;复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随着GF直径的增大而逐渐减小;加入连续GF可大大提高复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量,且其随着GF体积分数的增加而增大。

基于大豆蛋白的高回弹PUR泡沫塑料 西安科技大学^[27]以大豆分离蛋白、高活性聚醚、聚合物多元醇、交联剂、发泡剂、泡沫稳定剂和混合异氰酸酯为原料,通过自由发泡、常温熟化制备了大豆蛋白基高回弹PUR软质泡沫塑料。随着大豆蛋白质(SPI)含量增加,泡沫塑料的密度、尺寸稳定性提高,压陷硬度和舒适因子提高;回弹率下降,断裂伸长率减小,而拉伸强度先增大后减小。SPI能够提高PUR的热稳定性,但最好低于150℃使用。

PUR/SiO₂ 杂化材料 中煤科工集团上海研究院检测中心等^[28]采用在 PUR 主链中引入硅烷偶联剂,然后在碱性且潮湿的条件下加入正硅酸乙酯与硅烷偶联剂缩合形成 SiO₂,制备出 PUR/SiO₂ 杂化材料。生成的 SiO₂ 与 PUR 形成较强的化学作用,而不是简单的共混,同时随生成的 SiO₂ 的增多,杂化材料的热学性能和力学性能都有大幅提高。

聚醚型 PUR/EP IPNs 体系 常州大学^[29]以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚及双酚 A 型 EP 为原料,经共聚合成了 PUR/EP IPNs。随 PUR 中两官能度聚醚用量增加,IPNs 体系的亲水性增强,表面自由能增大;此外,随 EP 含量增加,IPNs 体系的疏水性增强;PUR 结构及 EP 含量对 IPNs 体系力学性能影响较大。

生物质基 PUR 泡沫 南京工业大学等^[30]用稻壳、液化剂和催化剂制备生物质液化多元醇,并以此生物质液化多元醇、辛酸亚锡、三乙烯二胺、有机硅匀泡剂、去离子水和多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)等为原料成功制备了生物质基 PUR 泡沫。随着 PAPI 用量的提高,泡沫的密度减小,拉伸强度提高,吸油倍率增加,在 3 种不同的油品(苯、甲苯和柴油)中,其对柴油的最大吸油量最低,对苯的最大吸油量最高,达到 18 g/g。

具有 NTC 效应的导电 PUR 硬质泡沫 高分子材料工程国家重点实验室^[31]采用高能球磨分散方法制备了稳定的聚合物多元醇/CNTs 分散液,并通过原位聚合制备了导电 PUR/CNTs 硬质泡沫。CNTs 的加入会降低泡孔尺寸,对泡沫有较好的增强效果,当 CNTs 质量分数为 0.6%、应变达到 10% 时,泡沫的压缩强度提高 19.77%;复合材料的电导率随 CNTs 含量的升高而增加,当 CNTs 质量分数为 1.5% 时,泡沫电导率达到 2.95×10^{-2} S/m,表现出稳定的 NTC 效应。

PUR/SiO₂-MWNTs 复合材料 华中科技大学^[32]通过溶胶-凝胶法制备了厚度为 30~50 nm 的 SiO₂ 包覆 MWNTs (SiO₂-MWNTs),并与 PUR 复合制备了 PUR/SiO₂-MWNT 复合材料。由于 SiO₂ 包覆层的电绝缘作用,复合材料保持了 PUR 的电绝缘性能。同时 SiO₂ 包覆层作为过渡层,降低了 PUR 与 MWNTs 间的模量失配,减少了声子的界面散射,提高了复合材料的导热性能。当 SiO₂-MWNTs 的质量分数为 0.5% 和 1.0% 时,复合材料的热导率分别提高了 53.7% 和 63.8%。

多交联型 PUR 材料 太原理工大学^[33]以聚酯多元醇和 TDI-100 为原料,采用预聚法制备预聚体,将预聚体分成两部分分别以不同的扩链系数与扩链剂 3,5-二甲硫基甲苯二胺混合反应,再将两种配料不同的预反应物混合后浇铸成型,即为多交联体系 PUR 材料。与均一体系 PUR 材料相比,多交联体系 PUR 材料的耐撕裂性能和耐溶剂性能明显提

高,拉伸性能略微降低,微相分离更好。

磷/溴单分子阻燃硬质 PUR 泡沫复合材料 中国人民武装警察部队学院^[34]将磷/溴单分子阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯(FR)添加到硬质 PUR 泡沫中,制得阻燃硬质 PUR 泡沫复合材料。当 FR 质量分数为 15% 时,复合材料的 LOI 达到 24.1%,水平燃烧达到 HF-1 级,热释放速率平均值、热释放速率峰值、有效燃烧热及一氧化碳平均释放量分别降低 78.7%,78.4%,57.1% 和 32.2%,复合材料的火灾危险性大幅度降低。

新型 PUR 灌浆材料 北京化工大学^[35]以多异氰酸酯和聚醚多元醇为主要原料,加以催化剂和发泡剂等助剂,制备了一种新型 PUR 灌浆材料。研究发现自主研发的新型 PUR 灌浆材料比某煤矿现用的 PUR 灌浆材料固化时间短,密度大,抗压强度高,安全系数大。

大豆油多元醇基 PUR 硬质泡沫塑料 西南科技大学等^[36]用大豆油多元醇替代石化聚醚多元醇制备了 PUR 硬质泡沫塑料。随大豆油多元醇用量的增加,泡沫塑料的冲击强度和压缩弹性模量减小,压缩屈服点逐渐消失, T_g 升高;但随泡沫塑料密度的增加,其冲击强度、压缩弹性模量和储能模量都得到了提高,压缩弹性模量最高可达 56.44 MPa。

溴碳 PUR 硬质泡沫塑料 兰州理工大学等^[37]采用二乙醇胺、自制四溴双酚 A EP 为原料合成了阻燃聚醚多元醇组分;采用 TDI、聚乙二醇(PEG)、三羟甲基丙烷为原料,在二月桂酸二丁基锡的作用下,通过逐步聚合反应得到异氰酸酯组分;将两组分按一定比例进行发泡得到阻燃 PUR 硬质泡沫塑料。与不添加阻燃剂的 PUR 硬质泡沫塑料相比,制得的阻燃 PUR 硬质泡沫塑料的吸热峰温度从 294.8℃ 提高到 303.8℃。

PUR/EP 泡沫塑料 北京化工大学^[38]采用环己烷、水为共发泡剂制备了 PUR、EP 和 PEG 为主体成分的硬质泡沫塑料。随 PEG 用量增加,泡沫塑料的压缩强度和冲击强度均呈现先增大后减小的趋势,当 PEG 用量为 30 份时,泡沫塑料的压缩强度和冲击强度均达到较佳水平;EP 能够提高泡沫塑料的热分解温度,且当其用量为 15~20 份时,泡沫塑料的压缩强度和冲击强度均较高;泡沫塑料的压缩强度、冲击强度在环己烷与水的质量比为 10:1 时达到最大值。

可吸附铜(II)的功能 PUR 泡沫 聊城大学等^[39]以组合聚醚、多异氰酸酯和 8-羟基喹啉等为原料,制备了含喹啉基团的功能 PUR 泡沫,研究了该泡沫对铜(II)的吸附性能,并用于含铜废水的处理。将泡沫置于铜(II)浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 的 50 mL 溶液(pH=6)中,当 8-羟基喹啉用量为 2.0 份时,泡沫对铜(II)的饱和吸附容量为 19.18 mg/g;吸附平衡时间为 2 h,对废水中铜(II)的去除率可达 91.48%。

含亚胺基热致性液晶 PUR 桂林理工大学^[40]以对苯二酐二对苯甲酸酯(HQB), *N,N'*-二(ω -羟乙基)苯均四甲酰二亚胺(BHDI), TDI为单体,利用溶液缩聚方法,合成了含有亚胺基的3种液晶PUR。该类液晶PUR的熔点和各向同性温度随着HQB含量的增加而提高;在液晶态温度区间170~190℃范围内显示液晶行为,并呈现向列相织构;其广角X射线衍射图在2 θ 角为15°~32°范围内有一组强度不等的衍射峰;合成的液晶PUR具有较高的热稳定性。

PUR/n-HA复合材料 华南农业大学^[41]以模拟体液(SBF)为介质,采用仿生法制备了纳米羟基磷灰石(n-HA),通过原位聚合法制备了PUR/n-HA复合材料。在SBF中用浓度为0.200 mol/L硝酸钙溶液可制得具有良好结晶度的n-HA,由此制备的PUR/n-HA复合材料开孔率良好,有望成为一种性能良好的医用组织支架材料。

咪唑型离子液体阻燃 PUR 硬质泡沫 沈阳航空航天大学等^[42]研究了咪唑型离子液体阻燃硬质PUR泡沫的性能。咪唑型离子液体对硬质PUR泡沫具有很好的阻燃效果,与1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)相比,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)的阻燃效果较好,LOI随着离子液体的添加量增加而增加,当[BMIM]PF₆质量分数为25%(相对组合聚醚)时,阻燃效果最好,LOI达到24.2%,水平燃烧速度降低,具有很好的自熄性。

NH₄H₂PO₄/三聚氰胺阻燃 PUR 硬质泡沫 南京工业大学^[43]以不同质量比的NH₄H₂PO₄和三聚氰胺作为阻燃体系加入组合聚醚中,与PAPI混合制备阻燃PUR硬质泡沫。当NH₄H₂PO₄/三聚氰胺质量比为20:5且添加质量分数25%的该复配阻燃剂时,泡沫的物理力学性能较佳,其LOI为26.5%,残炭率为63.0%。

3 PF及其塑料

木质素基PF泡沫塑料 黄山学院等^[44]研究了木质素基可发性PF(LPF)及其泡沫塑料的结构与性能。结果表明,采用酚化木质素制备的LPF具有比PF更低的游离甲醛(质量分数为0.35%)和更低的游离苯酚(质量分数为0.59%);LPF泡沫塑料具有比PF泡沫塑料更高的闭孔结构、更好的热稳定性、阻燃性能、力学性能、保温性能和防水性能。

酸固化剂固化PF泡沫塑料 中国林业科学研究院林产化学工业研究所^[45]以多聚甲醛代替部分甲醛溶液制备高固体含量可发性PF,然后在70℃发泡制备PF泡沫塑料。制备的PF泡沫塑料性能较优,密度为51.82 kg/m³,初始分解温度为155℃,900℃时的质量保持率为52.6%,弯曲及压缩强度分别为0.2、0.355 MPa,掉渣率为25.7%,LOI为48.5%,孔径分布在100~200 μ m的范围内。

固体润滑剂改性PF/芳纶复合材料 株洲时代新材料

科技股份有限公司^[46]以PF为基体,芳纶纤维织物为增强层,采用热压成型工艺制备了PF/芳纶复合材料。研究发现,聚四氟乙烯(PTFE)、石墨、MoS₂均能降低PF/芳纶复合材料的力学性能;MoS₂对PF/芳纶复合材料摩擦系数的影响不大,但能降低磨耗,而PTFE与石墨均能降低摩擦系数与磨耗,并显著增加摩擦稳定性,其中石墨使PF/芳纶复合材料的摩擦系数降低25%,磨耗降低两个数量级。

PA改性PF及其泡沫 航天材料及工艺研究所^[47]采用聚酰胺(PA)对PF进行改性,并通过化学发泡法制备了不同含量PA改性PF泡沫。PA与PF发生了共固化反应;PF的反应活性随着PA含量的增加逐渐降低;PA有效地改善了PF泡沫的韧性;PF泡沫弯曲强度随着PA含量的增加呈现先增加后减小的趋势。当PA质量分数为10%时,PF泡沫弯曲强度达到最大,比未改性的提高了约81%,在此含量下,泡沫泡孔结构最好,泡孔大小均匀,平均直径约为400 μ m。

PF/TiC/石墨复合材料双极板 南通大学等^[48]以改性PF, TiC和石墨粉为原料,通过一次模压成型工艺制备了质子交换膜燃料电池复合材料双极板。随PF含量增加,双极板的导电性能降低,力学性能升高;随成型压力增大,导电性能和力学性能都呈升高趋势;随TiC含量增加,力学性能增强,导电性能呈先增大后减小的趋势。当PF和TiC质量分数各为10%、成型压力为60 MPa时,双极板的弯曲强度大于36 MPa,压缩强度大于30 MPa,体积电导率大于150 S/cm。

高分子量热固性PF 北京航空航天大学^[49]先合成热塑性PF母体,再对其进行羟甲基化反应得到相对分子量800以上的热固性PF。随树脂分子量增大,其凝胶时间缩短,在150℃可以实现3 min内完全固化。同时随着原料Novolac树脂分子量增大,其改性后树脂溶液的黏度呈增长趋势,凝胶时间缩短;羟甲基化率的增加可显著降低改性后树脂溶液的凝胶时间,但对溶液黏度的影响不明显;反应12 h后对于凝胶时间和溶液黏度影响很小。

快固型钛酸酯杂化PF 北京航空航天大学^[50]通过钛酸四丁酯与热塑性PF的酯交换反应合成了一类快速固化型杂化PF。随钛酸四丁酯用量增大,杂化PF的分子量明显增大,凝胶时间缩短,杂化PF溶液的黏度增大,并基本呈线性关系。钛酸酯键有效改进了PF的粘接性。

催化剂催化PF树脂及其泡沫塑料 中国林业科学研究院林产化学工业研究所^[51]分别以Ba(OH)₂, 三乙胺[(C₂H₅)₃N], NaOH为催化剂,利用多聚甲醛代替甲醛溶液合成3种高固体含量可发性PF,并在70℃发泡制备酚醛泡沫塑料。3种催化剂的催化效率依次为:NaOH>(C₂H₅)₃N>Ba(OH)₂。以NaOH为催化剂制备的PF及其泡沫塑料的

综合性能最优。

环保可发性甲阶 PF 中国林业科学研究院林产化学工业研究所等^[52]采用多聚甲醛代替 37% 甲醛溶液与苯酚逐步加成聚合,合成了可发性甲阶 PF。缩聚反应温度为 90℃、催化剂质量分数为 5%(以苯酚质量计)时,可得到性能优良的可发性甲阶 PF,其黏度为 2.6 Pa·s,游离甲醛质量分数为 1.23%,游离苯酚质量分数为 5.13%。

含氮 PF 株洲时代新材料科技股份有限公司^[53]研究了原料配比、催化剂种类及用量和 pH 值对合成含氮 PF 的影响。结果表明,当酚、醛、有机胺的配比为 10:8:2,催化剂 M2 用量为 4%,pH 值为 10 时,合成的含氮 PF 产率最高,含氮量最大。用该含氮 PF 与 EP 复配制备的玻璃布层压板具有较好的阻燃性能、力学性能和电气性能。

三维间隔连体织物 PF 泡沫复合材料 航天材料及工艺研究所^[54]制备了三维间隔连体织物 PF 泡沫复合材料。随着复合材料密度增加,泡沫孔的刚性提高,纤维增强效应增加,复合材料的压缩强度近似呈现指数增长;而随着三维间隔连体织物高度的增加,压缩强度呈现下降趋势;泡沫与纱线之间的协同增强效应使复合材料在灼烧后保持良好的几何形状,经过最高热面温度 1200℃ 的石英灯静热测试后,1200 s 时背面温度为 151.1℃。

PF/CF 布复合材料 长春工业大学^[55]以碳纤维(CF)布为增强相,丁苯橡胶为增韧剂,通过模压成型工艺制得 PF/CF 布复合材料。发现丙酮处理 CF 布、氧化处理 CF 布及加工成型温度的提高都能改善纤维与基体的结合程度,提高界面结合力。但氧化处理 CF 布随着加工成型温度的提高易断裂,对复合材料的增强作用有所减弱。当丁苯橡胶质量分数为 12% 时,复合材料的加工及冲击性能最佳。

4 UP 及其塑料

钛酸钾晶须增强 UP 先进土木工程材料教育部重点实验室^[56]应用硅烷偶联剂、硬脂酸和钛酸酯偶联剂对钛酸钾晶须 (PTW) 进行表面处理,考察了偶联剂种类和 PTW 用量对 UP/PTW 复合材料力学性能的影响。结果表明,用 3 种偶联剂表面改性的 PTW 能够显著提高 UP 的力学性能,其中以硬脂酸为最好。当硬脂酸表面改性的 PTW 质量分数为 2.5% 时,UP/PTW 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高约 57% 和 39%。

PUR 型 UP 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心^[57]采用两步法由二元醇、二元酸酐和 TDI 合成了一种 PUR 型 UP。当乙二醇:邻苯二甲酸酐:顺丁烯二酸酐物质的量比为 1.2:0.7:0.3、反应温度为 205℃、反应时间 8 h、酸值在 40 mg KOH/g 以下时,PUR 型 UP 涂膜性能较好。

木纤维增强 UP 基复合材料 东北林业大学^[58]以 UP

和 Kraft (牛皮纸) 木纤维为原料,以乙烯基异氰酸酯为偶联剂,制得了拉伸强度高达 167.6 MPa 的热固性木塑复合材料。由于乙烯基异氰酸酯使复合材料界面形成牢固的化学键结合,因而复合材料的力学性能和耐湿热性能显著提高;适当增加成型压力能改善复合材料的界面结合效果并提高拉伸性能;湿热老化后,与未改性相比,偶联剂改性复合材料的拉伸性能降幅明显减小。

气干性耐腐蚀 UP 保利民爆济南科技有限公司^[59]用顺酐和二醇制得耐腐蚀 UP,再将其与由三羟甲基丙烷二烯丙基醚 (TMPDE),TDI 和苯乙烯反应得到的含有气干性基团的预聚物接枝聚合,得到气干性耐腐蚀 UP。当耐腐蚀 UP,TDI,TMPDE 及苯乙烯的质量比为 10:1:1:2,聚合温度为 75~85℃,反应时间为 2.0 h 时,制得的 UP 性能最佳,冲击强度为 7.56 kJ/m²,弯曲强度为 71.7 MPa,弯曲弹性模量为 3.21 GPa,热变形温度为 110℃,其可耐强酸、强碱、强氧化介质的长期腐蚀,气干性好,固化优良。

废聚酯薄膜制备 UP 衡水学院^[60]以废聚酯薄膜为原料制备 UP。以有机锡类和乙酸锌为复合催化剂,当反应温度为 210~225℃、废聚酯薄膜与顺丁烯二酸酐物质的量比为 1:2.7 时,所得 UP 产品性能最优,其力学性能、耐热性和耐腐蚀性均优于邻苯型 196# UP。

UP/GO 原位复合材料 桂林理工大学^[61]采用原位聚合法制备了 UP/氧化石墨烯 (GO)(UP/GO) 复合材料。当 GO 质量分数为 0.50% 时,复合材料的冲击强度提高 14.69%;当 GO 质量分数为 0.25% 时,复合材料的弯曲强度提高 13.89%;当 GO 质量分数为 0.75% 时,其对复合材料电性能影响不大,且使复合材料的体积磨损率降低 54.7%。

5 BMI 及其塑料

紫外光照射新型 BMI 基复合材料 无损检测技术教育部重点实验室 (南昌航空大学) 等^[62]利用紫外灯对 T700 CF 增强 BMI 基复合材料 (5429/T700) 进行 90 d 的紫外光照射后,5429/T700 表面纤维出现裸露,树脂基体有脱落的现象;而复合材料的面内压缩强度和弯曲强度保持较好。透射峰面积的变化、纤维裸露及 T_g 的降低表明了 90 d 紫外光照射会使 BMI 基体的酰亚胺环裂解。

N,N'-二(6-氨基正己基)对苯二甲酰胺 BMI 常熟理工学院^[63]以对苯二甲酸二甲酯,1,6-己二胺为起始原料,合成了一种新型二胺 N,N'-二(6-氨基正己基)对苯二甲酰胺 (BAHTPA),进而以该二胺与 MAH 为原料,合成了一种新型内扩链型 BMI (BAHTPA BMI)。BAHTPA BMI 的热分解温度为 420℃,保持了较好的热稳定性。

改性 BMI 四川大学^[64]在 BMI 中引入了二元胺、2,2'-(1,3-苯)双(4,5-二氢)恶唑啉 (1,3-BOX) 和改性剂苯

胺型乙烯基苄基化合物(N-DVBA)。研究发现,N-DVBA降低了反应体系的固化温度,二元胺和1,3-BOX提高了体系的韧性。改性BMI的 T_g 达279.1℃,弯曲强度和拉伸强度分别为133.80,88.50 MPa,断裂伸长率为3%,介电常数为3.79,介电损耗(1 MHz)为0.010。

RTM用BMI R801树脂 航天材料及工艺研究所^[65]对一种新型树脂传递模塑(RTM)用BMI R801的固化反应特性、成型工艺及其制备的复合材料性能进行了研究。结果表明,该树脂体系的固化温度为170℃~220℃;在70~120℃,树脂黏度增长缓慢,具有不少于7 h的适用期;在90℃左右时,其初始黏度小于100 mPa·s,工艺操作窗口时间大于等于10 h;由该树脂制备的MT300 CF复合材料在300℃时的压缩、弯曲、层剪性能保持率均大于等于63%。

增韧BMI/烯丙基BOZ共混物 华东理工大学^[66]以间甲苯胺、烯丙基双酚A和多聚甲醛为原料,合成了一种烯丙基型BOZ(BA-mt),将其与二苯甲烷型BMI、烯丙基双酚A以不同比例进行熔融共混,制得增韧BMI与烯丙基BOZ的共混物。加入10份BA-mt后,共混物的 T_g 为319℃,弯曲强度为44 MPa,弯曲弹性模量为3.76 GPa。共混物的吸水率随BA-mt的加入而下降。

PPENK增韧改性BMI 辽宁省高分子科学与工程重点实验室等^[67]采用溶液法制备了BMI/杂萘联苯聚芳醚腈酮(PPENK)共混体系。共混体系的冲击强度为1.83~2.95 kJ/m²,拉伸强度为68~84 MPa,拉伸弹性模量为1.14~1.53 GPa。共混体系在氮气气氛中5%热失重温度为420~426℃。

BMI/GO纳米复合材料 福州大学^[68]通过溶剂超声剥离法制备BMI/GO纳米复合材料。该纳米复合材料比BMI树脂具有更好的力学性能和耐热性能。当GO用量为基体树脂质量的1%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为87.7,142.1 MPa和15.9 kJ/m²,当GO用量为基体树脂质量的1.25%时,其1000℃时的残炭率达41.3%。

PEI增韧共聚BMI 郑州大学等^[69]采用二烯丙基双酚A、烯丙基酚醛改性4,4'-二氨基二苯甲烷BMI共聚制备了新型的BMI(简称ABD)。以ABD为基体、PEI为增韧剂,采用共混法制备了共聚BMI/PEI共混体系。该共混体系黏度较低,室温下为液态,其冲击强度为8.99 kJ/m²。当PEI质量分数为15%时,共混体系的冲击强度达到16.9 kJ/m²,比基体树脂提高了88%。

6 CE及其塑料

偶联剂表面处理纳米SiC改性CE 渭南师范学院^[70]采用模塑法制备CE/纳米SiC复合材料,考察了小分子硅

烷偶联剂KH560和大分子硅烷偶联剂SCA-3表面处理纳米SiC对CE耐热性能的影响。两种偶联剂均能有效地提高其耐热性,在低于400℃时SCA-3的改性效果优于KH560,但在400~750℃时相反。

CE/EP/苯基三硅羟基倍半硅氧烷复合材料 南京信息职业技术学院等^[71]将苯基三硅羟基倍半硅氧烷(T7)引入CE和EP复合体系,制备了CE/EP/T7复合材料。T7能均匀分散于树脂基体中,并参与了复合体系的固化反应;T7的加入有助于提高复合材料的储能模量和 T_g ;含T7的复合材料仍保持优异的热稳定性,且在高温阶段的热分解残余量随T7的含量增加而增大,有利于提高复合材料的阻燃性能。

改性双酚A型CE体系 华东理工大学^[72]考察了在水煮及50℃,96%相对湿度环境下湿热处理后改性双酚A型CE体系的吸湿性、热性能及介电性能的变化规律。结果表明,随着体系中四甲基对二甲苯型碳酸酯(BBZCy)用量的增大,体系的吸水率、介电常数和介电损耗均逐渐减小,同时BBZCy的加入有效提高了体系的耐湿热性能。当BBZCy质量分数为30%时,体系的综合性能最优,50℃,96%相对湿度环境下湿热处理500 h的吸水率为0.87%, T_g 为275℃,介电常数和介电损耗分别为2.90和 3.9×10^{-3} 。

CE/MMA SIPNs 渭南师范学院^[73]在加热熔融的CE中加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体(同步合成法)或MMA预聚体(异步合成法)并引发使其发生本体聚合,制备了具有半互穿聚合物网络(SIPNs)结构的CE/PMMA SIPNs。SIPNs的形成使CE体系的力学性能和耐热性能都有较大的提高,冲击强度、弯曲强度及 T_g 分别提高了97.8%,58.6%和65℃。

二甲苯型CE/EP固化体系 华东理工大学^[74]通过介电性能和吸水率测试,研究了二甲苯型CE(DMBPCN)与EP不同配比对DMBPCN/EP固化体系性能的影响。随着DMBPCN用量增加,固化体系中极性基团减少,介电性能提高。当DMBPCN质量分数为90%时,固化体系在沸水中浸泡100 h后的吸水率仅为0.64%。固化体系的耐水性能和介电性能较常用的双酚ACE/EP体系高。

BN粒子增强CE基复合材料 西安科技大学^[75]在GF布增强CE基复合材料中加入氮化硼(BN)粒子,制得CE/GF布/BN复合材料。经偶联剂处理的BN粒子使体系的凝胶时间缩短,反应活性略有提高。BN粒子的加入可以明显提高复合材料的弯曲强度和层间剪切强度,当BN质量分数为8%时,复合材料的弯曲强度和层间剪切强度达到最大值,分别提高了5%和36%。加入BN粒子后,复合材料的起始热分解温度较未填充体系有所提高,耐热指数和热稳定性相应提高。

CE/T8 复合材料 南京信息职业技术学院等^[76]采用八(γ-氯丙基)多面体低聚倍半硅氧烷(T8)改性CE,制备了系列CE/T8复合材料。T8的加入能明显提高复合材料的冲击性能,当T8质量分数为10%时,复合材料的冲击强度较纯CE提高了12.29 kJ/m²;复合材料在高温阶段(大于500℃)的热稳定性与纯CE相比有一定提高,有助于改善CE的阻燃性能;T8的加入使复合材料的 T_g 和储能模量均有所降低。

二烯丙基双酚A改性CE 南京理工大学等^[77]采用二烯丙基双酚A(DBA)对CE进行改性,发现DBA对CE具有明显的催化作用和增韧效果。当DBA质量分数为5%时,改性CE的固化反应活化能最小(62.16 kJ/mol);当DBA的质量分数为10%时,改性CE固化物的冲击强度达到纯CE的2.07倍,储能模量和 T_g 均有所降低。

7 BOZ 及其塑料

改性纳米SiO₂填充BOZ 西北工业大学^[78]用超支化聚硅氧烷修饰纳米SiO₂粒子(HBPSi-SiO₂),将其加入到BOZ中制备了BOZ/HBPSi-SiO₂复合材料。HBPSi-SiO₂具有比普通处理的纳米(Nano-SiO₂)更优异的减摩抗磨效果。相对于纯BOZ,BOZ/Nano-SiO₂复合材料的磨损率降低了59.4%,而BOZ/HBPSi-SiO₂复合材料的磨损率降低了87.2%,摩擦系数也有所降低。

纳米SiO₂改性BOZ/BMI/BADCy共混物 西北工业大学^[79]研究了纳米SiO₂含量对BOZ/BMI/双酚A型CE(BADCy)/纳米SiO₂复合材料力学性能、热性能和吸水性能的影响。结果表明,当纳米SiO₂质量分数为3%时,复合材料具有较高的强度和良好的韧性,其缺口冲击强度和弯曲强度比BOZ/BMI/BADCy共混物分别提高了11.6%和8.5%,同时具有优异的耐热性,其初始热分解温度和最大热分解温度分别为343.2℃和430.3℃。

BOZ/含磷EP/含氮PF共混体系 四川大学^[80]在双酚A型BOZ中引入含磷EP、含氮PF,制备了三元共混浇铸体。在共混体系中,随着磷EP含量的增加,固化产物的初始储能模量和 T_g 均减小,同时还有效地发挥了固相、气相阻燃的作用;含氮PF的引入,除有效催化固化反应和降低固化反应温度外,还发挥了气相阻燃的作用。含磷EP和含氮PF均能有效提高热稳定性和阻燃性能;含氮PF中的氮源与BOZ中的氮源相比,其对阻燃、提高热稳定性等性能所发挥的作用更明显。

BOZ/POSS纳米复合材料 中北大学^[81]以双酚A、多聚甲醛、11-氨基十一酸和环氧化六面体倍半硅氧烷(POSS)为原料,合成了BOZ/POSS纳米复合材料。随着POSS含量的增加,复合材料的固化起始温度和终止温度呈下降趋

势,而热稳定性能提高,当POSS质量分数为5%时,其残炭率达到最大,为23.0%。

用于拉挤成型的改性BOZ体系 四川大学^[82]将PM型BOZ与EP按质量比7:3共混,加入适量的2-乙基-4-甲基咪唑作为固化剂,首次制备了能够适用于拉挤成型的改性BOZ体系。该体系150℃下的凝胶时间为5 min,60℃黏度为471 mPa·s,其浇注体的弯曲强度为156.7 MPa,弯曲弹性模量为4.9 GPa, T_g 为180℃。该体系凝胶快、黏度低、力学性能和耐热性能较好,能够满足拉挤成型工艺要求。

8 其它

DAIP改性BT树脂 华东理工大学^[83]采用间苯二甲酸二烯丙酯(DAIP)和二烯丙基双酚A对双马来酰亚胺三嗪(BT)树脂进行改性。经DAIP改性后的BT树脂黏度降低,工艺性更佳,浇铸体的拉伸强度和 T_g 均有所提高,介电常数也稍有减小,且有良好的热稳定性;另外,动态热机械分析曲线仅显示单个损耗峰,表明DAIP与BT树脂体系有良好的相容性。

高性能有机硅泡沫塑料 山东北方现代化学工业有限公司^[84]利用自制有机硅聚合物,在催化剂、固化剂、发泡剂的作用下,经加热固化制得高性能有机硅泡沫塑料。该泡沫塑料具有压缩强度高、耐高低温性优异、绝缘性和耐化学性能优良、耐老化性强以及防火阻燃等特点,应用前景广阔。

RTM用耐高温R802邻苯二甲腈树脂 航天材料及工艺研究所等^[85]研究了RTM用耐高温R802邻苯二甲腈树脂的工艺和性能。R802邻苯二甲腈树脂在140℃下的RTM工艺操作窗口不少于180 min;其在180℃时开始凝胶,固化温度为203℃,后处理温度为256℃;R802/MT300碳布复合材料在200℃下弯曲强度保持率为103.8%,500℃下弯曲强度保持率为41.1%,300℃下层间剪切强度较常温提高18%,500℃下层间剪切强度保持率为44%,其树脂与纤维界面结合良好。

参考文献

- [1] 禹欣涛,等.工程塑料应用,2012,40(4):24-26.
Yu Xintao, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):24-26.
- [2] 刘琳,等.工程塑料应用,2012,40(6):10-13.
Liu Lin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):10-13.
- [3] 刘学清,等.塑料工业,2012,40(2):79-82.
Liu Xueqing, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(2):79-82.
- [4] 洪晓东,等.工程塑料应用,2012,40(8):86-89.
Hong Xiaodong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):86-89.
- [5] 贾修伟,等.中国塑料,2012,26(5):88-93.
Jia Xiwei, et al. China Plastics, 2012, 26(5):88-93.
- [6] 蔡少君,等.中国塑料,2012,26(11):93-96.

- Cai Shaojun, et al. China Plastics, 2012, 26(11):93-96.
- [7] 刘明,等. 工程塑料应用, 2012, 40(7):13-16.
Liu Ming, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):13-16.
- [8] 唐婷,等. 工程塑料应用, 2012, 40(10):84-86.
Tang Ting, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):84-86.
- [9] 陈庚,等. 工程塑料应用, 2012, 40(11):16-18.
Chen Geng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):16-18.
- [10] 彭桂荣,等. 化工新型材料, 2012, 40(9):75-77.
Peng Guirong, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(9):75-77.
- [11] 于倩倩,等. 工程塑料应用, 2012, 40(9):22-24.
Yu Qianqian, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):22-24.
- [12] 潘佳,等. 塑料工业, 2012, 40(9):108-111.
Pan Jia, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(9):108-111.
- [13] 赫丽华,等. 材料工程, 2012(11):34-37, 71.
He Lihua, et al. Journal of Materials Engineering, 2012(11):34-37, 71.
- [14] 沈登雄,等. 宇航材料工艺, 2012, 42(2):69-72.
Shen Dengxiong, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(2):69-72.
- [15] 路雁雁,等. 宇航材料工艺, 2012, 42(4):51-54.
Lu Yanyan, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(4):51-54.
- [16] 陶丽,等. 合成树脂及塑料, 2012(3):18-22.
Tao Li, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2012(3):18-22.
- [17] 张光普,等. 化工新型材料, 2012, 40(6):114-117, 142.
Zhang Guangpu, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(6):114-117, 142.
- [18] 魏振杰,等. 高分子材料科学与工程, 2012(1):52-55.
Wei Zhenjie, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(1):52-55.
- [19] 冯钠,等. 高分子材料科学与工程, 2012(1):63-66.
Feng Na, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(1):63-66.
- [20] 潘钇安,等. 高分子材料科学与工程, 2012(3):126-129.
Pan Yi'an, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(3):126-129.
- [21] 栾静繁,等. 高分子材料科学与工程, 2012(11):72-75.
Luan Jingfan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(11):72-75.
- [22] 梁平辉,等. 玻璃钢/复合材料, 2012(S1):205-208.
Liang Pinghui, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012(S1):205-208.
- [23] 刘瑞霞,等. 热固性树脂, 2012(2):6-10.
Liu Ruixia, et al. Thermosetting Resin, 2012(2):6-10.
- [24] 付继芳,等. 绝缘材料, 2012(1):1-4, 11.
Fu Jifang, et al. Insulating Materials, 2012(1):1-4, 11.
- [25] 任文娥,等. 绝缘材料, 2012(6):30-33.
Ren Wen'e, et al. Insulating Materials, 2012(6):30-33.
- [26] 严科飞,等. 工程塑料应用, 2012, 40(12):21-24.
Yan Kefei, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):21-24.
- [27] 汪广恒,等. 塑料工业, 2012, 40(3):50-53, 73.
Wang Guangheng, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(3):50-53, 73.
- [28] 徐晓云,等. 塑料工业, 2012, 40(12):12-16.
Xu Xiaoyun, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(12):12-16.
- [29] 张洪文,等. 化工新型材料, 2012, 40(11):91-93.
Zhang Hongwen, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(11):91-93.
- [30] 杜峰,等. 化工新型材料, 2012, 40(12):123-125.
Du Feng, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(12):123-125.
- [31] 龚启春,等. 高分子材料科学与工程, 2012(2):53-56.
Gong Qichun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(2):53-56.
- [32] 赵瑾朝,等. 高分子材料科学与工程, 2012(3):104-106, 110.
Zhao Jinchao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(3):104-106, 110.
- [33] 杨茹果,等. 高分子材料科学与工程, 2012(4):129-132.
Yang Ruguo, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(4):129-132.
- [34] 卢林刚,等. 塑料, 2012(1):9-12.
Lu Lingang, et al. Plastics, 2012(1):9-12.
- [35] 刘广建,等. 塑料, 2012(4):38-39, 105.
Liu Guangjian, et al. Plastics, 2012(4):38-39, 105.
- [36] 黄玉西,等. 中国塑料, 2012, 26(1):59-64.
Huang Yuxi, et al. China Plastics, 2012, 26(1):59-64.
- [37] 崔锦峰,等. 中国塑料, 2012, 26(4):81-85.
Cui Jinfeng, et al. China Plastics, 2012, 26(4):81-85.
- [38] 张文博,等. 中国塑料, 2012, 26(6):22-27.
Zhang Wenbo, et al. China Plastics, 2012, 26(6):22-27.
- [39] 崔慧,等. 聚氨酯工业, 2012(1):31-34.
Cui hui, et al. Polyurethane Industry, 2012(1):31-34.
- [40] 黄志义,等. 高分子材料科学与工程, 2012(2):9-12.
Huang Zhiyi, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(2):9-12.
- [41] 叶心亮,等. 聚氨酯工业, 2012(1):42-45.
Ye Xinliang, et al. Polyurethane Industry, 2012(1):42-45.
- [42] 李艳伟,等. 聚氨酯工业, 2012(3):5-8.
Li Yanwei, et al. Polyurethane Industry, 2012(3):5-8.
- [43] 周云,等. 聚氨酯工业, 2012(4):20-22.
Zhou Yun, et al. Polyurethane Industry, 2012(4):20-22.
- [44] 吴强林,等. 工程塑料应用, 2012, 40(11):69-73.
Wu Qianglin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):69-73.
- [45] 马玉峰,等. 工程塑料应用, 2012, 40(11):77-81.
Ma Yufeng, et al. Engineering Plastics Application, 2012,

- 40(11):77-81.
- [46] 李广龙,等. 塑料工业,2012,40(12):63-66.
Li Guanglong, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(12):63-66.
- [47] 缪长礼,等. 宇航材料工艺,2012,42(2):61-63.
Miao Changli, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(2):61-63.
- [48] 贾中实,等. 化工新型材料,2012,40(8):61-63.
Jia Zhongshi, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(8):61-63.
- [49] 杨丽君,等. 高分子材料科学与工程,2012(12):24-28.
Yang Lijun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(12):24-28.
- [50] 杨丽君,等. 热固性树脂,2012(4):5-8.
Yang Lijun, et al. Thermosetting Resin, 2012(4):5-8.
- [51] 马玉峰,等. 工程塑料应用,2012,40(12):7-11.
Ma Yufeng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):7-11.
- [52] 刘瑞杰,等. 热固性树脂,2012(6):28-32.
Liu Ruijie, et al. Thermosetting Resin, 2012(6):28-32.
- [53] 万胜,等. 绝缘材料,2012(1):8-11.
Wan Sheng, et al. Insulating Materials, 2012(1):8-11.
- [54] 王志才,等. 工程塑料应用,2012,40(11):23-26.
Wang Zhicai, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):23-26.
- [55] 田琳娜,等. 工程塑料应用,2012,40(4):76-79.
Tian Linna, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):76-79.
- [56] 刘琳,等. 工程塑料应用,2012,40(8):20-22.
Liu Lin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):20-22.
- [57] 李扬俊,等. 塑料工业,2012,40(1):13-16.
Li Yangjun, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(1):13-16.
- [58] 马叠英,等. 高分子材料科学与工程,2012(11):50-54.
Ma Dieying, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(11):50-54.
- [59] 郭君岐,等. 热固性树脂,2012(3):42-45.
Guo Junqi, et al. Thermosetting Resin, 2012(3):42-45.
- [60] 齐双春,等. 热固性树脂,2012(5):52-55.
Qi Shuangchun, et al. Thermosetting Resin, 2012(5):52-55.
- [61] 雷圆,等. 绝缘材料,2012(5):5-8.
Lei Yuan, et al. Insulating Materials, 2012(5):5-8.
- [62] 王云英,等. 工程塑料应用,2012,40(3):69-72.
Wang Yunying, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):69-72.
- [63] 朱亚辉,等. 塑料工业,2012,40(12):17-21.
Zhu Yahui, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(12):17-21.
- [64] 张曼,等. 宇航材料工艺,2012,42(3):34-37.
Zhang Man, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(3):34-37.
- [65] 孙宝岗,等. 宇航材料工艺,2012,42(4):78-80.
Sun Baogang, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(4):78-80.
- [66] 顾奕,等. 宇航材料工艺,2012,42(5):45-50.
Gu Yi, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(5):45-50.
- [67] 上官久恒,等. 高分子材料科学与工程,2012(1):89-92.
Shangguan Jiuhuan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(1):89-92.
- [68] 陈智明,等. 高分子材料科学与工程,2012(11):169-172.
Chen Zhiming, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(11):169-172.
- [69] 董留洋,等. 热固性树脂,2012(6):15-18.
Dong Liuyang, et al. Thermosetting Resin, 2012(6):15-18.
- [70] 张文根,等. 工程塑料应用,2012,40(6):21-24.
Zhang Wengen, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):21-24.
- [71] 赵春宝,等. 化工新型材料,2012,40(11):42-42.
Zhao Chunbao, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(11):42-42.
- [72] 付东旭,等. 玻璃钢/复合材料,2012(5):19-23.
Fu Dongxu, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012(5):19-23.
- [73] 祝保林. 热固性树脂,2012(1):9-13, 20.
Zhu Baolin. Thermosetting Resin, 2012(1):9-13, 20.
- [74] 梁磊,等. 热固性树脂,2012(5):19-21.
Liang Lei, et al. Thermosetting Resin, 2012(5):19-21.
- [75] 安群力. 中国塑料,2012,26(9):42-46.
An Qunli. China Plastics, 2012, 26(9):42-46.
- [76] 赵春宝,等. 塑料科技,2012,40(1):48-51.
Zhao Chunbao, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(1):48-51.
- [77] 赵春宝,等. 绝缘材料,2012(1):34-37, 41.
Zhao Chunbao, et al. Insulating Materials, 2012(1):34-37, 41.
- [78] 马雷,等. 工程塑料应用,2012,40(1):69-72.
Ma Lei, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):69-72.
- [79] 吴广荣,等. 工程塑料应用,2012,40(6):25-28.
Wu Guangrong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):25-28.
- [80] 刘明,等. 塑料工业,2012,40(4):106-110.
Liu Ming, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(4):106-110.
- [81] 赵永娟,等. 化工新型材料,2012,40(6):88-90.
Zhao Yongjuan, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(6):88-90.
- [82] 王宏远,等. 热固性树脂,2012(3):27-31.
Wang Hongyuan, et al. Thermosetting Resin, 2012(3):27-31.
- [83] 孙大伟,等. 玻璃钢/复合材料,2012(6):37-40.
Sun Dawei, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012(6):37-40.
- [84] 锡秀花,等. 工程塑料应用,2012,40(10):21-23.
Xi Xiuhua, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):21-23.
- [85] 刘千,等. 宇航材料工艺,2012,42(4):81-84.
Liu Qian, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(4):81-84.