

2009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2009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。2009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材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,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)、苯并恶 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2009年我国热固性工程塑料的进展。

1 EP及其塑料

高模量高韧性EP 北京化工大学^[1]设计了一系列针对CF湿法缠绕的EP基体。T700CF复合材料NOL环拉伸强度达到2480 MPa, T800CF复合材料NOL环拉伸强度达到2780 MPa, 玻璃化转变温度(T_g)超过200℃。具有优异的界面性能和耐热性能。

RTM用高性能EP体系 北京玻璃钢院复合材料有限公司^[2]将CYD128和自制高性能EP共混改性,通过加入液体胺类物质作为固化剂,得到了一种适用于RTM的树脂高性能EP体系。该体系的拉伸强度为67.7 MPa, 拉伸弹性模量为3.1 GPa, 弯曲强度为101 MPa, 弯曲弹性模量为2.87 GPa。

氢化双酚A型EP 四川大学等^[3]利用氢化双酚A和环氧氯丙烷在催化剂作用下开环反应,而后加碱进行闭环反应,制备了低分子质量氢化双酚A型EP,再将其进一步与氢化双酚A等进行加聚反应,得到高分子质量EP。

侧链含氟EP 北京化工大学^[4]采用十二庚醇与双酚A型EP接枝合成了侧链含氟EP。含氟EP固化后氟元素在表面富集,其断裂伸长率和冲击强度较双酚A型EP分别提高41%和26.8%,交流阻抗提高2个数量级以上。

新型含磷EP 西北工业大学^[5]合成了一种新型含磷EP。该树脂的最佳合成条件为:反应温度150℃,反应时间150 min,最佳固化工艺为130℃/1 h+160℃/2 h+180℃/2 h+200℃/2 h。磷质量分数为2%时,阻燃效果可达到UL 94 V-0级,同时具有较高的力学强度;固化物的 T_g 为126℃,吸水率0.24%。

EP/部分钝化间苯二甲胺体系 西北电子设备研究所^[6]测试了CYD128 EP/部分钝化间苯二甲胺固化体系的力学性能和耐热性。浇铸体弯曲强度可达131.0 MPa, 拉伸强度71.8 MPa, 拉伸弹性模量3.1 GPa, 冲击强度37.5 kJ/m², T_g 为98.1℃。使用自行设计的新工艺,其连续GF、连续CF增强复合材料弯曲强度分别达到950.2、1 097.4 MPa。

EP/空心玻璃微珠复合材料 西南科技大学等^[7]制备的EP/空心玻璃微珠复合材料的力学性能随着空心微珠粒径的减小而增大。冲击强度和弯曲强度在空心玻璃微珠质量分数为2%时达到最大值,比纯树脂分别提高30%和34.2%。

MCM-48粉改性EP 福州大学^[8]研究了MCM-48粉添加量对复合材料力学性能及介电性能的影响。添加少量的MCM-48粉能够同时对EP起到增强增韧效果。当MCM-48粉的质量分数为2%时,复合材料的综合性能最佳,弯曲强度为82.15 MPa, 弯曲弹性模量为2.45 GPa, 冲击强度为21.75 kJ/m², 分别比纯EP提高27.36%、28.32%、136.59%。复合材料1 MHz下的介电常数为3.55, 介电损耗为0.028。

乙烯基改性EP 株洲时代新材料科技股份有限公司^[9]制备了乙烯基改性EP,适用于大中型高压电机的真空压力浸渍。与环氧少胶玻璃粉云母带(TJ5442-1)配套组成的绝缘结构,具有优异的机电性能,通过1 200 h的电热老化后,电气强度和击穿电压保持率均大于93%。

高度剥离型EP/MMT纳米复合材料 长春工业大学等^[10]采用超声波分散和高速搅拌混合相结合的方法使蒙脱土(MMT)在EP中得到了高度剥离,均匀分散于基体树脂中。MMT能显著提高材料的冲击强度、拉伸弹性模量,但降低了复合材料的拉伸强度与断裂伸长率。MMT使复合材料的储存模量显著提高。

EP/PUR复合体系 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室等^[11]以混合芳胺为固化剂,通过PUR对4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)与二酚基丙

烷缩水甘油醚(E-51)EP的混合树脂体系改性,制备了高性能PUR改性EP复合体系。PUR/EP复合体系的最佳固化条件为:25℃/12 h+150℃/2 h。

溴化丙烯酸松香 EP 中国科学院广州化学研究所^[12]以丙烯酸松香和液溴为原料,合成了溴化丙烯酸松香;再与环氧氯丙烷进行酯化反应、闭环反应,合成了溴化丙烯酸松香EP。合成的EP的环氧值为0.26 mol/100 g。溴化丙烯酸松香EP/DDS固化物具有较好的阻燃性。

EP/CE共混物 同济大学^[13]研究了氰酸酯树脂(CE)改性EP的热性能和吸湿性能。一定量的CE可以显著提高EP/CE共混物的耐热性,同时其吸水率远低于常见的EP体系。当加入质量分数50%的CE时,共混物的 T_g 提高至210℃,沸水浸泡48 h后共混物的吸水率仅为1.37%。

PUR改性EP 大连工业大学等^[14]用分子量分别为600、1000、1500、2000的聚乙二醇(PEG)与甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)反应,合成了不同种类的PUR预聚物,用来改性EP。分子量为1500的PEG与TDI合成的PUR且其质量分数为10%时,改性EP材料的弯曲强度可达108.02 MPa,拉伸强度达到78.25 MPa。

EP/环氧倍半硅氧烷杂化材料 上海大学^[15]以 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷为原料水解缩聚制备了环氧倍半硅氧烷(SSQ-EP),并在此基础上制备了LED封装用透明双酚A型EP(DGEBA)/SSQ-EP杂化材料。当去离子水与 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷的物质的量之比为1.5时,SSQ-EP的数均相对分子质量最大为6735;随着DGEBA含量的增大,杂化材料的折射率在1.47~1.53范围内变化,杂化材料固化后由弹性体变为硬树脂;当SSQ-EP与DGEBA的质量比为1:4时,杂化材料的综合性能最佳。

EP/多壁碳纳米管导电复合材料 华东理工大学等^[16]采用不同氧化性的酸对多壁碳纳米管(MWNTs)进行处理,制备了EP/MWNTs导电复合材料。少量的MWNTs能使EP的导电性能有很大的提高;HNO₃酸化处理不仅可在MWNTs表面引入活性基团并将MWNTs截短到合适的长度,改善分散性,且能有效去除非晶碳杂质,提高MWNTs的导电性,EP/MWNTs复合材料的渗流阈值只有0.5%左右。

EP/纳米SiO₂复合材料 青岛科技大学^[17]探讨了不同超声分散时间对复合材料性能的影响。随着超声分散时间的延长,分散效果、热稳定性都呈先提高后降低的趋势,分散时间为20~30 min时复合材料的性能较佳。

PEPA阻燃EP 中国兵器工业集团第五三研究所^[18]将反应型含磷阻燃剂1-氧代-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂-4-磷杂双环[2,2,2]辛烷(PEPA)与EP反应制得含磷EP,经间苯二胺固化后得到阻燃EP。随着PEPA含量增加,阻燃EP的氧指数逐渐增大,起始分解温度降低,最终质量保持率增大。燃烧后形成的炭层表面结构致密,内部多孔。

接枝改性EP/UP互穿网络聚合物 上海交通大学等^[19]研究了双酚A双烯丙基醚(ABE)对脂环族EP(CER)/

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)分步互穿聚合物网络(SIPNs)的改性。随着ABE用量的增加,改性SIPNs的冲击性能逐渐提高;当ABE用量为10份时,改性SIPNs的弯曲性能最佳。当ABE用量为20份时,改性SIPNs的电气强度最高。

EP/改性AlN导热绝缘复合材料 武汉理工大学^[20]将改性后的高导热的AlN与EP进行复合制备了EP/改性AlN导热绝缘复合材料。当AlN体积分数为30%时,EP/改性AlN复合材料的热导率达到0.75 W/(m·K),线胀系数为 $6.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,体积电阻率为 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。EP/改性AlN复合材料具有优于EP的粘接能力。

EP/CF/纳米SiO₂复合材料 中国航天科技集团公司第四研究院第41所^[21]在EP中添加纳米SiO₂空心微球,制备添加不同比例纳米SiO₂的EP浇注体和EP/CF复合材料。添加纳米SiO₂后EP的耐热性能明显提高,其中纳米SiO₂质量分数为10%时,EP/CF/纳米SiO₂复合材料耐热性能最好;添加纳米SiO₂空心微球能明显提高复合材料在激光作用下的抗烧蚀和隔热性能。

EP/PUR梯度聚合物 江汉大学^[22]考察了不同层数的EP/PUR梯度聚合物弯曲性能。材料的弯曲强度和模量随梯度层数的增加而增加,当梯度层数超过5层以后,EP/PUR梯度材料的弯曲强度高于相同组成的均质材料。梯度层越多,各层之间强度变化越小,应力变化越为缓和,且应力分布与材料强度之间匹配越好,在受外力时,材料断裂强度越高。

PUR包覆空心玻璃微珠改性EP复合材料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[23]对空心玻璃微珠进行了PUR弹性体包覆改性,然后将其引入到自制的EP-PUR共聚物中,制备了PUR包覆空心玻璃微珠改性EP复合材料。空心玻璃微珠的表面化学改性可改善与树脂基体的相容性,当空心玻璃微珠的用量达到树脂质量的20%时,复合材料的密度由原来的1.113 g/cm³降到0.864 g/cm³,降低了22.37%;线性固化收缩率也明显降低。

含氟聚醚醚酮改性EP 北京航空材料研究院等^[24]制备了一种新型的具有形状记忆性质的含氟聚醚醚酮改性EP。材料在150℃下可实现30°左右的弯曲角度,将材料冷却到室温并撤去外力后,其形状固定率为96%~100%。当再次升温到150℃时,材料又回复到初始状态,其形状回复率为100%,回复时间在2 min之内。

多官能含氯EP 四川大学^[25]合成了一种耐湿热性的多官能EP,3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油胺,其固化工艺为90℃/1 h+160℃/2 h+190℃/3 h;固化物的分解温度为365.9℃,具有很高的热稳定性和较好的力学性能。

结构新颖的超支化EP 湖南大学^[26]以双酚A(BPA)作为A2单体,异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)作为B3单体,采用质子转移法合成了一种结构新颖的超支化EP。固化产物的极限氧指数(LOI)达到26.5%,热分解温度为266℃,具有

较好的阻燃性与热稳定性。

连续玄武岩纤维增强 EP 基复合材料 滨州职业学院^[27]制备了连续玄武岩纤维增强的 EP 基复合材料靶板。纤维表面处理会使复合材料抗冲击性能下降;而降低织物面密度、提高纤维体积含量可以使复合材料冲击性能提高。

双酚 F 型 EP 江苏工业学院等^[28]以苯酚、甲醛为原料,草酸催化合成双酚 F,未经提纯的双酚 F 直接制备双酚 F 型 EP。制得树脂的环氧值达到 0.59 mol/100 g,粘度 3.5 Pa·s,树脂固化物具有优异的性能。

高性能萘基 EP 华南师范大学^[29]以萘酚和福尔马林溶液为原料,合成了分子骨架中相对于苯基体积较大、刚性高、平面结构、疏水性高的萘环为主链结构的 EP。固化物比苯基 EP(DGEBA)固化物具有更高的 T_g ,极好的热稳定性和较低的吸湿性。

2 PF 及其塑料

耐高温结构用硼 PF 北京航空材料研究院^[30]制备了耐高温结构用硼 PF。其初始分解温度为 220℃,在 800℃时残炭率为 65.5%。硼 PF 的复合材料在 250℃力学性能保持率为 70%左右。

石英/钡 PF 耐烧蚀复合材料 国防科技大学^[34]采用 RTM 工艺制备了石英/钡 PF 复合材料。复合材料具有较好的整体力学性能,氧-乙炔线烧蚀率为 0.092 mm/s,质量烧蚀率为 0.0707 g/s。

PF/MMT 改性炭布纳米复合材料 西安航天复合材料研究所^[32]制备了 MMT 改性炭布/PF 纳米复合材料。PF 与 MMT 的相容性好,MMT 在 PF 中完全剥离,PF/MMT 改性炭布纳米复合材料的各项性能与 PF/纯炭布复合材料相比有不同程度的提高和改善。

纳米 CF 改性 PF 西安航天复合材料研究所^[33]采用纳米 CF 对 PF 改性。当纳米 CF 质量分数为 15%时,其改性复合材料的层间剪切强度最大,达到 31.17 MPa,氧乙炔线烧蚀率最小,为 0.020 mm/s。

CF/BF 层间混杂增强 PF 基复合材料 哈尔滨工业大学等^[34]制备了 CF/BF 层间混杂增强 PF 基复合材料,该复合材料力学性能比 PF/玄武岩纤维(BF)复合材料有所提高,嵌层结构复合材料综合性能好于夹芯结构。

高残炭热固性 PF 合肥工业大学等^[35]以萘酚部分替代苯酚合成了高残炭热固性 PF。树脂分子链中不稳定的醚键含量低于普通 PF,产品的分解温度为 460℃,残炭率可达 61.3%。

剑麻纤维 PF 模塑料 浙江大学^[36]采用剑麻纤维(SF)作增强填料,辅以其它助剂,与 PF 混合、混炼、粉碎制备 PF 模塑料。SF 对于模塑料的增强作用优于普通木粉填料,耐冲击性能则优于 GF。经碱热和偶联剂表面处理的 SF 与基体树脂的界面粘接作用得到了明显改善,PF 模塑料具有较好的综合性能。

无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料 华东理工大学^[37]采

用 EP 作固化剂,2,4,6-三(二甲氨基甲基)-苯酚(DMP30)作固化促进剂改善 PF 的固化性能,以氢氧化铝和有机磷阻燃剂协同改性其阻燃性能,将其涂覆于 GF 布上,压制成无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料。当氢氧化铝质量分数为 14%、DMP30 质量分数为 1%、有机磷阻燃剂质量分数为 4.8%时,无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化性能、阻燃性能均达到较佳状态。

萘酚改性环保型 PF 西北工业大学^[38]对萘酚改性环保型 PF 改性前后 PF 的耐磨、耐热性能及力学性能进行了对比。萘酚改性的 PF 可将树脂的质量磨损损失率降低 56.0%。改性 PF 的初始失重温度提高 70~80℃,树脂在 600℃时的残余量提高 37%。改性后 PF 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别比未改性时提高了 519.7、360.4 MPa 和 43.2 kJ/m²。

烷基 PF 防热复合材料 航天材料及工艺研究所等^[39]以碱为催化剂,通过间乙炔基苯基重氮硫酸盐和 PF 的偶合反应,制备出间乙炔基苯偶氮 PF。该树脂浸胶工艺性好,固化反应活性高,制备出的复合材料高温力学性能保持率好、残炭率高。

戊二醛改性 PF 北京化工大学^[40]以戊二醛作为改性剂加入到 PF 中,再与其它助剂复合发泡制成 PF 泡沫塑料。戊二醛的加入降低了可发性 PF 发泡性能,但使得泡沫塑料的韧性和脆性得到改善,当戊二醛质量分数为 15%(相对甲醛质量)时综合性能最佳。

耐腐蚀 EP 改性 PF 四川大学等^[41]利用 EP 与 PF 共混,再冷压-烧结成型得到改性 PF。该 EP 改性 PF 的耐腐蚀性能优于纯 PF,其中耐腐蚀性能最好配方是 PF/EP(质量分数)=100/50。改性 PF 耐酸性能优于耐碱性能,且在非氧化酸性(盐酸)环境中的耐腐蚀性能优于氧化性酸性(硫酸)环境下的耐腐蚀性能。EP 改性 PF 的耐热性能较纯 PF 有所提高。

聚芳醚酮改性 PF 武汉理工大学^[42]采用热塑性聚芳醚酮(PAEK)与 EP 制得预聚体,并用预聚体改性 PF。复合材料的韧性和热性能对 PAEK 的含量有一定的依赖性。PAEK 固化过程中没有参与反应,改性 PF 复合材料的耐热性良好,最高热分解温度为 525℃。

3 UP 树脂及其塑料

OMMT/SiO₂ 改性 UP 温州市中侨树脂化工实业公司^[43]采用与 GF 具有良好亲和性的有机蒙脱土/气相白炭黑(OMMT/SiO₂)改性 UP。随着 OMMT/SiO₂ 的加入,树脂与 GF 接触角变小,改性 UP 与 GF 的浸润性增强。当 OMMT/SiO₂ 质量分数为 4%时,UP 浇铸体冲击强度可提高 50%。

松香封端改性对苯型 UP 树脂 安徽理工大学等^[44]合成了松香封端改性对苯型 UP 树脂。该材料在力学性能、耐酸碱腐蚀和耐水性方面均优于邻苯型树脂,较未改性对苯型 UP 树脂耐水、耐碱能力增强,与苯乙烯的相容性提高。

千式 UP/GF 复合材料 桂林理工大学^[45]制备了含有

氢氧化铝(ATH)、三聚氰胺多聚磷酸盐(MPP)及十溴二苯醚(DBDE)等不同阻燃剂的干式UP/GF共混复合材料。ATH的质量分数为30%时,其UP/GF复合材料的阻燃性与DBDE质量分数为25%的体系相当,达到UL94 V-0级,LOI值为30.0%,且具有很好的抑烟和防滴落效果;同时ATH、MPP的加入可提高复合材料的流动性能,ATH还可改善复合材料的磨损性能,磨损体积为未添加阻燃剂体系的50%左右。

低粘度UP树脂 常州天马集团有限公司研究院^[46]合成了具有较低粘度和较好的固化特性的UP树脂。粘度为0.21 Pa·s,非常适用于真空导入工艺,该树脂采用真空导入工艺成型的玻璃钢制品各项性能都非常优越,有些性能指标几乎是通用树脂手糊成型性能的两倍左右。

PUR-UP杂化网络 橡塑材料教育部重点实验室^[47]采用紫外光固化的方法快速生成PUR-UP杂化网络(PU-UPE HN)。PUR提高了UP的光固化速度,促进形成交联网络;两相分散均匀且分散相尺寸呈纳米级,PUR质量分数达到50%,PU-UPE HN仍然具有透明的外观;随PUR相的增加, T_g 逐渐下降,两相相分离的程度逐渐增大,同时PU-UPE HN的物理性能也随之改变。

封端UP树脂 济南大学^[48]在合成通用型UP树脂的基础上,反应后期分别用环己醇、苯甲酸及环己醇/苯甲酸进行封端处理,得到封端改性UP树脂。封端后UP树脂耐腐蚀性明显提高,其中酸值50 mg KOH/g时封端的UP树脂的耐腐蚀性比酸值80 mg KOH/g时封端强,而采用环己醇/苯甲酸同时封端后耐腐蚀性提高得更为明显。

UP/超分子水滑石阻燃复合材料 桂林工学院^[49]利用对甲基苯磺酸柱撑改性的超分子水滑石制得UP/超分子水滑石阻燃复合材料。水滑石层间距由1.73 nm增大到2.077 nm,加入质量分数为3%的超分子水滑石复合材料与纯UP相比,LOI由21%提高到23.30%,热失重50%的温度由390.3℃提高到了400.3℃,使残炭率增加了3.7%,水平燃烧速度比纯UP降低了20.24%。

水凝胶阻燃UP 青岛科技大学^[50]制备了水相单体丙烯酸不同中和度的含水凝胶阻燃UP树脂(HCUP)。中和度在80%、85%时,HCUP的拉伸强度、弯曲强度分别出现最大值;中和度增加时,HCUP的阻燃性得到较大提高,HCUP的保水率和尺寸保留率也随之增加。当中和度达到100%时,HCUP的LOI可达35%。

UP原位混杂/纳米SiO₂复合材料 桂林工学院^[51]分别以正硅酸乙酯、硅溶胶、纳米SiO₂粉体为前驱体,通过原位聚合方法制备了不同种类的UP/纳米SiO₂复合材料,并用模压成型方法,制备了UP原位混杂/纳米SiO₂复合材料。UP原位混杂/纳米SiO₂粉体(3%)复合材料的综合力学性能最好;UP原位混杂/正硅酸乙酯复合材料耐水性能最好;UP原位混杂/纳米SiO₂粉体复合材料和UP原位混杂/正硅酸乙酯复合材料适合于注塑、挤出等快速成型工艺,UP原位

混杂/硅溶胶复合材料适合于模塑加工工艺。

4 PUR树脂及其塑料

PUR/碳纳米管复合材料 上海第二工业大学^[52]通过强酸处理方法对碳纳米管进行改性处理并采用溶液共混法制备了PUR/碳纳米管复合材料。碳纳米管经酸处理后添加了羧酸活性基团,提高了其在溶剂中的分散性;在复合材料中碳纳米管以较强氢键与大分子连接,复合材料的力学性能和热稳定性都有所提高,而弹性回复率没有受到很大影响。

全水发泡阻燃PUR硬质泡沫塑料 上海交通大学^[53]采用多元醇、异氰酸酯、催化剂、发泡剂和阻燃剂等为原料制备了全水发泡阻燃PUR硬质泡沫塑料(PURF)。聚酯多元醇能够改善泡孔结构;不同催化剂复配,可以控制发泡工艺;水发泡剂与泡沫的密度、泡孔结构、力学性能有关;异氰酸酯指数在1.1~1.2时,泡沫的压缩强度、尺寸稳定性等较好;三(2-氯异丙基)磷酸酯(TCPP)可赋予PURF一定的阻燃性。

无异氰酸酯PUR 河北工业大学^[54]提出一种无异氰酸酯PUR的制备方法,即以1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDU)、聚乙二醇400(PEG400)或聚醚二元醇3000(EPO3000)为原料,通过酯交换反应合成无异氰酸酯PUR。最佳合成条件为:HDU与EPO3000的物质的量比为1:1,180℃下反应1 h,重均相对分子质量为 8.5×10^4 。

超支化PUR 北京理工大学^[55]以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和丙三醇(GCR)为原料,低温下反应生成AB₂型活性中间体,再升温,同时加催化剂合成超支化PUR。反应中得到的超支化PUR的分子量为 1.1368×10^4 ,支化度约为0.4, T_g 为111℃。硬脂酸改性的超支化PUR熔点为55.1℃,而且与线型PUR(TDI-N220共聚)共混后,均在其含量为15%左右时,共混物的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为空白试样的3.4倍和3.2倍。

碳纳米管原位改性PUR 同济大学^[56]采用叠氮法将PEG、季戊四醇分别接枝到多壁碳纳米管(MWNTs)上制得羟基化MWNTs,并利用羟基化MWNTs改性PUR。当MWNTs质量分数为0.1%时,相对于纯PUR,添加了未修饰MWNTs、PEG修饰MWNTs和季戊四醇修饰MWNTs的PUR,其拉伸强度分别提高了64.2%、80.2%、85.5%,断裂伸长率分别提高了108.4%、167.0%、127.3%。

可降解PUR泡沫塑料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[57]以微晶纤维素(MCC)和淀粉(ST)两种天然多糖为填料,制备了共混型硬质和半硬质可降解PUR泡沫塑料(PUF)。MCC和ST可以以较大比例与PUR进行共混,在硬质PUF(RPUF)中的质量分数可达23.3%,在半硬质PUF(SRPUF)中的质量分数可达20.0%;随着填料用量的增加或降解时间的延长,PUF的生物降解程度提高;ST填充试样的力学性能和生物降解性能优于MCC填充试样。

PUR/超细滑石粉形状记忆复合体系 宁波职业技术学院^[58]以聚己内酯/PUR共聚材料为基体,采用反应共混法制

备了一种超细滑石粉改性 PUR 形状记忆复合材料。超细滑石粉对复合材料的结晶度没有明显影响,但能提高结晶温度和刚性,且该复合材料在 30℃ 以下具有较稳定的形状保持性,40℃ 以下时能在 20 s 内恢复。

抗静电半硬质 PUR 泡沫塑料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[59]以导电炭黑和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为抗静电剂通过特殊的工艺制备了抗静电半硬质 PUR 泡沫塑料(SRPUF)。当导电炭黑用量大于 3 份,或采用 1.5 份以上导电炭黑与 2.5 份 CTAB 相结合,可以制得体积电阻率在 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围的具有开孔结构的抗静电 SRPUF,其拉伸强度和断裂伸长率与纯 SRPUF 相比不发生明显下降。随填料用量的增加,SRPUF 的硬度和模量增大,阻尼因子下降。

PUR/EP 互穿网络聚合物 海军工程大学^[60]采用同步法合成了聚醚型 PUR/EP 互穿聚合物网络半硬泡沫。PUR 和 EP 的网络间存在接枝反应。较宽组成比范围内 IPN 半硬泡沫均显示出单一的宽温域玻璃化转变,该转变随着 EP 含量的增加向高温方向移动。IPN 半硬泡沫泡孔结构形状都比较均一。循环加载压缩发现所有 IPN 泡沫不仅压缩性能好而且具有很好的回弹性,很大压力压缩后泡沫几乎不变形。

PUR/AT 原位复合材料 东华大学^[61]经过提纯凹凸棒土(AT),采用原位聚合法制备 PUR/AT 复合材料。复合材料的热稳定性和 T_g 较 PUR 都有明显提高,拉伸强度也有较大提高。

淀粉/微晶纤维素填充 PUR 泡沫塑料 西南科技大学等^[62]在 PUR 泡沫塑料中引入了淀粉和微晶纤维素两种易于生物降解的填料,制备了不同淀粉和微晶纤维素填充量的 PUR 泡沫塑料。当两种填料含量为 40 份时,PUR 泡沫塑料的压缩强度均达到最大值;使得半硬质 PUR 泡沫塑料的拉伸强度升高;当两种填料含量为 30 份时,材料的拉伸强度均达到最大值;淀粉和微晶纤维素含量分别为 20 份和 10 份时,两种材料的断裂伸长率达到最大值。

5 BMI 树脂及其塑料

烯丙基化合物改性 BMI 上海应用技术学院^[63]以二烯丙基双酚 A(BA)和二烯丙基双酚 S(BS)为共改性剂,对 BMI 树脂进行了改性。BA 与 BS 的物质的量比为 7:3 的浇铸体的 T_g 高达 349.5℃,延长固化后处理时间可使浇铸体的 T_g 大幅提高。

BMI 树脂/碳纳米管复合材料 同济大学^[64]制备了接枝 *N*-苯基马来酰亚胺基团的碳纳米管(PMI-MWNT),并采用原位聚合法制备了 BMI-二烯丙基双酚 A(BMI-BA)/PMI-MWNT 复合材料。随着 PMI-MWNT 用量的增多,体系的反应活性呈上升趋势,且热力学性能显著提高;当 PMI-MWNT 的质量分数为 1.5% 时,复合材料的冲击强度和弯曲强度比 BMI 树脂分别提高了约 291% 和 50%。

含萘环 BMI 三 树脂 浙江大学等^[65]研究了含有萘环

和醚键结构的 BMI 树脂(BMPN)和氰酸酯树脂(DNCY)的固化反应过程,并利用 BMPN 和 DNCY 制备 BMI 三 (BT)树脂基体层压板。BMPN 树脂中的萘环和醚键结构可以有效地改善层压板的柔韧性、介电性能和吸水性能。IPN 结构的形成也有效地改善了层压板的柔韧性、介电性能及降低了其层压板的吸水率。

含八氢基笼形倍半硅氧烷的 BMI 华东理工大学^[66]利用硅氢加成反应和烯加成反应,以八氢基笼形倍半硅氧烷(T8H8)、二烯丙基双酚 A(DABPA)和 BMI 为单体合成了改性 BMI 树脂。T8H8-DABPA-BMI 固化树脂的 T_g 达到 323℃,起始分解温度为 422℃,800℃ 热分解残余率为 50.7%。

新型芳香族 BMI 树脂 华东理工大学^[67]通过与二苯甲酰型 BMI(MBMI)对比,对新型芳香族 BMI 单体(BBMI)进行了预聚、固化反应和性能研究。BBMI 单体的反应活性较大,固化速度较快,与二烯丙基双酚 A(DAB-PA)的预聚物凝胶时间较短。与二苯甲酰型 BMI 相比,BBMI 的弯曲强度提高了 32.16 MPa,250℃ 的弯曲强度提高 29.54 MPa,弯曲强度保留率从 73.0% 提高至 78.6%。

6 其它

含烯炔基苯并恶嗪 上海应用技术学院^[68]以二氧六环为溶剂、以烯丙基双酚 A、间氨基苯乙炔和甲醛为原料,合成了含烯炔结构的苯并恶嗪化合物。该恶嗪化合物室温下为液态,固化物具有较高的使用温度, T_g 高达 367.61℃,有望作为高性能复合材料树脂基体使用。

苯并恶嗪/纳米炭粉改性炭布复合材料 西安航天复合材料研究所^[69]研究了纳米炭粉对苯并恶嗪/炭布复合材料层间性能和烧蚀性能的影响。当纳米炭粉含量为 5% 时,苯并恶嗪/炭布复合材料的层间剪切强度提高 26%,达到 30.3 MPa,氧-乙炔线烧蚀率降低 23%,为 0.0154 mm/s。700℃ 高温处理后,改性后的复合材料有着较高的强度保留率。

CE/纳米 SiC 复合材料 渭南师范学院复合材料研究所等^[70]采用模塑成型法制备 CE/纳米 SiC 复合材料。纳米 SiC 能够有效地改善复合材料的力学性能,经 KH-560 表面处理的纳米 SiC 能进一步提高复合材料的冲击强度和弯曲强度;当纳米 SiC 质量分数为 1% 时,CE/纳米 SiC 和 CE/纳米 SiC/KH-560 复合材料的冲击强度分别比未处理的复合材料提高了 73.66% 和 86.26%,弯曲强度分别提高了 20.85% 和 29.56%。

HTPB 改性 CE 南京大学^[71]在 CE 中加入端羟基聚丁二烯橡胶(HTPB)以改善其韧性。HTPB 的加入很好地改善了 CE 的韧性,当 HTPB 质量分数达到 25% 时,冲击强度提高最大,接近 19 kJ/m²,并且保持了树脂良好的耐热性能。

含硼苯并恶嗪树脂 四川东材科技集团股份有限公司^[72]以甲醛、苯酚、硼酸和二元胺为原料合成了含硼苯并恶嗪树脂(BBZ)。BBZ 有较好的热稳定性;BBZ 及其固化物的 T_g 为 183℃,并具有优良的热分解稳定性,5% 热失重温度为

423℃, 800℃残炭率为65%。其层压板具有较好的热态保持率(180℃为74.5%, 200℃为58.9%), 阻燃等级达到UL 94 V-0级。

CE/纳米SiC复合材料 宝鸡教育学院等^[73]采用纳米SiC对CE进行了改性。经KH-560表面处理的纳米SiC质量分数为1.00%的CE/纳米SiC复合材料的冲击强度和弯曲强度分别较纯CE提高86.26%和29.56%, T_g 由246℃提高到287℃, 5%热失重温度由388℃提高到455℃。

环氧乙烯基酯树脂 华东理工大学^[74]研制了风力发电机叶片用环氧乙烯基酯树脂, 该树脂的粘度(25℃)小于0.2 Pa·s, 凝胶时间(随环境温度调节引发剂用量)大于2 h, 线收缩率小于0.3%, 可以满足真空灌注成型工艺的要求。

双酚F型苯并恶嗪 四川大学^[75]分别以同分异构体混合型双酚F和对位双酚F为原料, 通过溶液法制备出双酚F型苯并恶嗪。双酚F中的同分异构体对苯并恶嗪的性能存在影响。对位双酚F型苯并恶嗪的成环率、固化物耐热性和热稳定性均高于同分异构混合双酚F型苯并恶嗪。

酚醛型EP改性苯并恶嗪 四川大学^[76]将双酚A型苯并恶嗪(Ba)和酚醛型EP(F-51)以不同的质量比进行熔融共混, 并固化制备了浇铸体。EP的加入降低了苯并恶嗪的粘度, 改善了苯并恶嗪的加工工艺性。在F-51的质量分数低于50%的范围内, 随EP加入量增加, Ba/F-51共混树脂的交联密度和 T_g 均有明显提高, 其中Ba/F-51=1.5时体系的 T_g 最高为173.4℃, 比纯苯并恶嗪提高了17.4℃。

BMI改性苯并恶嗪树脂基玻璃布复合材料 中北大学^[77]采用BMI对苯并恶嗪进行改性, 制备了苯并恶嗪/BMI树脂基玻璃布复合材料。随BMI用量的增加, 苯并恶嗪/BMI树脂体系的凝胶时间缩短; 体系的聚合过程只有一个放热峰, 峰顶温度为232℃; 随BMI用量的增加, 复合材料的弯曲强度和冲击强度升高, 吸水率下降。

聚苯醚改性BMI三嗪树脂 华东理工大学^[78]由BMI和CE树脂合成了一种高 T_g 、低介电常数(ϵ)、低介质损耗因数($\tan \delta$)的BMI三嗪树脂(BT树脂), 并以高性能树脂聚苯醚(PPO)对其进行改性, 制备了 $\epsilon=2.76$, $\tan \delta=0.0025$ 的改性BT树脂。由PPO改性BT树脂制备的复合材料具有优异的介电性能($\epsilon=3.51$, $\tan \delta=0.0055$)和低吸水率(0.37%/24 h)。

高性能苯并恶嗪模压复合材料 四川大学^[79]利用不同苯并恶嗪树脂体系胶液浸渍短切GF, 制得苯并恶嗪模塑料, 并热压成型。胺类催化剂或环氧-胺类催化剂的加入明显降低了苯并恶嗪的热固化温度, 提高了体系反应活性。加入环氧-胺类催化剂的苯并恶嗪体系, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到565 MPa和22.7 GPa, T_g 达到195℃, 具有较好耐热性。GF被树脂良好浸渍, 纤维树脂间显示了良好的粘结性。

GF/碳纳米管/双邻苯二甲腈树脂复合材料 电子科技大学^[80]通过以4-氨基苯氧基邻苯二甲腈、双酚A、甲醛为原

料, 二氧六环为溶剂, 甲苯为脱水剂合成了含苯并恶嗪-双邻苯二甲腈, 采用腈基二元胺为交联剂在160℃制备预聚物树脂, 经丙酮溶解并分散碳纳米管再浸渍玻璃布获得预浸料, 经热压成型后热处理制得GF/碳纳米管/双邻苯二甲腈树脂复合材料, 该复合材料具有较好的力学性能和热稳定性, 碳纳米管的加入可以协同增强GF复合材料, 同时改善其导电性, 并赋予复合材料新的吸波特性。

聚苯并恶嗪/环氧基笼型倍半硅氧烷复合材料 北京化工大学^[81]制备出一种新型的由双酚A型苯并恶嗪和环氧基笼型倍半硅氧烷组成的复合材料。在双酚A苯并恶嗪树脂中加入一定量的环氧基笼型倍半硅氧烷, 可以有效提高苯并恶嗪树脂的热性能和力学性能。

参考文献

- [1] 李默宇, 等. 玻璃钢/复合材料, 2009(2): 72-77.
- [2] 柴红梅, 等. 玻璃钢/复合材料, 2009, (1): 28-30.
- [3] 刘守贵, 等. 热固性树脂, 2009(1): 5-9.
- [4] 王成忠, 等. 热固性树脂, 2009(1): 10-12, 16.
- [5] 王小建, 等. 热固性树脂, 2009(1): 27-30.
- [6] 宁保江. 热固性树脂, 2009(2): 29-31, 38.
- [7] 白战争, 等. 热固性树脂, 2009(2): 32-35.
- [8] 张莉莉, 等. 热固性树脂, 2009(6): 41-43, 49.
- [9] 李钦, 等. 绝缘材料, 2009(5): 11-13.
- [10] 李树岗, 等. 高分子材料科学与工程, 2009(1): 149-152.
- [11] 李芝华, 等. 高分子材料科学与工程, 2009(5): 26-28.
- [12] 黄活阳, 等. 高分子材料科学与工程, 2009(6): 28-31.
- [13] 刘琳, 等. 工程塑料应用, 2009, 3(1): 27-30.
- [14] 崔佳, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(2): 24-27.
- [15] 周利寅, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(3): 5-8.
- [16] 潘晓艳, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(3): 18-22.
- [17] 富永祥, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(5): 5-8.
- [18] 姜兴三, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(6): 9-12.
- [19] 段景宽, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(7): 9-14.
- [20] 赵广辉, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(7): 15-18.
- [21] 李雅娣, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(8): 27-29.
- [22] 刘学清, 等. 塑料工业, 2009, 37(1): 56-59.
- [23] 白战争, 等. 塑料工业, 2009, 37(9): 9-12, 21.
- [24] 高军鹏, 等. 材料工程, 2009(S2): 123-126.
- [25] 卢鑫, 等. 宇航材料工艺, 2009, 39(5): 24-27.
- [26] 余振银, 等. 化工新型材料, 2009, 37(3): 59-60, 71.
- [27] 刘玉美, 等. 化工新型材料, 2009, 37(4): 76-77, 91.
- [28] 杜明兵, 等. 化工新型材料, 2009, 37(5): 106-109.
- [29] 张奎, 等. 化工新型材料, 2009, 37(9): 112-115.
- [30] 崔溢, 等. 玻璃钢/复合材料, 2009(3): 68-70.
- [31] 李建伟, 等. 玻璃钢/复合材料, 2009(3): 41-44+32.
- [32] 田建团, 等. 玻璃钢/复合材料, 2009(2): 42-45.
- [33] 刘毅佳, 等. 热固性树脂, 2009(3): 21-24.
- [34] 李卫东, 等. 热固性树脂, 2009(5): 39-43.
- [35] 李忠, 等. 高分子材料科学与工程, 2009(1): 8-11.
- [36] 孙同甲, 等. 高分子材料科学与工程, 2009(7): 45-48.
- [37] 杨燕琴, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(1): 23-26.

- [38] 张剑,等.工程塑料应用,2009,37(12):19-21.
- [39] 李学梅,等.宇航材料工艺,2009,39(2):46-49.
- [40] 陶宏志,等.化工新型材料,2009,37(3):100-102.
- [41] 陈妹帆,等.化工新型材料,2009,37(6):104-106,109.
- [42] 刘涛,等.化工新型材料,2009,37(8):106-108.
- [43] 朱超,等.玻璃钢/复合材料,2009(3):33-35.
- [44] 唐君,等.热固性树脂,2009(4):18-20.
- [45] 徐晓伟,等.热固性树脂,2009(6):34-37.
- [46] 曹鑫.纤维复合材料,2009(4):12-13.
- [47] 魏燕彦,等.高分子材料科学与工程,2009(10):49-52.
- [48] 刘世香,等.工程塑料应用,2009,37(2):20-23.
- [49] 张国伟,等.塑料工业,2009,37(1):63-66.
- [50] 姚凤霞,等.现代塑料加工应用,2009,21(1):5-8.
- [51] 王敏,等.现代塑料加工应用,2009,21(2):9-12.
- [52] 王静荣,等.玻璃钢/复合材料,2009(6):35-38.
- [53] 彭智,等.聚氨酯工业,2009(1):14-17.
- [54] 王小梅,等.中国塑料,2009,23(7):39-43.
- [55] 吴彬,等.高分子材料科学与工程,2009(10):1-4.
- [56] 王国建,等.工程塑料应用,2009,37(3):9-13.
- [57] 梁书恩,等.工程塑料应用,2009,37(11):8-12.
- [58] 陈亚东,等.工程塑料应用,2009,37(12):15-18.
- [59] 梁书恩,等.塑料工业,2009,37(5):67-70.
- [60] 花兴艳,等.材料工程,2009(10):32-35,40.
- [61] 吴键儒,等.化工新型材料,2009,37(7):56-58.
- [62] 赵婷婷,等.化工新型材料,2009,37(6):34-37.
- [63] 张英强,等.玻璃钢/复合材料,2009(3):56-58.
- [64] 刘琳,等.工程塑料应用,2009,37(2):9-12.
- [65] 闫红强,等.材料工程,2009(S2):152-156.
- [66] 黄福伟,等.宇航材料工艺,2009,39(1):22-24.
- [67] 张衍,等.宇航材料工艺,2009,39(2):38-41.
- [68] 张英强,等.玻璃钢/复合材料,2009(5):69-71.
- [69] 张世杰,等.玻璃钢/复合材料,2009(2):29-32.
- [70] 张学英,等.中国塑料,2009,23(1):43-46.
- [71] 周群,等.中国塑料,2009,23(2):42-45.
- [72] 刘锋,等.热固性树脂,2009(2):23-25.
- [73] 张智峰,等.热固性树脂,2009(2):36-38.
- [74] 周润培,等.热固性树脂,2009(2):42-43.
- [75] 高慧芳,等.热固性树脂,2009(3):1-6.
- [76] 刘富双,等.高分子材料科学与工程,2009(10):84-86,90.
- [77] 李玲,等.工程塑料应用,2009,37(6):20-23.
- [78] 刘辉,等.塑料工业,2009,37(2):7-10.
- [79] 张建,等.塑料工业,2009,37(3):78-81.
- [80] 刘孝波,等.材料工程,2009(S2):164-168.
- [81] 李玲君,等.化工新型材料,2009,37(2):29-31.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2009

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 2009 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

中国化工沈化集团 CPP 项目通过国家验收

国家发改委组织国内 13 位权威石油化工院士及专家,对沈化集团 50 万 t/a 重质原料制烯烃(CPP)国家示范项目进行技术经济指标考核验收。经过专家组充分研究论证, CPP 项目一次通过考核验收。

沈化集团 50 万 t CPP 工程是世界上首个利用渣油原料生产乙烯和丙烯的国家示范项目。CPP 装置建成投产开创了以石蜡基渣油为原料生产乙烯和丙烯的新途径,拓展了乙烯原料新来源,是乙烯工业又一项新技术。这项技术是沈化集团与中国石化石油化工科学研究院共同开发的具有自主知识产权的烯烃生产新工艺。3 月 22 至 25 日,沈化集团、中石化石油化工科学研究院和中国石化工程建设公司三家联合对 CPP 装置进行了 72 h 性能考核测试。性能测试报告和中国石化工程建设公司提供的竞争力及技术经济分析报告显示,产品收率已超过设计要求,具备了考核验收条件。

(沈)

天津市加快建设高档树脂项目研发生产基地

近日天津市副市长与美国雷可德集团签定合约,将在天津建设高档树脂项目研发生产基地。受国际金融危机的影响,雷可德集团调整了全球投资计划和发展战略,但在天津的投资规模进一步扩大,项目水平进一步提高,生产的高档不饱和聚酯树脂,广泛应用于风力发电、高速列车、烟气脱硫等领域,市场潜力大,发展前景好。

(工程塑料网)

美国塑料配混业连续 3 年增长良好

据英国 Bristol 的应用市场信息(AMI)公司最近发布的“NAFTA(北美贸易自由区)热塑性配混市场”指南,尽管近 3 年对热塑料塑料配混业的投资减少,企业兼并重组少,但该工业仍呈良好增长态势。NAFTA 的 500 多家涉及该行业的公司,年产量达 590 万 t/a。2009 年美国塑料母料市场生产厂家中前 10 名公司产量占总市场产量的 48%,11~50 名公司占 22%,剩下厂家占 30%。

(中色网)