

# 2010年我国热固性工程塑料进展

张 振 赵志鸿 张 锐

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

**摘要** 根据2010年国内公开发表的文献,综述了我国热固性树脂及塑料的开发研究状况。2010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。利用纳米粒子、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,对互穿网络聚合物、梯度材料、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

从国内公开发表的文献看,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:一是利用纳米粒子、液晶聚合物及具有特殊性能的有机、无机填料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;三是加大了对氰酸酯树脂(CE)、苯并噁树脂等高性能树脂基体的开发及改性力度。笔者按树脂类别综述2010年我国热固性工程塑料的进展。

## 1 EP树脂及其塑料

含硅磷杂化物EP 中国科学院广州化学研究所<sup>[1]</sup>合成了一种含磷低聚硅氧烷杂化物。将含磷低聚硅氧烷引入到双酚A型EP制备了含硅磷杂化物EP固化物。这种含硅磷杂化物EP固化物的极限氧指数(LOI)为23%~29%,玻璃化转变温度( $T_g$ )可达204℃,质量损失为5%时的温度比纯EP提高近20℃。

固体双酚A型EP 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室等<sup>[2]</sup>制备了高分子量固态EP。产物的环氧当量随着双酚A加入量的增加而提高,软化点与双酚A的加入量呈线性增长关系。树脂在可见光区存在无明显的吸收,400 nm透光率接近70%,在近紫外区的透光率随波长减小出现明显衰减。

甲醛改性松香EP 中国科学院广州化学研究所等<sup>[3]</sup>合成了甲醛改性松香EP。合成的EP环氧值为0.37 mol/(100 g)。采用固化剂4,4'-二氨基二苯砜(DDS)和甲基六氢苯酐(MHHPA)对产物进行了固化。结果表明甲醛改性松香EP/DDS固化物具有较好的热性能。

联苯型EP(TMBP) 北京石油化工学院等<sup>[4]</sup>利用两步加碱法合成了TMBP,在反应温度为80℃、反应时间为8 h、NaOH用量为0.2 mol时,产率达83%。TMBP具有良好的结晶性,熔点为107.8℃,在冷却过程中出现液晶态。与酚醛EP共混,可降低体系的粘度。

无溶剂缠绕成型用含磷阻燃EP 西北工业大学<sup>[5]</sup>合成了一种含磷阻燃EP。固化温度较双酚A型EP有所提高,磷含量为2.0%时,含磷EP固化物阻燃性能达UL 94 V-0

级,残炭率为23%。

含萘环和双环戊二烯(DCPD)的特种EP 北京石油化工学院等<sup>[6]</sup>合成一种新型含萘环和DCPD结构的特种EP。该特种EP的相对分子质量为1683,热分解温度为352℃,线形PF固化后的吸水率为0.917%,大大低于邻甲酚醛EP固化物的吸水率。

聚乙烯酯型EP 南京工业大学<sup>[7]</sup>采用聚乙烯马来酸酐接枝物合成一种聚乙烯酯型EP。确定了合成该EP的最佳反应条件。树脂为淡褐色透明粉末,其环氧值为0.24~0.27 mmol/g,酸值<0.5 mg/g。

EP/聚丙烯酸铅辐射防护材料 南京航空航天大学<sup>[8]</sup>制备了EP/纳米聚丙烯酸铅辐射防护材料。聚丙烯酸铅微球粒径约为5 nm,微球表面连接EP分子形成三维网状结构。复合材料特殊结构使其韧性和强度较纯EP有明显的提高,对 $\gamma$ 射线的质量吸收系数高于铅的质量吸收系数。

EP/聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)复合材料 西北工业大学<sup>[9]</sup>研究了PBO纤维增强EP的配方体系。控制预浸胶带的含胶量为35%~37%,在适宜的缠绕工艺参数与固化条件下,制备的EP/PBO复合材料的NOL环剪切强度达26.28~29.32 MPa。

EP/ZnS纳米复合材料 上海交通大学<sup>[10]</sup>制备的EP/ZnS纳米复合材料在300~350 nm波长范围内的紫外吸收可达90%以上,当紫外线照射时间为36 h时,ZnS的加入可以提高EP的抗紫外性。

EP/有机蒙脱土(MMT)纳米复合材料 蚌埠学院<sup>[11]</sup>制备了EP/有机MMT纳米复合材料。质量分数为5%的有机MMT可以使EP的冲击、断裂强度得到大幅度的提高,添加质量分数为3%的有机MMT,EP的热变形温度提高了6.1℃。

EP/稻壳SiO<sub>2</sub>纳米复合材料 江汉大学<sup>[12]</sup>将稻壳用酸处理后在600℃下焚烧得到纯度为99.3%、比表面积为212 m<sup>2</sup>/g的SiO<sub>2</sub>,用KH550改性后,SiO<sub>2</sub>的平均粒径为60 nm。将改性后的稻壳SiO<sub>2</sub>与EP复合,材料的吸水性先随SiO<sub>2</sub>

含量增加而增加,当  $\text{SiO}_2$  质量分数为 10% 时开始下降。

**EP/球形  $\text{SiO}_2$  复合材料** 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室<sup>[13]</sup> 制备乐 EP/球形  $\text{SiO}_2$  复合材料。球形  $\text{SiO}_2$  的加入提高了 EP 的热稳定性,当其质量分数为 30% 时复合材料热分解温度达到最大值,为 340℃;球形化后 EP/球形  $\text{SiO}_2$  复合材料的热膨胀系数和初始粘度较球形化前明显降低,力学性能提高。

**三聚氰胺 (MPP) 包覆聚磷酸铵 (PER) 阻燃 EP** 中国人民武装警察部队学院<sup>[14]</sup> 研究了 MPP 包覆 PER 与季戊四醇阻燃 EP 的燃烧性能。MPP/PER 对 EP 具有很好的阻燃作用,能有效提高 EP 的 LOI 和垂直燃烧性能,降低 EP 的热释放速率。

**新型共聚芳醚砜改性 EP** 洛阳理工学院<sup>[15]</sup> 采用新型杂萘联苯共聚芳醚砜树脂对 EP 进行共混改性。改性后,在共混物韧性提高的同时,其  $T_g$  提高了 30℃,且热稳定性得到了很好的保持。

**EP/高阻尼微胶囊复合材料** 华东理工大学<sup>[16]</sup> 以不同含量和粒径的微胶囊制备了 EP/高阻尼微胶囊复合材料。微胶囊含量、粒径及囊芯液体的粘度对复合材料的阻尼性能有显著影响。在相同含量下,随着微胶囊粒径和囊芯液体粘度的增大,复合材料阻尼性能不断提高。

**EP/氧化锌晶须 (ZnOw) /氮化硼 (BN) 导热绝缘材料** 南京信息职业技术学院<sup>[17]</sup> 制备了 EP 导热绝缘复合材料。在填料含量相同的情况下,EP/ZnOw/BN 复合材料比 EP/ZnOw 复合材料具有更好的导热性能;当填料体积分数为 15% 时,EP/ZnOw/BN 复合材料的热导率为 1.06 W/(m·K),而 EP/ZnOw 复合材料的热导率仅为 0.98 W/(m·K)。

**端环氧基丁腈橡胶 (ETBN) 增韧 EP** 北京化工大学<sup>[18]</sup> 采用 ETBN 对 EP 进行增韧。随着 ETBN 含量的增大,EP 冲击强度、断裂伸长率明显增加,其弯曲强度、拉伸强度及拉伸弹性模量降低。固化反应过程中 ETBN 均匀地分散在 EP 体系中。

**低密度 EP 泡沫塑料** 中国兵器工业集团第五三研究所<sup>[19]</sup> 采用两步法制备 EP 泡沫塑料。EP 固化完全,所得的 EP 泡沫塑料为闭孔结构,泡孔均匀,密度最低可达 0.14 g/cm<sup>3</sup>, $T_g$  为 107℃,起始分解温度为 352.5℃。

**EP/白云母纳米复合材料** 天津科技大学<sup>[20]</sup> 将结构修饰过并采用十六烷基三甲基溴化铵有机插层改性的白云母与 EP 复合,加入潜伏性固化剂,制得 EP/白云母纳米复合材料。当白云母加入量为 EP 质量的 3% 时,EP 固化峰值温度最高 (171.11℃),耐热性最好 (400℃ 残炭率 55.9%);加入量为 5% 时,EP 拉伸强度最大,达到 1.064 GPa。

**热固性 EP 沥青材料** 中国林业科学研究院等<sup>[21]</sup> 制备了热固性 EP 沥青材料。当沥青质量分数为 44% 时,EP/沥青固化物的拉伸强度为 8.37 MPa,断裂伸长率为 223.50%, $T_g$  为 22.25℃,吸水率为 0.2%。

**EP/柔性分子插层 MMT 复合体系** 高分子材料工程国

家重点实验室等<sup>[22]</sup> 通过插层反应制备了一种类似宏观约束阻尼结构的微纳米级多层结构单元,进而与刚性 EP 共固化制得 EP/柔性分子插层 MMT 复合体系。MMT 在 EP 中保持了多层有序结构,随着插层结构单元在 EP 基体中含量的增加,拉伸强度和拉伸弹性模量则趋于下降。

**EP/超支化聚酯/纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料** 桂林工学院<sup>[23]</sup> 制备了 EP/超支化聚酯/纳米  $\text{SiO}_2$  三元纳米复合材料。超支化聚酯/聚硅酸的加入使纳米复合材料的力学性能和热性能得到明显提高。当纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 1% 时,复合材料的冲击强度比纯 EP 提高了 10.48 kJ/m<sup>2</sup>,起始热分解温度也提高了 27℃。

**聚苯基甲氧基硅烷 (PPMS) 改性 EP** 中国科学院广州化学研究所等<sup>[24]</sup> 合成了 PPMS,然后用其改性 E-20 EP,PPMS 接枝到 EP 后环氧基保持不变。当 EP/PPMS 质量比 = 7:3 时,改性固化物的耐热性能明显提高, $T_g$  为 95.81℃,质量损失 50% 时的温度为 476.54℃,分别比改性前提高了 8.97℃ 和 58.26℃。

**电子封装料用 PUR 改性 EP** 西北工业大学<sup>[25]</sup> 用聚醚二元醇和 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 合成了 PUR 预聚体,并用其对 EP 进行了改性。成功地将 PUR 预聚体接入 EP 侧链中。改性 EP 具有良好的绝缘性能、耐燃烧性、耐潮性和韧性等。

**EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  导热复合材料** 西北工业大学<sup>[26]</sup> 采用浇注成型工艺制备了 EP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  导热复合材料。导热系数随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  用量的增加而增加,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 50% 时,导热系数达到 0.68 W/(m·K);弯曲强度和冲击强度则随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  用量的增加先增加后降低,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 5% 时,复合材料力学性能达到最佳。

**硅微粉改性干式变压器用 EP 浇注料** 桂林理工大学“有色金属及材料加工新技术”教育部重点实验室等<sup>[27]</sup> 采用 38 μm 活性硅微粉填充聚醚多元醇增韧 EP 体系,制备了干式变压器用浇注料。硅微粉质量分数为 62.2% 时,浇注料粘度适中,固化物的导热系数约为 0.84 W/(m·K),冲击强度约为 15 kJ/m<sup>2</sup>,热变形温度为 110℃。

**有机硅改性 EP** 中国地质大学<sup>[28]</sup> 将 3 种乙氧基硅烷单体混合,然后不完全水解合成含乙氧基的有机硅低聚物,并使其与 EP 反应,制备出有机硅改性 EP。当水解用水量为完全水解用水量的 0.5 倍时,EP 固化物的耐热性和韧性均有明显提高,冲击强度达到 14.07 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度达到 26.73 MPa,质量损失 50% 时的温度提高到 424℃,比未改性的纯 EP 分别提高了 10.23 kJ/m<sup>2</sup>、6.98 MPa、23℃。

**端环氧基硅油改性 EP** 中科院广州化学研究所等<sup>[29]</sup> 采用端环氧基硅油及其预反应物来改性双酚 A 型 EP。采用 5 份端环氧基硅油预反应物改性 EP,其  $T_g$  由未改性的 163.23℃ 提高到 165.90℃,拉伸强度几乎保持不变,断裂伸长率由 7.6% 提高到 16.7%,冲击强度由 20.23 kJ/m<sup>2</sup> 提高到 27.19 kJ/m<sup>2</sup>。

EP/改性纳米氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )复合材料 安徽理工大学<sup>[30]</sup>制备了EP/纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料。纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的添加使复合材料实现同步增强增韧;当EP/纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为100:3时,复合材料的拉伸强度和冲击强度提高幅度最大,分别提高了145%、255%;复合材料经低温冷冻后其拉伸强度进一步增大;当激发波波长为292 nm时,与纯EP相比,复合材料的荧光最大发射波波长红移,且荧光强度增强。

EP/氧化钇( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )辐射防护材料 南京航空航天大学<sup>[31]</sup>制备了EP/ $\text{Er}_2\text{O}_3$ 辐射防护材料。制得的材料致密无间隙, $\text{Er}_2\text{O}_3$ 粒子在材料中分布均匀,力学性能得到了改善,防护低能射线的能力强于传统的屏蔽元素Pb。

云母改性EP/PUR/GF互穿网络聚合物 中国科学院兰州化学物理研究所等<sup>[32]</sup>制备了PUR质量分数为20%的EP/PUR互穿聚合物网络(IPN)。发现该IPN的拉伸强度最大可提高4%,填料的加入使得IPN的储能模量增大15%以上,热分解温度最大可提高15℃。

EP/端硅氧烷基PUR体系 北京航空材料研究院等<sup>[33]</sup>合成了含两种不同结构[聚四氢呋喃醚二元醇型(PTSi)和聚己内酯二元醇型(PLSi)]的端硅氧烷基PUR低聚物(PU-Si),并以此低聚物改性EP得到了EP/PUSi体系。PUSi在体系中形成了海岛结构,改善了体系的相容性,当PLSi/PTSi的质量比为1:1时,体系热失重为5%时的温度相比纯EP提高了近100℃,达275℃。

## 2 PF树脂及其塑料

高邻位苯醚型PF 上海欧亚合成材料有限公司等<sup>[34]</sup>在弱酸性条件下以一种二价金属盐为催化剂合成高邻位苯醚型PF,用该树脂制作的无氨模塑料改善了粘辊粘模的缺陷,电气性能和力学性能都达到相关行业标准。

磨具磨料用PF 武汉工程大学等<sup>[35]</sup>采用苯酚和甲醛合成了磨具磨料用液态热固性PF。苯酚和甲醛最佳物质的量比为0.81~0.82:1,100℃下采用二乙醇胺为催化剂预反应30 min,而后在85℃下采用碳酸钠催化反应2 h,反应缓和易控制,合成树脂的固含量、游离酚和水的质量分数分别为82.51%、11.32%、7.86%。

TDI型PUR半预聚体增韧PF发泡材料 河南省科学院<sup>[36]</sup>采用TDI型PUR半预聚体对PF常温发泡材料进行改性。当TDI型PUR半预聚体的NCO/OH比为4:1、配方中PUR半预聚体用量为5份时,所制得材料的回弹率达到35%,10%压缩强度达到0.26 MPa,能有效改进PF泡沫的韧性。

N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(4-HPM)改性PF 河南工业大学<sup>[37]</sup>采用4-HPM改性PF,改性后PF的耐热性能明显优于传统的热塑性PF。质量分数为2%的4-HPM改性PF的热分解温度比纯PF提高104.6℃,冲击强度提高130%。

$\text{SiO}_2$ 修饰MMT改性PF 西北工业大学<sup>[38]</sup>制备了水溶性PF(WPF)/MMT复合材料。MMT表面上修饰了粒径在400 nm以下的 $\text{SiO}_2$ 粒子,修饰密度可以通过改变正硅酸乙

酯与MMT的质量比来改变。加入修饰MMT后WPF在高温下的耐热性得到了明显的改善。

阻燃抗静电预浸料 中国兵器工业集团第五三研究所<sup>[39]</sup>以反应型阻燃热固性低压PF为基体,GF乱丝为增强材料,乙炔炭黑为导电功能填料,制备了PF阻燃抗静电预浸料,并对其阻燃及抗静电性能进行了研究。结果表明具有优异的阻燃抗静电性能、良好的力学性能和耐热性能。

可发性PF/异氰酸酯泡沫 北京化工大学等<sup>[40]</sup>采用端异氰酸酯聚醚预聚物与可发性PF混合,制备了可发性PF/异氰酸酯泡沫体。异氰酸酯基团与PF质量比为40:100、三聚体质量分数小于17.33%、PF聚合时间大于45 min时,泡沫体的体积稳定性好,收缩率低;可发性PF分子量增加时,泡沫体的密度基本保持稳定;其弯曲强度为0.2 MPa,弯曲应变达到15%以上。

腰果酚/腰果壳油改性PF 上海欧亚合成材料有限公司<sup>[41]</sup>对腰果酚和腰果壳油改性PF的影响因素进行了研究。适宜的反应配方和工艺为苯酚87份、腰果酚13份、甲醛73份、盐酸0.5份,反应时间1.5 h,出料温度125℃,利用腰果壳油改性PF时甲醛的用量则为70份。所得腰果酚/腰果壳油改性PF的软化点为84~90℃,凝胶时间为40~60 s,粘度为16~18 mPa·s,适于在模塑料中应用。

木质素磺醛改性甲阶PF 中国林业科学研究院等<sup>[42]</sup>采用木质素和磺醛改性普通甲阶PF。在一定条件下得到的改性甲阶PF固含量为70%~80%,粘度为850~1000 mPa·s(25℃),热分解温度为258℃。所制备的改性PF泡沫塑料的压缩强度为1.07 MPa,木质素和磺醛的引入提高了泡沫塑料的韧性。

聚乙烯醇缩甲乙醛改性PF 河南工业大学<sup>[43]</sup>合成了聚乙烯醇缩甲乙醛改性PF。树脂初始热分解温度为271.8℃,796℃时热失重为76.43%,与聚乙烯醇缩丁醛改性的PF相比,由于缩短了PF的碳链,热稳定性增加。

PF/MMT纳米复合材料 西北工业大学等<sup>[44]</sup>制备了PF/MMT纳米复合材料。当MMT质量分数为5%时,复合材料的综合性能最好,拉伸强度是未改性PF的2.32倍,体积电阻率提高了4个数量级,热失重速率最大时所对应的温度提高了15.24℃,线烧蚀率为未改性PF的80%。

低温发泡制备PF泡沫材料 浙江省林业科学研究院等<sup>[45]</sup>采用40℃低温发泡的方法制备PF泡沫。低温发泡对PF泡沫的阻燃性和热稳定性影响较小,泡沫的韧性和脆性得到了明显改善,泡孔孔径更小、分布更加均匀。

PF/凹凸棒土(AT)纳米复合材料 东华大学<sup>[46]</sup>将AT提纯,在超声作用下分散在PF溶液中,浇铸固化得到PF/AT纳米复合材料。AT的加入使PF的韧性及耐热性有明显的提高,当AT质量分数为1%时,复合材料的拉伸强度达到最大值为45.86 MPa,且复合材料的冲击强度由9.02 kJ/m<sup>2</sup>提高到10.80 kJ/m<sup>2</sup>。复合材料的储能模量较纯PF有显著提高,且当AT质量分数为2%时, $T_g$ 为230℃,比纯PF高

93℃。

PF/热致性聚酯液晶(PHET)原位复合材料 桂林理工大学<sup>[47]</sup>采用原位复合的方法制备了PF/PHET原位复合材料。PHET的加入可以提高PF/PHET原位复合材料的力学性能、动态力学性能和热性能,当PHET质量分数为7.5%时,原位复合材料的冲击强度、弯曲强度和 $T_g$ 分别提高了44.69%、44.68%和22.9℃。在200℃时,PF/PHET复合材料中液晶丝状织态结构明显且分布连续。

双马来酐亚胺(BMI)改性腰果壳油-PF 沈阳航空工业学院等<sup>[48]</sup>用BMI改性腰果壳油-PF,制备的材料兼具耐热性和韧性。在腰果壳油-PF体系中加入摩尔分数为5%的BMI,树脂体系的热分解温度可达418℃。

PF/硼酚醛(BPR)复合材料 桂林理工大学<sup>[49]</sup>采用BPR与普通PF通过挤出熔融共混、模压成型工艺制备了PF/BPR复合材料。BPR能显著增强PF树脂的热性能。700℃下,BPR用量为50份时,PF/BPR复合材料的残炭率达到了58%,而PF的残炭率只有38.29%,复合材料的储能模量提高了28%, $T_g$ 提高了18.3℃。

PF/液晶PUR共混体系 桂林工学院<sup>[50]</sup>制备了一系列不同液晶PUR含量的PF/液晶PUR共混体系。液晶PUR的加入可以显著地改善材料的力学性能,冲击强度提高18.7%、弯曲强度提高37.1%; $T_g$ 提高18℃;在摩擦系数几乎不变的情况下可以明显降低材料的磨损体积。

### 3 UP树脂及其塑料

UP/水镁石复合材料 大连工业大学<sup>[51]</sup>采用钛酸酯干法改性水镁石,并考察改性水镁石对UP/水镁石复合材料的影响。改性水镁石可以明显降低复合材料粘度,改善UP/水镁石复合材料的阻燃性能、提高阻燃效率,并提高了复合材料的拉伸性能。

紫外光(UV)固化耐热UP树脂 苏州大学<sup>[52]</sup>设计并制备了可UV固化的耐热BMI(BMD)改性UP树脂。纯BMD不能进行UV固化,但是BMD与UP组成的改性体系可以实现UV固化,并形成交联网络结构。UV固化的BMD改性UP树脂具有优良的热稳定性。

异氰酸酯嵌段改性UP 华东理工大学等<sup>[53]</sup>通过分子结构设计先合成了低平均聚合度端羟基UP,再与异氰酸酯共聚反应,得到了一种异氰酸酯嵌段改性UP树脂。该UP树脂及相应的玻璃纤维(GF)增强复合材料的拉伸强度分别为75 MPa、956 MPa,弯曲强度分别为116 MPa、1220 MPa。

SiC颗粒增强UP树脂 北京大学等<sup>[54]</sup>研究了SiC颗粒含量和粒径对UP树脂基复合材料力学性能的影响。填充的SiC质量分数为10%时,复合材料的拉伸强度达到最大,1.6、13 μm的SiC填充体系拉伸强度分别为53.2 MPa、44.8 MPa,较纯树脂体系分别提高了68.1%、41.5%。当SiC质量分数为30%时,SiC填充体系的拉伸弹性模量较纯树脂体系提高25.8%以上,硬度提高2.3%以上。

UP/Mg(OH)<sub>2</sub>体系 公安部沈阳消防研究所<sup>[55]</sup>合成了

不含Mg(OH)<sub>2</sub>的UP体系和Mg(OH)<sub>2</sub>质量分数分别为35%、45%、55%的UP/Mg(OH)<sub>2</sub>复合材料。UP/Mg(OH)<sub>2</sub>复合材料的引燃时间大于不含Mg(OH)<sub>2</sub>的UP体系;含35%、45%、55% Mg(OH)<sub>2</sub>的复合材料的热释放速率峰值相比不含Mg(OH)<sub>2</sub>的UP体系分别降低了60.47%、65.89%、74.99%;1200s的总热释放量分别降低了64.38%、77.62%、79.34%;平均比消光面积分别降低了11.96%、58.15%、89.15%;平均质量损失速率分别降低了66.12%、70.25%、70.25%。含55% Mg(OH)<sub>2</sub>的复合材料的阻燃抑烟效果最好。

### 4 PUR树脂及其塑料

形状记忆PUR 青岛大学<sup>[56]</sup>以不同分子量的聚己二酸丁二醇酯(PBAG)为软段,TDI和1,4-丁二醇为硬段,采用溶液聚合的方法合成具有形状记忆功能的PUR,研究发现软段的分子量越大,PUR的形状记忆性能越好。

PUR/SiO<sub>2</sub>复合材料 太原理工大学<sup>[57]</sup>制备了PUR/气相SiO<sub>2</sub>复合材料。气相SiO<sub>2</sub>粒子在PUR基体中分散良好,PUR/SiO<sub>2</sub>复合材料比纯PUR材料具有更优的耐撕裂性能和拉伸性能,耐热性能也提高。当气相SiO<sub>2</sub>的质量分数为3%时,复合材料的综合性能最好;且当扩链系数为0.80时,材料耐撕裂强度提高29.45%,拉伸强度提高33.74%。

梯度固化PUR弹性体 海军工程大学<sup>[58]</sup>用梯度固化的方法制备了梯度固化PUR弹性体材料。沿着高温到低温的方向,梯度固化PUR弹性体的微相分离程度梯度减弱,材料的拉伸弹性模量逐渐降低,透明度则逐渐提高。

PUR/有机膨润土纳米复合材料 山东理工大学<sup>[59]</sup>采用溶液插层和单体插层两种方法制备PUR/有机膨润土纳米复合材料。溶液插层法和单体插层法制备材料的拉伸强度比纯PUR分别提高了6.4%和41.7%,断裂伸长率分别提高了4.9%和95.7%。

玉米秸秆碎粉填充PUR泡沫隔热塑料 西北工业大学等<sup>[60]</sup>采用玉米秸秆碎粉填充PUR泡沫塑料。玉米秸秆碎粉填充PUR泡沫板的性能与未填充PUR泡沫板的性能相当,但成本相对较低。

八氨基基多面体低聚倍半硅氧烷(OapPOSS)改性PUR 中国工程物理研究院<sup>[61]</sup>以OapPOSS为交链剂,原位合成了含有OapPOSS结构的PUR弹性体纳米复合材料。随着OapPOSS用量的增加,所制备的复合材料的拉伸强度增加,断裂伸长率下降,储能模量增加,阻尼因子下降, $T_g$ 升高,热分解速率降低。

PUR/EP互穿网络泡沫 海军工程大学等<sup>[62]</sup>研究了IPN泡沫密度及EP用量对PUR/EP互穿网络泡沫压缩力学性能的影响。IPN泡沫的压缩弹性模量和屈服强度与EP用量成指数式增长关系,当EP的质量分数超过20%时,压缩弹性模量和屈服强度显著提高。

RIM-PUR弹性体 南京汇科高分子材料有限公司<sup>[63]</sup>利用反应注射成型工艺(RIM)制备了能够快速固化的RIM

-PUR 弹性体。当异氰酸酯组分的官能度为 2.05 ~ 2.10、聚酯多元醇相对分子质量为 4500、乙二醇作扩链剂、使用自制的延迟胺复合催化剂、异氰酸酯指数为 95 ~ 100 时,相应的制品获得了良好的力学性能和工艺性能。

**H<sub>12</sub>MDI 基 PUR 弹性体** 北京化工大学等<sup>[64]</sup>以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)/1,4-丁二醇为硬段,分别以聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)为软段合成了硬段含量为 23% ~ 50% 的 PUR 弹性体。硬段含量对 H<sub>12</sub>MDI 基 PUR 弹性体的软段  $T_g$  影响很小;PTMEG 型 PUR 的微相分离程度随硬段含量的增加先降低后升高,而 PBA 型 PUR 的微相分离程度则随之降低;以 PBA 为软段的 H<sub>12</sub>MDI 基弹性体在硬段含量为 40% 时力学性能达到最优。

**长压缩应力-应变平台的 PUR 弹性体泡沫** 中国工程物理研究院<sup>[65]</sup>制备了具有长压缩应力-应变平台的 PUR 弹性体泡沫(PUEF)。在相同的原料体系下,随着硬段含量及密度的增加,PUEF 的应变降低,应力增大,压缩应力松弛增大,断裂伸长率降低,拉伸强度增大;随着交联点的增加,PUEF 的压缩应力松弛降低,断裂伸长率下降,拉伸强度下降。

**PUR 弹性体纳米复合材料** 中国工程物理研究院等<sup>[66]</sup>用纳米 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、八乙烷基倍半硅氧烷(POSS)对 PUR 弹性体进行改性。加入纳米 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、八乙烷基 POSS 后,复合材料的初始热分解温度分别提高了 16.01℃、10.95℃、15.00℃,材料热稳定性增强。

## 5 BMI 树脂及其塑料

**超支化聚硅氧烷(HBPSi)改性 BMI 树脂** 苏州大学<sup>[67]</sup>建立了一步法制备改性 BMI 树脂的方法。以 N,N',4,4'-二苯甲烷 BMI、二烯丙基双酚 A(DBA)组成的体系(记为 B/D)为对比,探讨了 HBPSi 含量对 B/D/HBPSi 固化物性能的影响。结果表明,HBPSi 含量对 B/D/HBPSi 固化物的性能有重要影响。少量 HBPSi 的加入不仅可以显著提高固化物的韧性,而且能有效加快树脂的凝胶时间,同时大幅度提高固化物的耐热性、介电性能和耐湿性。

**无溶剂中温固化 BMI 树脂** 四川大学<sup>[68]</sup>制备了适合无溶剂型增韧的 BMI 树脂。稀释剂及低粘度 EP 的引入,对 BMI 树脂体系粘度的降低幅度较大,浇注体也具有较好的力学性能,能够满足湿法缠绕成型工艺要求。

**含芴聚芳醚酮(PFEK)增韧 BMI 树脂** 中山大学等<sup>[69]</sup>将 PFEK 溶解于 3,3'-二烯丙基双酚 A,低温下加入 4,4'-二氨基二苯甲烷 BMI 进行熔融共聚,再经高温固化,制备了 PFEK 增韧 BMI 树脂。当 PFEK 的质量分数为 10.0% 时,复合材料的弯曲强度和冲击强度由无 PFEK 时的 110.2 MPa、9.0 kJ/m<sup>2</sup> 提高到 148.7 MPa、14.6 kJ/m<sup>2</sup>,PFEK 树脂的加入提高了复合材料的耐高温性能。

## 6 CE 树脂及其塑料

**EP 改性 CE 树脂** 北京化工大学<sup>[70]</sup>采用 E44 EP 与双

酚 A 型二氰酸酯共聚来改善 CE 树脂的力学性能。发现 EP 能降低共聚体系固化温度。EP 对 CE 起到了增韧作用,当 EP 质量分数为 30% 时,CE 拉伸强度、弯曲强度和压缩强度提高的幅度最大。

**单官能团 CE 改性 CE 树脂** 华东理工大学<sup>[71]</sup>制备了新型的腰果酚型 CE 单体(CNSLCY),并研究了双酚 A 型 CE(BADCY)/CNSLCY 树脂共混体系。CNSLCY 的引入可以提高 BADCY 的韧性、介电性能和耐吸水性能,而对其热性能影响不大。

**BMI 改性 CE 树脂** 中科院长春应化所等<sup>[72]</sup>制备了一种新型的 BMI 改性 CE 树脂。当 BMI 的质量分数为 37.5% 时,CE 树脂热失重 5% 时的温度为 415℃,复合材料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℃ 下的数据分别为 310.5 MPa、307.4 MPa、12.5%。

**PF 型 EP 改性 CE** 航天特种材料及工艺技术研究所等<sup>[73]</sup>对 PF 型 EP 改性 CE 体系的性能进行了研究。改性 CE 体系在 70 ~ 160℃ 具有较低的粘度,理想工艺是在 125 ~ 130℃ 下,30 ~ 45 min 后开始加压;材料具有良好的力学性能、介电性能和耐油性能。

**CE/EP/纳米 CaCO<sub>3</sub> 体系** 浙江师范大学等<sup>[74]</sup>研究了纳米 CaCO<sub>3</sub> 的加入量对 CE 及 CE/EP 力学性能的影响。结果表明,纳米 CaCO<sub>3</sub> 有效改善了 CE 或 CE/EP 的韧性和强度。当纳米 CaCO<sub>3</sub> 的质量分数为 3% 时,两改性体系的冲击强度和拉伸弹性模量均达到最大值,CE/EP/CaCO<sub>3</sub> 体系较 CE/CaCO<sub>3</sub> 体系具有更高的冲击强度(7.8 kJ/m<sup>2</sup>)和较低的拉伸弹性模量(100.5 GPa)。

**笼型 POSS 改性 CE 树脂** 长安大学<sup>[75]</sup>采用甲基笼型 POSS 改性双酚 A 二氰酸酯(BADCy),研究了不同含量的甲基笼型 POSS 对 BADCy 结构及性能的影响。BADCy/甲基笼型 POSS 杂化材料具有比 BADCy 低的介电常数,有望用作高性能印刷线路板基体材料。

## 7 苯并噁嗪树脂及其塑料

**苯并噁嗪/EP/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)三元共混体系** 四川大学<sup>[76]</sup>研究了苯并噁嗪/EP/DDS 体系  $T_g$  与固化剂 DDS 含量的关系。随着 DDS 含量的增加,三元体系的交联密度呈现先增加后降低的变化趋势,介于聚苯并噁嗪和苯并噁嗪/EP 体系之间;但是三元体系的  $T_g$  却逐渐降低,当 DDS 的摩尔分数超过 20% 时,三元体系低于聚苯并噁嗪的  $T_g$ 。DDS 对苯并噁嗪和 EP 均有很强固化效果。

**含马来酰亚胺的苯并噁嗪** 四川大学等<sup>[77]</sup>采用两步法经中间产物三嗪(TMIPT)合成苯并噁嗪。苯并噁嗪的熔点为 113.3℃,在 150℃ 时的固化率大大增加,固化后的聚苯并噁嗪树脂热失重 5% 时的温度为 348℃,热失重 10% 时的温度为 368℃,800℃ 残炭率达到 55.6%。

**二甲苯型苯并噁嗪** 华东理工大学<sup>[78]</sup>以甲苯为溶剂,采用苯酚、苯胺、甲醛和二甲苯甲醛树脂为原料,通过 man-

nich 反应合成了一种二甲苯型苯并噁嗪。此苯并噁嗪分子量分布较窄,在加热条件下可开环聚合,其固化温度区间为 145~230℃,固化产物具有优良的热性能,其耐热指数为 197℃。

苯并噁嗪/EP/咪唑体系 四川大学<sup>[79]</sup>利用 F-51 EP 对苯并噁嗪进行改性,同时加入咪唑调节工艺性,制得系列玻璃布层压板。基体树脂中苯并噁嗪、EP 与咪唑的质量比为 8:2:0.017 时,层压板的  $T_g$  最高,达到 232.7℃,3 者的质量比为 6:4:0.013 时,综合力学性能最好,弯曲强度、拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度分别为 729.3、291.7、2339.2 MPa 和 233.8 kJ/m<sup>2</sup>,但  $T_g$  较低(171.4℃)。

含二茂铁的双邻苯二甲腈-苯并噁嗪塑料(FPNBZ) 电子科技大学<sup>[80]</sup>制备的 FPNBZ 加工温度窗较宽,达到 74℃,具有较好的耐热性,初始分解温度为 353.38℃,600℃ 时质量保持率达到 45%。

聚芳醚腈增韧改性苯并噁嗪树脂 电子科技大学<sup>[81]</sup>通过溶液共混及流延法制备了聚芳醚腈(PEN)-苯并噁嗪(B-z)塑料及其固化膜。PEN 对 B-z 有明显的增韧增强作用,提高了 B-z 的耐热性,PEN 的质量分数达到 15% 时,该塑料在 800℃ 下残炭率高达 62.13%,比纯苯并噁嗪提高了 20%。

DOPO 阻燃改性苯并噁嗪树脂 高分子材料工程国家重点实验室等<sup>[82]</sup>采用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)与二甲苯二胺型苯并噁嗪(BOZ-M)混合,制备了固化浇铸体。将 DOPO 分子结合到聚苯并噁嗪树脂的网络结构中,当 DOPO 的质量分数大于 5% 时,即可使聚苯并噁嗪树脂的阻燃性达到 UL 94 V0 级。

## 8 其它

PUR 改性聚异氰脲酸酯泡沫 中国工程物理研究院<sup>[83]</sup>制备了 PUR 改性聚异氰脲酸酯(PUR-PIR)泡沫。PUR-PIR 的压缩强度随着异氰脲酸酯指数提高而上升,在 80℃ 测试条件下的压缩强度下降幅度随着异氰脲酸酯指数升高而降低。PUR-PIR 在受热状态下的尺寸稳定性优于常规 PUR。PUR-PIR 的  $T_g$  较常规 PUR 高,当异氰脲酸酯指数为 4 时,其  $T_g$  达到 210℃。PUR-PIR 在高温区(350~550℃)的热失重低于常规 PUR,热分解温度更高。

4,4'-(双 3,4-二氰基苯氧基)联苯树脂 电子科技大学<sup>[84]</sup>采用溶液浸渍法制备了 GF 布预浸料,然后采用热压方式制备了 GF 增强 4,4'-(双 3,4-二氰基苯氧基)联苯树脂复合材料。复合材料在氮气和空气中热失重 5% 时的温度分别为 542℃ 和 482℃,375℃ 处理 20 h 后弯曲强度保持率为 97%,沸水中处理 24 h 后吸水率为 1.4%。

含芳醚腈链段的双邻苯二甲腈树脂 电子科技大学<sup>[85]</sup>合成了一系列含芳醚腈链段的双邻苯二甲腈,以 2,6-二(4-氨基苯氧基)苯甲腈为交联剂获得了相应的预聚树脂。该类树脂熔融流动温度在 60℃ 左右,固化反应温度在 220℃ 左右。其固化物在空气和氮气气氛下的起始分解温度均高于

460℃。

聚硅烷改性含硅芳炔树脂 华东理工大学<sup>[86]</sup>考察了改性含硅芳炔树脂固化产物及其烧结物的热稳定性能。改性后的含硅芳炔树脂粘度降低、硅含量提高,固化物和烧结物在 1200℃ 下空气中的残留率均提高了 40% 以上;固化物经 1450℃ 烧结后形成了  $\beta$ -SiC,含聚硅烷 30% 的改性树脂烧结物中 SiC 质量分数达到 41%。

含醚结构双苯并环丁烯树脂 中国运载火箭技术研究院等<sup>[87]</sup>合成了两种双苯并环丁烯封端的含醚单体 BCB-1 和 BCB-2。两种单体的熔融温度低于 100℃,在 100~200℃ 时的熔体粘度低于 1 Pa·s,表现出宽的加工窗口和良好的成型工艺性能。BCB-1 和 BCB-2 两种树脂固化物的  $T_g$  分别为 269、232℃,热失重 5% 时的温度分别为 450、433℃,介电常数分别为 2.88、2.58,损耗因子分别为 8.4 × 10<sup>-3</sup> 和 2.7 × 10<sup>-3</sup>。

新型自催化氰基树脂 中国科学院化学研究所<sup>[88]</sup>合成了两种分子主链结构上含有氨基和酰亚胺结构的自催化氰基单体。含酰亚胺结构的自催化氰基单体熔融后,在 250~300℃ 时出现明显的固化放热峰。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)验证了氰基固化形成的结构。其具有较好的热性能,在空气和氮气中热失重 5% 时的温度均高于 510℃,且在氮气中质量保持率高于 60%。

PEN 改性双邻苯二甲腈树脂(BPH) 电子科技大学<sup>[89]</sup>采用 PEN 对 BPH 进行改性,并采用熔融共混粉末法制备 PEN/BPH/GF 复合材料。随着 PEN 用量的增加,PEN/BPH 树脂体系的固化反应速率有所提升,而且 PEN 的引入没有引起 BPH 耐热性的降低;当 PEN 的质量分数为 10% 时,PEN/BPH/GF 复合材料的力学性能得到了有效的提升。

新型含硅芳炔树脂 华东理工大学<sup>[90]</sup>制备了新型含硅芳炔树脂,探讨了树脂的固化工艺。确定了含硅芳炔树脂的配方和成型工艺参数:树脂质量分数 31%、升温程序 170℃/2 h + 210℃/2 h + 250℃/4 h、成型压力 1.0 MPa。优化工艺条件下制备的复合材料弯曲强度达 278 MPa。

## 参考文献

- [1] 王政芳,等. 高分子学报,2010(6):635-639.
- [2] 冯兆昌,等. 热固性树脂,2010(6):33-36.
- [3] 黄活阳,等. 高分子材料科学与工程,2010(1):147-150.
- [4] 杨明山,等. 中国塑料,2010(6):36-39.
- [5] 王建宇,等. 中国塑料,2010(9):31-35.
- [6] 杨明山,等. 现代塑料加工应用,2010,22(4):5-8.
- [7] 苏桂明,等. 化工新型材料,2010,38(5):124-127.
- [8] 张瑜,等. 高分子学报,2010(5):582-587.
- [9] 王飞,等. 工程塑料应用,2010,38(8):29-31.
- [10] 张海英,等. 工程塑料应用,2010,38(9):59-62.
- [11] 葛金龙,等. 塑料,2010(1):101-103.
- [12] 刘继延,等. 塑料,2010(3):51-53,36.
- [13] 杨艳青,等. 塑料科技,2010(2):74-77.
- [14] 王学宝,等. 塑料科技,2010(5):47-49.

- [15] 徐亚娟,等.塑料科技,2010(7):51-53.
- [16] 范传杰,等.塑料科技,2010(8):52-55.
- [17] 金鸿,等.塑料科技,2010(10):73-76.
- [18] 武渊博,等.玻璃钢/复合材料,2010(5):44-46.
- [19] 王宝春,等.工程塑料应用,2010,38(4):30-32.
- [20] 商平,等.热固性树脂,2010(3):44-46,54.
- [21] 黄坤,等.热固性树脂,2010(1):35-39.
- [22] 贾涛,等.高分子材料科学与工程,2010(10):23-26.
- [23] 蒋玉梅,等.高分子材料科学与工程,2010(3):134-137.
- [24] 李因文,等.高分子材料科学与工程,2010(1):22-25.
- [25] 吕红映,等.绝缘材料,2010(1):23-27.
- [26] 王聪.绝缘材料,2010(1):52-55.
- [27] 徐旭,等.绝缘材料,2010(1):56-57.
- [28] 李美丽,等.中国塑料,2010(10):85-88.
- [29] 李宏静,等.中国塑料,2010(7):51-54.
- [30] 吉小利,等.塑料工业,2010,38(12):26-29.
- [31] 李江苏,等.化工新型材料,2010,38(5):48-52.
- [32] 陈守兵,等.高分子材料科学与工程,2010(11):122-125.
- [33] 何成汉,等.材料工程,2010(11):60-65.
- [34] 沐霖,等.塑料工业,2010,38(11):17-19.
- [35] 官仕龙,等.热固性树脂,2010(5):34-36.
- [36] 刘朝晖,等.聚氨酯工业,2010(4):17-19.
- [37] 肖娜,等.工程塑料应用,2010,38(1):18-20.
- [38] 李美玲,等.工程塑料应用,2010,38(6):12-15.
- [39] 王远东,等.工程塑料应用,2010,38(6):46-48.
- [40] 文振广,等.热固性树脂,2010(6):1-5,32.
- [41] 杨玮,等.热固性树脂,2010(5):21-26.
- [42] 胡立红,等.热固性树脂,2010(3):23-26.
- [43] 朱春山,等.热固性树脂,2010(1):23-25.
- [44] 吴江涛,等.中国塑料,2010(8):23-27.
- [45] 庄晓伟,等.化工新型材料,2010,38(S1):144-148.
- [46] 戴玲玲,等.塑料工业,2010,38(2):15-18,45.
- [47] 高秋姗,等.塑料工业,2010,38(11):55-58.
- [48] 金保宏,等.合成树脂及塑料,2010(2):55-58.
- [49] 申欣,等.现代塑料加工应用,2010,22(4):18-21.
- [50] 刘俊龙,等.塑料,2010(3):76-78,87.
- [51] 刁兆银,等.工程塑料应用,2010,38(4):18-21.
- [52] 刘华,等.热固性树脂,2010(5):8-12.
- [53] 赵泉林,等.热固性树脂,2010(2):23-26.
- [54] 唐皓,等.塑料工业,2010,38(S1):120-123.
- [55] 刘妍妍,等.塑料,2010(1):51-53.
- [56] 张丽,等.聚氨酯工业,2010(3):19-21.
- [57] 余红伟,等.聚氨酯工业,2010(5):16-19.
- [58] 刘曙光,等.工程塑料应用,2010,38(2):17-19.
- [59] 郑水蓉,等.工程塑料应用,2010,38(2):47-50.
- [60] 龚永洋,等.高分子材料科学与工程,2010(1):114-116,120.
- [61] 田春蓉,等.化工新型材料,2010,38(S1):92-98.
- [62] 花兴艳,等.塑料工业,2010,38(1):58-62.
- [63] 宋聪梅,等.塑料工业,2010,38(4):18-21.
- [64] 李娟,等.塑料工业,2010,38(6):47-51.
- [65] 田春蓉,等.塑料工业,2010,38(7):75-79.
- [66] 卢成渝,等.化工新型材料,2010,38(10):104-106.
- [67] 孟庆辉,等.高分子学报,2010(10):1245-1252.
- [68] 任洪燕,等.塑料工业,2010,38(6):1-3,7.
- [69] 丁富传,等.化工新型材料,2010,38(10):83-84,87.
- [70] 杜谦;张学军.塑料科技,2010(6):31-35.
- [71] 张中云,等.玻璃钢/复合材料,2010(2):34-37.
- [72] 刘敬峰,等.热固性树脂,2010(6):21-24.
- [73] 嵇培军,等.热固性树脂,2010(4):9-11,16.
- [74] 卢翠云,等.热固性树脂,2010(2):15-18.
- [75] 张增平,等.工程塑料应用,2010,38(10):10-13.
- [76] 赵培,等.高分子学报,2010(1):65-73.
- [77] 陶果,等.高分子材料科学与工程,2010(9):16-19.
- [78] 赵圩,等.玻璃钢/复合材料,2010(5):7-10.
- [79] 王洲一,等.热固性树脂,2010(5):27-31.
- [80] 魏俊基,等.热固性树脂,2010(3):6-9.
- [81] 雷雅杰,等.热固性树脂,2010(2):11-14.
- [82] 凌鸿,等.高分子材料科学与工程,2010(11):86-89.
- [83] 唐明静,等.塑料工业,2010,38(10):17-20.
- [84] 贾坤,等.热固性树脂,2010(1):43-47.
- [85] 杜荣华,等.热固性树脂,2010(1):1-3,8.
- [86] 刘衍兵,等.化工新型材料,2010,38(S1):84-87,106.
- [87] 王在铎,等.宇航材料工艺,2010,40(4):37-40.
- [88] 周恒,等.宇航材料工艺,2010,40(2):45-48.
- [89] 雷雅杰,等.塑料工业,2010,38(8):22-24,38.
- [90] 黄琛,等.宇航材料工艺,2010,40(2):33-36.

## ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2010

Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Zhang Rui

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

**ABSTRACT** Based on the public articles at home, the research and development of thermosetting resin and plastics in 2010 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 achieved in the modification of main thermosetting resin with nano particles and liquid crystal polymers. More research about the materials of interpenetrating network polymers, gradient materials and functional materials were carried on.

**KEYWORDS** engineering thermoset, epoxy resin, phenolic resin, unsaturated polyester, polyurethane, bismaleimide resin, advance