

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.023

2011 年我国热固性工程塑料研究进展

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 2011 年国内公开发表的文献, 综述了我国热固性工程塑料的开发研究状况。2011 年我国热固性工程塑料的研究开发重点是大品种树脂的高性能化改性和新型结构热固性树脂的开发。利用各种新型树脂或固化剂、无机纳米粒子及液晶聚合物等对传统热固性工程塑料的改性取得了较多的成果, 对特种功能材料的研究也有逐渐增多的趋势。

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

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0084-07

Advance in the Engineering Thermosets of China in 2011

Zhao Zhihong, Zhang Rui, Lü Zhaosheng, Zhang Zhen

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

Abstract: Based on the public articles at home in 2011, the research and development of thermosetting engineering plastics were reviewed. The keypoints of research focused on the high performance modification of main thermosetting resin and synthesis of thermosetting resins with new structure. Many achievements were obtained in the modification of main thermosetting resin with novel model resin or curing agent, inorganic nano-particles and liquid crystal polymers. More research about special functional materials were carried on.

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

从国内公开发表的文献看, 2011 年我国热固性树脂及塑料方面的研究重点主要集中在以下几个方面: 一是利用新型树脂或固化剂、无机纳米粒子、液晶聚合物及具有特殊性能的有机、无机填料等对原有大品种树脂如环氧树脂 (EP)、酚醛树脂 (PF)、不饱和聚酯 (UP)、聚氨酯 (PUR)、双马来酰亚胺树脂 (BMI) 等的高性能化改性; 二是新型结构的热固性树脂的开发; 三是对氰酸酯树脂 (CE)、苯并恶嗪树脂等高性能树脂基体的开发及改性。笔者按树脂类别综述 2011 年我国热固性工程塑料的进展。

1 EP 树脂及其塑料

杂萘联苯聚芳醚酮改性 EP 洛阳理工学院等^[1]采用新型耐高温高性能热塑性树脂杂萘联苯聚芳醚酮 (PPEK) 对 EP 进行共混改性。结果表明, EP/PPEK/4,4'-二氨基二苯砜共混物的热性能得到了提高而断裂韧性整体呈下降趋势。当 PPEK 质量分数为 15 份时, 共混物的临界应力强度因子略有提高, 即韧性略有提高。

邻甲酚醛 EP/核壳粒子共混物 常州大学等^[2]采用直接分散和二次分散两种方法分别制备了邻甲酚醛 EP/核壳粒子 (ECN/CSP) 共混物。结果表明, 采用二次分散法制备

的 ECN/CSP 共混物的力学性能明显优于直接分散法。当 CSP 用量为 8 份时, 采用二次分散法可制备综合性能较好的 ECN/CSP 共混物。

PPESK 改性 EP 及其单向复合材料 洛阳理工学院等^[3]采用耐热等级较高的二氮杂萘联苯聚醚砜酮 (PPESK) 对双酚 A 型 EP 进行共混改性。研究发现, PPESK 提高了 EP 的耐热性及韧性, 基体冲击强度最大提高了 16%, 断裂韧性值最大提高了 108%。并用连续 S-玻璃纤维 (GF) 和 T-700 碳纤维 (CF) 增强该体系制备了单向复合材料, 其弯曲强度及弯曲弹性模量稍有降低, 但最大层间剪切强度分别提高了 15% 和 25%。

两亲性嵌段共聚物增韧 EP 中国科学院广州化学研究所等^[4]合成了端环氧基硅油与聚醚胺 (D-230) 的嵌段共聚物。采用端环氧基硅油和嵌段共聚物分别对双酚 A 型 EP 进行改性。研究发现, 端环氧基硅油和 D-230 的嵌段共聚物对 EP 的改性效果效果优于端环氧基硅油。除耐热性有所提高外, 其拉伸强度也几乎保持不变, 冲击强度由 20.23 kJ

联系人: 赵志鸿

收稿日期: 2012-02-20

/m² 提高到 32.51 kJ/m²。

呋喃改性胺固化 EP 武汉理工大学^[5]制备了一种新型的 EP 室温固化剂——呋喃改性胺,并用该固化剂固化 E-51 EP,研究表明改性胺用量为 24 份时,浇铸体的力学性能最优。在 108℃ 下,经浓度为 25% 的 NaOH 水溶液碱煮 150 min 后,固化物的力学性能变化较小,拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度的保留率分别为 93.6%,87.1% 和 86.5%,绝缘性能有所下降,介电常数和介质损耗出现起伏性变化。

低温固化 EP/CF 复合材料 同济大学等^[6]选用三乙烯四胺(TETA)、甲基六氢苯酐(MHHPA)、间苯二甲胺(MXDA)作为 EP 的固化剂,制备了一种固化温度为 80℃ 的 EP。其中 MHHPA-MXDA 复合固化 EP/CF 复合材料的拉伸强度达到 3 644 MPa,断裂伸长率为 1.493%,拉伸弹性模量为 256 GPa。

EP/丙烯酸酯互穿网络聚合物 宁波工程学院等^[7]采用甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA)作为新型脂环族 EP(CER)的固化剂,选用过氧化二异丙苯为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)的引发剂,制备了一种新的 CER/TMPTMA 互穿网络聚合物(IPNs)。过氧化物引发剂和 TMPTMA 的加入缩短了 CER 的凝胶时间,提高了固化交联反应的表现活化能。

低支化聚酯液晶/POSS 协同改性 EP 桂林理工大学^[8]以对羟基苯甲酸、对苯二甲酰氯和偏苯三酸酐(TMA)为原料,合成了低支化聚酯液晶聚合物(LLCP),并将其与 γ -氨基六面体倍半硅氧烷(POSS)协同改性 EP。结果表明,LLCP/POSS 改性 EP 体系的冲击性能是纯 EP 的 2.1 倍。热重(TG)分析表明,改性后材料的起始分解温度和最大分解速率温度分别比纯 EP 高 20℃ 和 13℃,材料热稳定性提高。

新型液晶 PUR 改性 EP 桂林理工大学^[9]以联苯二酚、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、乙二醇、N,N'-(ω -羟乙基)均苯四甲酰二胺(BHDI)为单体,加成反应合成了 1 种同时含有联苯基和亚胺基的新型液晶 PUR(LCPBI)。将 LCPBI 与 EP(E-51)共混制备了 LCPBI 改性 EP 材料。加入质量分数为 3% 的 LCPBI 可使改性 EP 材料的冲击强度提高 2.5 倍,拉伸强度和弯曲强度也有不同程度的提高,热分解温度提高 15~20℃。

EP/石墨高填充复合材料 西南科技大学等^[10]通过溶液共混法和“真空处理-预固化-破碎-模压-加热固化”的方式制备了 EP/石墨高填充复合材料。复合材料中石墨质量分数达 80%,材料体积电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。逾渗过程发生时制备的复合材料力学性能最佳。

ZnO 包覆 Al₂O₃ 填充 EP 中国矿业大学等^[11]采用溶胶-凝胶法制备出 ZnO 包覆 Al₂O₃ 的复合粉体,并将其添加

入 EP 中。研究发现,ZnO 包覆 Al₂O₃ 复合粉体填充 EP 的热导率得到明显改善,且介电常数仍维持在较低水平(<5)。

EP/BCTZ 复合材料 广东省汕头市质量计量监督检测所^[12]采用固相反应法制备了 Ba_{0.96}Ca_{0.04}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₃(BCTZ)陶瓷粉末,然后采用溶液混合、热压的方法制备了 EP/BCTZ 复合材料。该 EP/BCTZ 复合材料具有高的介电常数(48.6)和低的损耗(0.032),同时其介电常数的频率依赖性和温度依赖性都较低。

EP/含磷有机硅杂化物固化体系 中国科学院广州化学研究所等^[13]利用 γ (2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷与磷酸反应制备了一种含磷有机硅杂化物,将这种含磷有机硅杂化物加入到双酚 A 型 EP/4,4'-二氨基二苯基甲烷体系中制备了 EP/含磷有机硅杂化物固化体系。当含磷有机硅杂化物含量为 30 份时,固化体系的玻璃化转变温度(T_g)提高 9℃,极限氧指数(LOI)达到 27.3%,700℃ 残炭率达到 34.1%,比纯 EP 分别提高 28% 和 77.8%。

EP/氨基改性氧化石墨烯复合材料 华东理工大学^[14]将三乙烯四胺和乙二胺引入到氧化石墨烯的表面,然后将氨基改性氧化石墨烯作为分散相加入 EP 基体中制备复合材料。其拉伸强度和拉伸弹性模量较纯 EP 明显提高,拉伸强度最大提高约 60%,弹性模量最大提高约 100%。

EP/多壁碳纳米管复合材料 湘潭大学等^[15]以化学修饰法在多壁碳纳米管(MWCNTs)上成功接枝了四乙烯五胺,并用溶液共混法制备了 EP/MWCNTs 复合材料。修饰后的 MWCNTs 能均匀分散在基体中,当经修饰后的 MWCNTs 质量分数为 1.5% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别增加了 84.3% 和 150%, T_g 提高了 32℃,介电常数高达 25.8。

RTM 成型用高性能 EP 北京化工大学^[16]制备了一种适用于树脂传递成型(RTM)工艺的 EP 体系。该树脂体系在 30℃ 时的黏度为 1 081 mPa·s,其树脂固化物的拉伸强度为 73 MPa,拉伸弹性模量达到 1.36 GPa,断裂伸长率为 6.3%,弯曲强度为 150 MPa,弯曲弹性模量为 3.12 GPa, T_g 为 191℃。该树脂体系不仅黏度低,还具有优异的力学性能和耐高温性能,可满足 RTM 成型工艺对 EP 体系的要求。

亚磷酸酯 EP 江汉大学^[17]以二氯甲基膦和双酚 A 为原料,制备亚磷酸酯双酚 A,然后将亚磷酸酯双酚 A 再与环氧氯丙烷反应得到亚磷酸酯 EP。该亚磷酸酯 EP 的磷含量为 4.3%,环氧值为 0.437 mol/100 g;固化产物分解时放热量小,LOI 达到 38%,拉伸强度、拉伸弹性模量分别为 25,975 MPa,断裂伸长率为 5.3%,冲击强度为 24.8 kJ/m²。

低光衰 EP 共聚物 大连工业大学等^[18]采用接枝共聚的方法,将端羟基硅酮(HTPDMS)与 EP 反应,制备了

低光衰 HTPDMS 接枝 EP (EP-g-HTPDMS) 共聚物。当 HTPDMS 质量分数小于 9% 时,共聚物的相对输出功率均高于 EP,光衰明显降低;随着 HTPDMS 质量分数增加,共聚物的硬度减小;HTPDMS 改善了共聚物的抗开裂性能。

阻尼 EP 体系 北京化工大学^[19]研究了活性稀释剂乙二醇二缩水甘油醚 669 对 EP 体系黏度及阻尼性能的影响。结果表明,669 能显著降低双酚 A 型 EP 的黏度,改善其加工性能。随着 669 含量的增加,体系损耗峰的高度先升高后降低,而宽度持续增加, T_g 明显降低。当 669 质量分数为 20% 时,体系阻尼性能达到最优。

EP 复合泡沫材料 国防科技大学等^[20]以缩水甘油酯 EP、酸酐固化剂和空心玻璃微珠为主要原料,通过添加一定的活性稀释剂,高温固化制备了 EP 复合泡沫材料。研究发现,当 EP/固化剂/稀释剂的质量比为 100/120/15,偶联剂 KH-560 改性的空心玻璃微珠用量为 30 份时,所制备的复合泡沫材料密度为 0.826 g/cm³,压缩强度达 115.8 MPa,比强度为 140.2。

氯氧镁复合物阻燃 EP 武汉理工大学^[21]通过 LOI 法、UL 94 垂直燃烧测试,研究了氯氧镁与氢氧化镁、氢氧化铝、碱式碳酸镁的复合物协同阻燃 EP 的阻燃性能。结果表明,当氯氧镁和氢氧化铝的质量比为 1:1,总质量分数为 44.4% 时,EP 的 LOI 为 28.3%,达到 UL 94 V-0 阻燃等级,为四种配方中最佳组合。

EP/二烷基次磷酸铝阻燃体系 江汉大学^[22]研究了 EP/二乙基次磷酸铝 (EP/OP930) 阻燃体系的阻燃性能、热分解性能和力学性能。结果表明,OP930 的质量分数仅需 15% 就可以使 EP/OP930 体系的 LOI 达到 29.8%,垂直燃烧实验达到 UL 94 V-0 级标准;此外,EP/OP930 体系的综合性能良好,不同 OP930 含量的阻燃材料的力学性能、热稳定性能与原材料相比变化不大。

新型磷硅阻燃改性 EP 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室等^[23]采用聚苯基硅氧烷 (PPMS)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 与双酚 A 型 EP 合成了新型的含磷硅 EP (Si-P-EP),并将 Si-P-EP 与纯 EP 复配制备得到复合物 Si-P-EP/EP。研究发现, Si-P-EP/EP 的 LOI 有所提高,水平火蔓延速率由 27.27 mm/min 降低到 20.13 mm/min。

2 PF 树脂及其塑料

萘酚改性 PF 西北工业大学^[24]采用萘酚对 PF 进行改性,成功合成了环保型萘酚改性 PF。研究发现,当萘酚的质量分数为 10% 时,萘酚改性 PF 的综合性能最好,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高了 2.46、1.62 和 1.34 倍,体积电阻率和表面电阻率均达到 10¹⁴ 数量级。

超支化聚酯改性 PF 常州大学等^[25]以三羟基丙烷和二羟甲基丙酸为原料,经缩聚反应制备了超支化聚酯 (HBPE),并制备了 PF/HBPE 共混体系,其显示出单一的 T_g 。HBPE 提高了 PF 固化物的冲击强度和弯曲强度,当 HBPE 的质量分数为 15% 时,冲击强度和弯曲强度分别为 4.5 kJ/m² 和 77.84 MPa。

邻苯二甲腈醚化 PF 中国科学院化学研究所等^[26]以碱为催化剂,通过 PF 与 4-硝基邻苯二甲腈之间的亲核取代反应,制备了邻苯二甲腈醚化 PF (BPN)。BPN 树脂加工窗口约为 65℃,最小黏度约为 300 mPa·s,具有优良的加工性能。BPN 树脂在温和的后固化条件下 (250℃/6 h) 即可获得优良的热稳定性,其质量损失 5% 时的温度约为 420℃, N₂ 气氛下 900℃ 残炭率约为 72%。

邻甲酚系线形 PF 北京师范大学等^[27]采用双层反应设备,通过碱酸分步催化法合成了一系列纯邻甲酚和以邻甲酚为主成分的邻甲酚系线形 PF。研究发现,氢氧化钠用量达到酚总质量的 0.4%、醛酚比接近于 1 时可合成相对分子质量高、分子质量分布窄的树脂。合成的树脂可用于 PS 版、热敏 CTP 版以及 LCD 用抗蚀剂等。

N-PMI 改性 PF 微球 福州大学^[28]以 N-苯基马来酰亚胺 (N-PMI) 改性 PF 为原料、以硅油为分散和导热介质,采用悬浮聚合法制备单分散性较好的树脂微球。研究表明, N-PMI 改性 PF 微球球形度完好,表面光洁,其粒径主要分布在 10~20 μm;该树脂微球具有优良的耐热性,其热分解起始温度为 400℃,800℃ 的残炭率达 61.8%。

邻苯二甲腈基联苯型 PF 中国科学院化学研究所等^[29]以碱为催化剂,通过联苯型 PF 与 4-硝基邻苯二甲腈之间的亲核取代反应,制备了邻苯二甲腈基联苯型 PF (PBN)。研究表明, PBN 树脂在 180~300℃ 的黏度小于 400 mPa·s,表明其具有优良的加工性能。该树脂表现出优良的耐热性,其储能模量起始下降温度高于 450℃,质量损失 5% 时的温度约为 529℃, N₂ 气氛下 900℃ 残炭率约为 78%。

PF/环氧液晶复合材料 桂林理工大学^[30]利用自行合成的端基为环氧基的热致性环氧液晶 (LCE) 与 PF 通过原位复合熔融挤出制备了 PF/LCE 复合材料。研究表明,当 LCE 质量分数为 2.5% 时,复合材料的摩擦系数比未加 LCE 的稳定,力学性能也有所提高;在不同温度下, LCE 质量分数为 7.5% 的复合材料的体积磨损率比未加 LCE 的复合材料的小,达到了 GB 5763-2008 的要求。

PF 基防热复合材料 山东非金属材料研究所等^[31]采用烧蚀率作为综合评价指标,研究了贯穿钢针对 PF/高硅氧纤维纱复合材料烧蚀性能的影响。结果表明,贯穿钢针增大了复合材料的烧蚀率,但不会发生烧穿现象。

PF/PBO 纤维单向复合材料 长江大学^[32]利用聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维与PF复合制备了先进复合材料。PF/PBO 纤维单向复合材料的层间剪切强度为 21.25 MPa,弯曲强度为 439.53 MPa,弯曲弹性模量为 50.11 GPa。

PF/玄武岩纤维/CNTs 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[33]利用CNTs对PF/玄武岩纤维(CBF)复合材料进行改性。研究表明,当CNTs质量分数为1.5%时,复合材料的弯曲强度最大,较未加入CNTs的复合材料提高约39.5%;当CNTs质量分数为0.5%时,复合材料的压缩强度最大,较未加入CNTs的复合材料提高约23.4%。

PF 泡沫塑料 北京化工大学等^[34]以苯酚、甲醛为主要原料合成了可发性酸催化PF,并加入匀泡剂、发泡剂和固化剂制备了PF泡沫材料。通过磷酸苯酯与硫酸复配作为固化剂,在保证孔径约为65 μm 的前提下,能有效改善泡沫孔壁缺陷,得到了小孔径细腻的PF泡沫。

酚化腐植酸改性PF泡沫材料 安徽建筑工业学院^[35]以特定工艺制备酚化改性腐植酸(PHA),选择并优化工艺参数制备了PHA改性PF泡沫材料。当PHA质量分数为40%时,PHA改性PF泡沫材料的冲击强度为5.7 kJ/m^2 ,压缩强度为0.33 MPa,LOI为47%,热导率为0.038 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在400℃时的质量保持率为79.1%,可以替代部分苯酚。

蒙脱土改性PF复合材料 东南大学^[36]为提高PF的热稳定性,利用原位插层法制备了PF/蒙脱土(MMT)、PF/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料。研究表明,与PF/OMMT相比,PF/MMT的质量保持率更高,压缩强度也得到明显改善。700℃热处理后PF/MMT的电阻率为2.73 $\Omega\cdot\text{cm}$,远大于PF的电阻率(0.55 $\Omega\cdot\text{cm}$)。

3 UP树脂及其塑料

LPIB-g-GMA 改性UP 上海交通大学^[37]以苯乙烯为共聚单体,利用溶剂热法合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝液体聚异丁烯(LPIB-g-GMA)。研究表明,UP/LPIB-g-GMA的冲击强度在LPIB-g-GMA质量分数为4%时达到最大,约为纯UP冲击强度的1.7倍。LPIB-g-GMA的加入对UP的拉伸性能及热性能影响不大,是UP良好的增韧剂。

二聚脂肪酸改性UP 仲恺农业工程学院等^[38]通过本体熔融聚合,利用二聚脂肪酸改性UP。研究表明,当二聚酸质量分数为16.04%时,改性UP材料的综合性能最佳,与未改性的UP相比,断裂伸长率增加了19.75倍、冲击强度提高了3.23倍,且改性材料的耐碱、耐水性能及热稳定性均提高,但改性材料的拉伸强度有所下降。

柔韧性UP树脂 常州天马集团有限公司^[39]采用两步法合成了柔韧性UP树脂,并对所合成的树脂进行化学性能和柔韧性检测。结果表明,研制的柔韧性UP树脂的断裂

伸长率可达22.0%,冲击强度为19.6 kJ/m^2 ,具有很好的柔韧性能。

固体UP树脂 桂林理工大学^[40]采用二步熔融缩聚法制备了固体UP树脂。研究发现适用于粉末涂料和粘结永磁塑料的UP树脂原料乙二醇、对苯二甲酸与反丁烯二酸的物质的量配比为2.1:1:1和2.42:1:1.3。适合的反应温度为210~220℃,反应时间8 h。

二茂铁甲酸封端UP 桂林理工大学^[41]以乙二醇、反丁烯二酸为原料合成的UP作为主链,二茂铁甲酸(FCA)作为封端剂,合成了含二茂铁基的UP(RFc)。随着二茂铁甲酸含量的增加,RFc树脂固化反应活性减弱,热稳定性下降。其最高放热峰温度在171~173℃,且具有比较宽的加工温度范围(152~195℃),符合模塑料固化工艺要求。树脂的耐热性较好,初始热分解温度约为340℃,N₂气氛下600℃残炭率可达19.76%。

UP/纳米CaCO₃复合材料 河南科技大学^[42]研究了纳米CaCO₃对UP体积收缩性能的影响及其作用机理。用不同偶联剂对填料进行表面处理后,复合材料的体积收缩率较未用偶联剂处理的复合材料低,且用硬脂酸处理填料比用KH-570更有利于复合材料体积收缩率的下降。

不饱和超支化聚酯 东莞理工学院等^[43]采用丙烯酸对端羟基超支化聚酯进行端基改性,使端基由羟基变成双键。并采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对原料和产物的结构进行表征,证明得到了端基为双键的不饱和超支化聚酯,通过¹H-NMR的峰面积计算出基团的转化率在90%以上。该不饱和超支化聚酯有望应用于自由基反应的交联剂和光固化材料。

4 PUR树脂及其塑料

超支化PUR 陕西科技大学^[44]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚乙二醇2000(PEG2000)为单体,通过逐步聚合反应合成—NCO封端的PUR预聚体(PPU);再通过接枝使PPU与端羟基超支化聚合物(HPAE)共聚得到一种新型超支化PUR(HBPU)。制备的超支化PUR具有较好的热稳定性和结晶性,其热分解温度达263.2℃,结晶度为19.8%。HBPU出现了明显的微相分离行为。

加核型超支化水性PUR 五邑大学^[45]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、二乙醇胺(DEA)为反应单体和三聚氰胺为核分子合成了一种新型超支化水性PUR。合成得到的超支化水性PUR水溶性良好,同时随着反应时间的延长,产物 T_g 逐渐提高。

有机硅改性脂肪族PUR树脂 浙江深蓝轻纺科技有限公司^[46]采用聚酯多元醇、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚醚改性聚硅氧烷(PO-PDMS)等为主要原料合成了有机硅改

性脂肪族 PUR 树脂。利用有机硅改性后, PUR 树脂膜的模量降低,拉伸强度保持在 48 MPa 左右,耐水性明显提高,同时对耐黄变性能没有影响, PO-PDMS 质量分数 2%~4% 时,可有效改善 PUR 合成革的耐热黏着性和手感。

PUR 硬质泡沫 辽宁工程技术大学^[47]将纳米 SiO₂ 和玄武岩纤维与 PUR 复合制备了 PUR 硬质泡沫材料。当异氰酸酯指数为 1.05, 纳米 SiO₂ 质量分数为 3.0%, 5.0 mm 玄武岩纤维质量分数为 3.0% 时, 材料的冲击强度达到最佳值。

玉米副产物改性 PUR 泡沫塑料 长春工业大学^[48]提出了由玉米基多元醇副产物树脂改性制备 PUR 泡沫塑料的工艺。当玉米副产物树脂加入量在 5 份左右时, 制备的 PUR 泡沫塑料可满足保温材料的相关要求。

硬质 PUR 泡沫塑料 北京化工大学^[49]以水为发泡剂, 采用一步法合成了硬质 PUR 泡沫塑料(PUF-R)。研究发现随着水用量的增加, PUF-R 的密度、导热系数、拉伸强度、弯曲强度、压缩强度逐渐降低, 储能模量随之下降, 而泡孔直径则逐渐增大。

低密度长 GF 增强 PUR 复合材料 南京理工大学等^[50]介绍了低密度长 GF 增强反应注射成型 PUR 复合材料的制备工艺, 研究发现当 GF 质量分数为 30%、模具温度为 50℃ 时, 复合材料表现出优良的力学性能, 这一结果在实际生产中也得到了验证。

废旧 PUR 硬泡的解交联 同济大学等^[51]采用二乙醇胺作为解交联剂, 将废旧 PUR (WPUR) 硬泡在 HAAKE 流变仪中进行化学降解。研究发现, 当 WPUR 硬泡与二乙醇胺质量比为 10 : 1 时, 随着加工温度的升高, WPUR 硬泡的降解速率加快。FTIR 分析证实了降解产物为带有氨基和羟基的解交联的 PUR。

原位聚合法制备 PUR/MMT 复合材料 中科院长春应用化学研究所等^[52]采用原位聚合方法制备了 MMT 在 PUR 基体内呈不同分散状态的 PUR/MMT 复合材料。MMT 连接在 PUR 分子链的硬段上, 使 MMT 片层与 PUR 硬段相区之间的相互作用更强、对 PUR 软段相区的影响减弱, 促使 PUR 软硬段两相之间出现更大程度的微相分离, 降低了材料软段结晶温度, 提高了力学性能。

PUR/ 磁场取向镀镍 CNTs 复合泡沫材料 四川大学^[53]在磁场作用下通过一步法原位聚合制备了 PUR/ 磁场取向镀镍 MWCNTs 复合泡沫材料。研究发现, 镀镍 MWCNTs 可使 PUR 泡沫材料的泡孔更均匀。在磁场作用下, 镀镍 MWCNTs 的取向能显著提高材料的压缩强度, 当 MWCNTs 的质量分数为 1.0% 时, 其压缩强度为纯 PUR 泡沫材料的 3 倍。同时, 复合泡沫材料的吸声性能也得到进一步提高。

PUR/CNTs 复合材料 上海第二工业大学^[54]通过强

碱球磨方法对 MWCNTs 进行了改性处理, 然后采用溶液共混法制备了 PUR/MWCNTs 复合材料。MWCNTs 经强碱球磨处理后, 其表面引入了羟基活性基团, 长度也明显变短; 复合材料的力学性能、热稳定性和电导率都有明显的提高。

5 BMI 树脂及其塑料

耐高温 BMI 体系 航天材料及工艺研究所^[55]针对 BMI (803) 树脂进行了一系列研究。结果表明, 803 树脂具有很高的活性、良好的流动性及工艺性; 803 / MT300 CF 复合材料具有优异的耐高温性能, 储能模量转变点约为 300℃, 质量损失 5% 的温度为 396℃, 其室温、高温力学性能优异; 803 树脂与 MT300 CF 界面强度高、匹配性好。

七苯基倍半硅氧烷三硅醇改性 BMI 纳米复合材料 南京理工大学等^[56]通过熔融共聚法制备了 BMI / 七苯基倍半硅氧烷三硅醇 (POSS-triol) / 二烯丙基双酚 A (BA) 纳米复合材料。研究发现, POSS-triol 能明显地提高 BMI 复合材料的热性能, 与纯 BMI / BA 体系相比, 含 10% 的 POSS-triol 复合材料的 T_g 提高约 12℃。随着 POSS-triol 的加入, 复合材料的热分解温度也有了较大提高。

新型无溶剂耐高温 BMI 及其 CF 复合材料 西安航天复合材料研究所^[57]采用双酚 A 型氰酸酯改性 BMI, 研制了一种新型无溶剂耐高温 BMI 基体, 并研究了 T700 CF 增强 BMI 基复合材料的湿法缠绕成型工艺。结果表明, 改性 BMI 的拉伸强度为 75.6 MPa, 断裂伸长率为 2.4%, 弯曲强度为 111 MPa, T_g 为 227.9℃。T700 CF 增强 BMI 基复合材料的纵向拉伸强度为 1 668 MPa, 纵向弯曲强度为 1 590 MPa, 层间剪切强度为 73.3 MPa。

二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺三嗪树脂 华东理工大学^[58]以烯丙基化合物改性的方法制备了改性双马来酰亚胺三嗪 (BT) 树脂。研究发现, 二烯丙基双酚 A 具有改善 BMI 韧性和催化氰酸酯固化的双重作用; 制备的树脂浇注体的弯曲强度和冲击强度分别为 147 MPa, 16.1 kJ/m²; 在频率为 1 MHz 时的介电常数为 3.35, 介电损耗角正切为 4.0×10^{-3} ; T_g 高于 280℃。

6 CE 树脂及其塑料

EP 改性双酚 A 型 CE 南京大学^[59]采用 E-51 EP 对双酚 A 型 CE (BADCy) 体系进行改性。研究发现, 随着 E-51 EP 用量的增加, BADCy 改性体系的反应活性逐渐提高, 固化温度逐渐降低; 改性体系的韧性得到提高; 改性体系的起始热分解温度均在 380℃ 以上, 吸水率均低于 2%。

新型 BMI 改性 CE 及其复合材料 中国科学院长春应用化学研究所^[60]采用 BMI 封端的硫醚酰亚胺低聚物 (SBMI) 对 CE 进行了改性。研究发现, 当 SBMI 质量分数为 37.5% 时, 改性树脂的质量损失 5% 时的温度为 415℃,

其 GF 复合材料在常温下的拉伸强度为 438.8 MPa,弯曲强度为 657.3 MPa,断裂伸长率为 9.2%;200℃时拉伸强度为 310.5 MPa,弯曲强度为 307.4 MPa,断裂伸长率为 12.5%。

7 苯并恶嗪树脂及其塑料

苯并恶嗪模塑料 西北工业大学^[61]合成了单环苯并恶嗪树脂(BZ),利用不同的维纶短纤维对 BZ/PF 共混体系进行增强。研究发现,当 BZ/PF 质量比为 4/6 且采用皖维公司的高性能维纶纤维时,材料的冲击强度和弯曲强度分别为 116.1 kJ/m² 和 109.3 MPa,马丁耐热温度为 153.8℃。

环境友好型无卤阻燃苯并恶嗪树脂玻璃布层压板 四川东材科技集团股份有限公司国家绝缘材料工程技术中心^[62]以自制的磷腈阻燃剂与氢氧化铝复配协效阻燃苯并恶嗪树脂,制备出了一种不含锑、铅、汞、镉、六价铬和卤素的环境友好型无卤阻燃玻璃布层压板。当磷腈阻燃剂的质量分数为 5%、氢氧化铝的质量分数为 10%时,层压板阻燃性可达到 UL 94 V-0 级,平行层向击穿电压可达到 46 kV,热态弯曲强度达到 474 MPa。

低黏度苯并恶嗪树脂 特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室等^[63]以分子量为 230,400 和 2000 的聚醚胺与苯酚和多聚甲醛反应合成了聚醚胺型苯并恶嗪(PEDA-BZ),并将其与传统的单官能度和双官能度苯并恶嗪(PAF 和 BAF)以不同比例共混。研究表明,共混树脂的电阻率达 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上;共混树脂的固化活化能较高,且分子量最高的聚醚胺型苯并恶嗪的固化反应活化能最高。

双酚 A 型苯并恶嗪/PF 体系固化物 四川大学^[64]将双酚 A 型苯并恶嗪(BOZ-a)和线形 PF 按照不同的配比进行共混固化,制备了浇铸体(BPx, x 表示线形 PF 在共混树脂中的质量分数)。研究发现, BP20 体系综合性能优良,初始模量最大,达到 7.384 GPa, T_g 为 168℃,7 d 吸水率为 0.116%,质量损失 5% 时的温度为 285℃。

腰果酚型苯并恶嗪 高分子材料工程国家重点实验室等^[65]以腰果酚、苯胺、甲醛为原料,合成了腰果酚型苯并恶嗪单体。研究发现,腰果酚型苯并恶嗪热开环聚合形成的固化物是 T_g 为 137℃ 的塑料。

3-(4-N-马来酰亚胺)苯基-2,4-二氢-1,3-苯并恶嗪 四川职业技术学院等^[66]以顺丁烯二酸酐、对硝基苯胺、甲醛、苯酚为原料,采用多步反应经中间产物 N-(4-硝基苯基)马来酰亚胺(NPMI)、N-(4-氨基苯基)马来酰亚胺(APMI)、三嗪(TMIPT)等最终合成出一种新型的 3-(4-N-马来酰亚胺)苯基-2,4-二氢-1,3-苯并恶嗪(MIPB),所得 MIPB 为金黄色疏松状固体,产品收率为 47%。

氢氧化铝改性苯并恶嗪 四川大学^[67]加入氢氧化铝以提高苯并恶嗪树脂的阻燃性。结果表明,当氢氧化铝质量分

数大于 20% 时,聚苯并恶嗪树脂的阻燃性可以达到 UL 94 V-0 级。并对相关阻燃机理进行了探讨。

苯并恶嗪/EP 混合体系 四川大学^[68]将二胺型苯并恶嗪分别与 4 种不同结构的 EP(缩水甘油醚型 E-51,缩水甘油胺型 AG-80,酯环型 TDE-85 及海因 EP)按照官能团物质的量比 2:1 混合,比较了 EP 化学结构对共混物性能的影响。结果表明,苯并恶嗪/TDE-85、苯并恶嗪/AG-80 混合树脂固化物具有较高的交联密度和 T_g ,韧性增加的同时其弯曲强度也得到提高,而弯曲弹性模量仅有少量下降,综合力学性能较好。

8 其它

脲醛树脂模塑料 中国林业科学研究院林产化学工业研究所^[69]以尿素、甲醛合成的脲醛树脂为基体、木浆纤维为增强材料制备了脲醛树脂模塑料。研究发现,当固化剂氯化铵用量为 1.5 份时,脲醛树脂模塑料的性能较好,其流动性为 142 mm,模塑收缩率为 0.31%,弯曲强度为 98.62 MPa,冲击强度为 1.98 kJ/m²。氨基磺酸铵的总体固化效果比其它几种固化剂好,可使模塑收缩率降低至 0.26%,并使模塑料的动态力学性能及 T_g 达到最高。

新型芳炔基硅树脂及其复合材料 天津工业大学等^[70]利用三乙炔基苯基苯(TEPHB)对聚硅乙炔(PSA)进行改性,成功制备了一种新型芳炔基含硅杂化树脂(PSA-E),并使用该树脂基体制备了 GF 增强复合材料。表征结果表明 PSA-E 树脂兼具良好的工艺性能与优异的耐高温性能,该树脂的固化过程较为温和且易于控制,其固化物质量损失 5% 时的温度高于 500℃,900℃ 残重率大于 89%(N₂ 条件下)。GF 增强 PSA-E 基复合材料的力学性能较 PSA 基复合材料有较大幅度的提高。

EP 改性有机钛硅树脂 广东工业大学^[71]在二月桂酸二丁基锡的催化作用下,用 EP(E-20)与含钛的有机硅树脂缩聚合成了系列 EP 改性有机钛硅树脂。研究发现,以钛酸四正丁酯为固化剂的改性树脂具有高固化活性;在 100℃ 下涂膜的固化时间不超过 10 min;当 E-20 和有机钛硅树脂的质量比为 1:1 时,固化膜附着力达 1 级,铅笔硬度达 3H,冲击力大于 50 kg·cm;改性树脂可耐 450~500℃ 的高温,固化膜在 500℃ 高温下烘烤 3 h,基本没有裂纹和脱落现象。

仿生自愈合微胶囊 陕西科技大学^[72]采用原位聚合法合成了以聚脲甲醛为胶囊壁、EP 为囊芯的微胶囊,并对聚脲甲醛包覆 EP/正丁基缩水甘油醚的微胶囊制备工艺进行了研究。微胶囊制备的最佳工艺条件为预聚体的 pH 值在 9~10,预聚体的反应温度控制在 60~65℃,预聚体反应时间控制在 1 h;微胶囊聚合反应的 pH 值控制在 2 左右,

以十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,聚合反应温度控制50~60℃,聚合反应时间控制在2 h。所制备的微胶囊包覆完全,表面致密。

含苯并恶嗪及联苯结构双邻苯二甲腈共聚树脂 西南民族大学等^[73]将联苯结构的双邻苯二甲腈树脂[4,4'-二-3,4-二腈基苯氧基联苯(BPH)]熔融后与含有苯并恶嗪单元的双邻苯二甲腈树脂(BZ-BPH)共混。研究发现通过调节BZ-BPH的加入量可实现对固化工艺的调控。经过240℃/4 h+280℃/4 h+320℃/4 h+375℃/6 h的固化,产物在空气和N₂下质量损失5%时的温度均高于500℃(高于BPH固化物)。BZ-BPH与BPH之间共聚形成了均相的交联网络。

双酚A型双邻苯二甲腈/PF共混体系 电子科技大学^[74]将双酚A型双邻苯二甲腈(BAPh)与PF(novolac)通过熔融共混形成了预聚物(BAPh/novolac),经后续热处理制备了BAPh/novolac固化物。该共混体系可以在无外加固化剂的条件下进行固化反应,固化物的 T_g 达241℃。其固化物在空气和N₂气氛中的起始分解温度为380~449℃,且在N₂下800℃残炭率达71%,表现出良好的热稳定性和热氧稳定性。

参考文献

- [1] 徐亚娟,等.工程塑料应用,2011,39(6):24-26.
- [2] 曹青华,等.工程塑料应用,2011,39(9):9-12.
- [3] 徐亚娟,等.化工新型材料,2011,39(7):104-106.
- [4] 李宏静,等.高分子材料科学与工程,2011(11):61-64.
- [5] 刘俐,等.玻璃钢/复合材料,2011(3):38-41.
- [6] 刘琳,等.工程塑料应用,2011,39(2):13-16.
- [7] 张建昌,等.工程塑料应用,2011,39(12):62-67.
- [8] 阳志有,等.化工新型材料,2011,39(7):82-84,106.
- [9] 黄志义,等.热固性树脂,2011(1):31-34.
- [10] 陈星运,等.化工新型材料,2011,39(11):124-127.
- [11] 何兵兵,等.现代塑料加工应用,2011(2):14-16.
- [12] 余石金,等.化工新型材料,2011,39(8):63-64,130.
- [13] 魏振杰,等.中国塑料,2011(2):92-95.
- [14] 沙金,等.中国塑料,2011(8):28-33.
- [15] 邓华阳,等.高分子材料科学与工程,2011(11):149-152.
- [16] 孟秀青,等.玻璃钢/复合材料,2011(1):33-35.
- [17] 刘继延,等.中国塑料,2011(5):85-89.
- [18] 冯钠,等.合成树脂及塑料,2011(1):24-27,32.
- [19] 武渊博,等.玻璃钢/复合材料,2011(6):3-5.
- [20] 魏海博,等.工程塑料应用,2011,39(9):22-25.
- [21] 秦麟卿,等.塑料工业,2011,39(2):94-96.
- [22] 石红,等.中国塑料,2011(8):38-41.
- [23] 张卡,等.热固性树脂,2011(6):8-11.
- [24] 吴江涛,等.中国塑料,2011(4):50-54.
- [25] 王松松,等.中国塑料,2011(6):34-37.
- [26] 罗振华,等.热固性树脂,2011(2):12-15.
- [27] 杨金瑞,等.热固性树脂,2011(3):11-14.
- [28] 郭单余,等.高分子材料科学与工程,2011(5):160-162.
- [29] 罗振华,等.宇航材料工艺,2011,41(4):20-23.
- [30] 潘冬明,等.塑料科技,2011(9):45-48.
- [31] 马开宝,等.工程塑料应用,2011,39(8):14-16.
- [32] 刘丹丹,等.工程塑料应用,2011,39(10):35-38.
- [33] 张俊华,等.工程塑料应用,2011,39(12):27-30.
- [34] 赵鹏,等.塑料工业,2011,39(5):86-90.
- [35] 汪正安,等.中国塑料,2011(9):70-74.
- [36] 李成钢,等.工程塑料应用,2011,39(5):8-11.
- [37] 徐园园,等.工程塑料应用,2011,39(11):8-11.
- [38] 唐克亚,等.化工新型材料,2011,39(6):95-98.
- [39] 曹鑫,等.纤维复合材料,2011(3):34-35,39.
- [40] 徐晓伟,等.热固性树脂,2011(2):23-26.
- [41] 白亚飞,等.热固性树脂,2011(6):28-30,34.
- [42] 高喜平,等.工程塑料应用,2011,39(1):61-63.
- [43] 宋雪晶,等.化工新型材料,2011,39(5):103-104,123.
- [44] 王学川,等.高分子材料科学与工程,2011(6):1-3,7.
- [45] 王雪峰,等.聚氨酯工业,2011(2):11-14.
- [46] 朱建琴,等.聚氨酯工业,2011(3):26-29.
- [47] 周晓谦,等.中国塑料,2011(8):66-68.
- [48] 马立国,等.聚氨酯工业,2011(3):44-46.
- [49] 韩海军,等.工程塑料应用,2011,39(1):18-20.
- [50] 张蔚,等.工程塑料应用,2011,39(2):24-27.
- [51] 许乾慰,等.工程塑料应用,2011,39(3):14-18.
- [52] 盛德鲲,等.工程塑料应用,2011,39(11):12-16.
- [53] 陈晨,等.塑料工业,2011,39(3):52-55.
- [54] 王静荣.工程塑料应用,2011,39(1):10-13.
- [55] 曹魏,等.宇航材料工艺,2011,41(2):61-63.
- [56] 赵春宝,等.化工新型材料,2011,39(8):36-38.
- [57] 惠雪梅,等.宇航材料工艺,2011,41(1):54-57.
- [58] 王万兴,等.工程塑料应用,2011,39(3):27-30.
- [59] 马万翔,等.热固性树脂,2011(1):6-10.
- [60] 刘敬峰,等.热固性树脂,2011(5):12-15.
- [61] 韩小勇,等.工程塑料应用,2011,39(12):10-13.
- [62] 邵亚婷,等.绝缘材料,2011(2):1-3,8.
- [63] 郭颖,等.绝缘材料,2011(2):13-16.
- [64] 何启迪,等.热固性树脂,2011(4):18-21.
- [65] 张程夕,等.高分子材料科学与工程,2011(5):92-95.
- [66] 陶果,等.塑料工业,2011,39(6):8-13.
- [67] 凌鸿,等.材料工程,2011(6):5-10.
- [68] 张娜,等.化工新型材料,2011,39(10):138-142.
- [69] 韩春国,等.工程塑料应用,2011,39(4):5-9.
- [70] 石松,等.宇航材料工艺,2011,41(1):38-41.
- [71] 廖昔虬,等.合成树脂及塑料,2011(2):27-31.
- [72] 李运涛,等.中国塑料,2011(7):58-62.
- [73] 左芳,等.热固性树脂,2011(4):1-4,10.
- [74] 郭恒,等.热固性树脂,2011(6):31-34.