

2008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2008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。2008年我国热固性工程塑料的研究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,2008年我国在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:一是利用有机、无机材料增强改性原有大品种树脂如环氧树脂(EP)、酚醛树脂(PF)、不饱和聚酯树脂(UP)、聚氨酯(PUR),二是新型热固性树脂的开发,三是加强对原有高性能小品种树脂的改性应用研究。我国科研人员为满足各种高性能需求,研制出品种多样的高性能产品,在互穿网络聚合物材料,梯度材料,特种功能材料等方面做了较多的工作。笔者现根据树脂的类别收集整理了部分研究成果及进展情况。

1 EP及其塑料

新型含联苯结构的EP 湖南大学等^[1]合成了一种新型含联苯结构的EP,并比较了它与双酚A型EP、邻甲酚醛EP的耐热性及耐湿性。结果表明,含联苯结构的EP具有更好的耐热性和耐湿性。

多官能度酚醛EP 北京化工大学等^[2]制备了侧链含刚性苯环的多官能度酚醛EP。该酚醛EP固化物的玻璃化转变温度(T_g)、力学性能及耐热降解性能均比用苯甲醛制备的酚醛EP固化物高,官能度的增加可提高EP固化物的综合性能。

新型磷系阻燃剂阻燃EP 中国人民武装警察部队学院^[3]合成了新型磷系阻燃剂1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯(FR),并将FR与EP熔融混合制备阻燃EP/FR复合材料。添加20%FR的EP/FR复合材料的极限氧指数达到27.8%,垂直燃烧通过UL94 V-0级,热释放速率和生烟量比未阻燃EP分别降低了77.0%和82.8%,EP/FR体系燃烧后能形成连续、致密、封闭的焦化炭层。

集成电路封装用EP 北京石油化工学院等^[4]合成了三聚氰胺改性含氮PF树脂,用于固化阻燃邻甲酚醛EP,研究了集成电路封装用EP模塑料绿色阻燃配方及工艺。

钛酸钾晶须改性EP 同济大学^[5]制备了钛酸钾晶须改性EP复合材料,考察了晶须含量、偶联剂种类、制备方法等对复合材料拉伸性能、弯曲性能和冲击性能的影响。结果表明,晶须能均匀地分散于EP基体中,起到较好的增强增韧效果。

MWNTs改性EP 同济大学^[6]将不同管径的多壁碳纳

米管(MWNTs)添加到EP618与EP6360的混合物中固化成型,研究其在微波频段的吸波性能和对EP混合物力学性能的影响。不同管径的MWNTs在微波频段均有较好的吸收性能。在EP混合物中加入MWNTs后,拉伸强度略有降低,但拉伸弹性模量显著提高。

EP/纳米SiO₂杂化材料 大连理工大学等^[7]采用溶胶凝胶法,以正硅酸乙酯(TEOS)为无机先驱体、氨水为催化剂,并加入KH-570偶联剂,制备了EP/纳米SiO₂杂化材料。TEOS质量分数为3%、KH-570质量分数为2%时,杂化材料的拉伸强度和弯曲强度分别比纯EP提高9%和10%。杂化材料断口有明显的波纹状,表现为韧性断裂。

空心玻璃微珠改性EP 武汉理工大学^[8]制备了EP/空心玻璃微珠复合材料。空心玻璃微珠质量分数为3%时,其拉伸强度达到最大值68.54 MPa,比纯EP提高了20.3%;冲击强度达到最大值24.42 kJ/m²,比纯EP提高了166%;断裂韧性是纯EP的2.27倍。

EP/纳米Si₃N₄复合材料 安徽理工大学^[9]制备了EP/纳米Si₃N₄复合材料。当EP与纳米Si₃N₄质量比为100/3时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别提高了145%、241%、255%;复合材料的击穿场强在直流电压和交流电压下分别提高了249%、146%;但添加纳米Si₃N₄使复合材料的介电常数和介质损耗值减小;EP/纳米Si₃N₄复合材料的耐热性能有明显提高。

EP磁性复合材料 井冈山大学^[10]制备了EP磁性复合材料,研究了磁粉种类、非晶粉体粒径、非晶粉体退火条件、纳米晶粉体含量及去应力退火条件对复合材料起始磁导率的影响。以经550℃×0.5h退火的Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉纳米晶粉体为磁性增强体时复合材料的起始磁导率最大,随着纳米晶粉体含量的增加,复合材料的起始磁导率增大,对复合材料去应力退火也可以提高其起始磁导率。

EP/PPO/GF复合材料 广东药学院等^[11]研究了玻璃纤维(GF)布增强EP/聚苯醚(PPO)复合材料的弯曲性能、相态、介电性能和耐热性。当EP/PPO质量分数为40%时,

复合材料的弯曲强度最大;EP/PPO 质量分数大于 30% 时,介电常数的理论预测值与实验结果基本符合;用硅烷偶联剂处理 GF 布,可使复合材料的弯曲性能优,热稳定性好。

EP/芳纶Ⅲ纤维复合材料 西北工业大学等^[12]研究了不同含量纳米 SiO₂ 对 EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料层间剪切强度和纤维强度转化率的影响。当 EP 基体中纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高 28.8% 和 22.6%,层间剪切强度达到最大值,比未改性配方高出约 56.8%;纳米 SiO₂ 的加入使纤维强度转化率平均提高 7% 以上。

EP/PUR 梯度材料 海军工程大学^[13]制备了 EP/PUR 梯度材料。材料具有较好的梯度结构,组分的含量从一端到另一端梯度渐变。梯度材料中存在微孔结构,随着 PUR 含量的增多,微孔孔径变大,数目增多。

PUR 接枝改性 EP 青岛科技大学^[14]用端异氰酸酯基聚醚型 PUR 接枝改性 EP,使 PUR 分子链接枝到 EP 的分子链上。随 PUR 链段含量的增加,EP 的冲击强度明显提高,硬度和弯曲强度降低, T_g 提高。

EP/PF/MMT 纳米复合材料 上海交通大学^[15]制备了 EP/PF/蒙脱土(MMT) 纳米复合材料。少量 MMT 能够提高体系的拉伸强度、提高 T_g 和储能模量。

有机硅改性双酚 FEP 国防科学技术大学^[16]研究了有机硅对 EP 力学性能、热性能和耐酸性的影响。3,3',3"-三羟基苯氧基硅烷三缩水甘油醚可使 EP 的拉伸强度、弯曲强度分别提高 10.4%、53.6%,线胀系数降低 18.8%,抗开裂指数提高 52.2%,同时保持固化物较高的 T_g ,提高耐酸性。

EP/超支化聚合物体系 北京理工大学^[17]研究了 EP/脂肪族聚醚型超支化聚合物酸酐固化体系的固化反应和不同含量超支化聚合物对固化产物力学性能的影响。超支化聚合物的引入能促进体系中酸酐基团的开环并产生游离羧酸,从而对体系的固化反应产生促进作用。第三代超支化聚合物含量为 3% 时,固化物的拉伸强度提高 20.54%、冲击强度提高 71.14%、断裂伸长率提高 41.02%。

EP/PSU 共混体系 北京化工大学等^[18]研究了 PSU 含量为 10% 的 EP/PSU 共混体系在等温固化时双连续相结构的演变过程及在不同应变下的自修复性能。90℃ 固化 3 h 后 EP/PSU 固化体系的伸长率较高,回弹及应力松弛性能较好,后固化样品的自修复性能较理想。

紫外光辐射固化共混改性 EP 北京航空航天大学^[19]制备了以双酚 A 型 EP(E-44) 与有机硅 EP(ES-06) 共混改性光敏树脂体系为基体的玻璃布增强复合材料。E-44 与 ES-06 质量比为 2:1 的共混改性树脂体系拉伸强度达到 146.6 MPa,拉伸弹性模量为 19.4 GPa,弯曲强度为 152.5 MPa,层间剪切强度达 16.2 MPa。

丙烯酸酯液体橡胶增韧 EP 体系 桂林电子科技大学^[20]采用溶液聚合合法合成了以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸缩水甘油酯为主链的液体橡胶,将其用于增韧改性 EP/

间苯二甲胺体系。该体系呈海岛结构,连续相为 EP,分散相为液体橡胶。随着丙烯酸酯液体橡胶用量增加,海岛相区的粒径和数量均呈增长趋势。当丙烯酸酯液体橡胶质量分数为 15% 时,共混物中海岛相区的尺寸为 1 μm 左右,共混体系的冲击强度增加 151.8%, T_g 下降 11.3℃。

CHBP 改性 EP 体系 重庆科技学院^[21]利用丁二酸酐对端羟基超支化聚酯(AHBP)的端基进行改性,得到新的端羧基超支化聚酯(CHBP),并将其用于 EP 体系的增韧。分子末端全部带羧基的 CHBP 的增韧效果最好。CHBP 质量分数为 15% 时,固化物的冲击强度可达 18.2 kJ/m²,拉伸强度为 64.86 MPa, T_g 从 100℃ 提高到 106℃ 左右。

EP/硅氧烷封端星形有机低聚物复合材料 广西工学院等^[22]研究了 EP/硅氧烷封端星形有机低聚物复合材料的拉伸强度和耐热性能。随着硅氧烷的加入,试样的拉伸强度、断裂伸长率上升,其热稳定性也明显提高。

2 PF 及其塑料

间乙炔基苯偶氮 PF 中国科学院化学所等^[23]制备了间乙炔基苯偶氮 PF 树脂(EPAN)。树脂的固化由乙炔基的热加成反应实现,无需外加固化剂。该树脂具有固化反应活性高、耐热性好、残炭率高的特点。

镁 PF 西安航天复合材料研究所^[24]研究了镁 PF 固化后的耐热性能。和普通 PF 相比,其耐热性能优异、残炭率较高,在以升温速率 10℃/min 升温至 800℃ 时残炭率可达到 58.57%。加热可快速固化,最佳固化成型温度为 150 ~ 160℃。

PF/高硅氧布复合材料 山东非金属材料研究所^[25]采用氧-乙炔烧蚀试验方法研究了掺杂铸钢砂杂质的 PF/高硅氧布复合材料的烧蚀性能。复合材料的烧蚀率随着杂质粒径的减小而增加,随着杂质含量的减少而减小,掺有杂质的试样烧蚀后出现分层。

FB 树脂/CBFTC 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[26]制备了连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强硼酚醛(FB)树脂复合材料。当 FB 树脂质量分数为 28%、预固化温度为 150℃、固化温度为 180℃、固化压力为 5 MPa、固化时间为 15 min/mm 时,FB/CBFTC 复合材料的力学性能和烧蚀性能最好。

PF/改性纳米碳纤维体系 西安航天复合材料研究所^[27]研究了 PF/改性纳米碳纤维体系。添加纳米填料后复合材料的力学性能、烧蚀性能均有所改善。其中,常温层间剪切强度达到 24.9 MPa,氧乙炔线烧蚀率为 22.75 μm/s,质量烧蚀率为 23.58 mg/s。

环氧大豆油增韧 PF/MMT 复合材料 华南理工大学^[28]采用环氧大豆油和有机 MMT 复合改性 PF。环氧大豆油的加入量为 40% 时,PF 的冲击强度提高 72%,弯曲强度可达 94 MPa,断裂伸长率为 4.5%。在此基础上,有机 MMT 的加入量为 2% 时,材料的冲击强度可提高 42.2%,弯曲强度为 111 MPa,断裂伸长率为 5.6%,拉伸强度为 30.8 MPa。

3 UP 树脂及其塑料

含亚胺结构的 UP 桂林工学院^[29]通过熔融缩聚合成出新型含亚胺结构的 UP。在 UP 分子链段中引入亚胺结构后材料的热性能得到明显改善,含 $N, N', 4, 4'$ -双(4'-羧酸邻苯二甲酰亚胺基)二苯醚复合材料的表观分解温度提高了 38℃,含 $N, N', 4, 4'$ -双(4'-羧酸邻苯二甲酰亚胺基)二苯砜复合材料的熔体流动速率(MFR)达到 186.286 g/10 min,提高了 76.368 g/10 min。

EG/磷酸酯协同阻燃 UP 华南理工大学^[30]研究了可膨胀石墨(EG)/磷酸酯协同阻燃 UP。EG 与磷酸酯并用使 UP 的氧指数得到大幅度提高,热释放速率和质量损失速率大大降低;UP/EG/磷酸酯体系还具有良好的力学性能,其冲击断面呈韧性断裂。

UP/大麻纤维复合材料 南京林业大学^[31]制备了 UP/大麻纤维复合材料,研究了大麻纤维加入量及纤维处理对复合材料力学性能的影响。随着大麻纤维含量的增加,材料的拉伸弹性模量逐渐增加,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度等均先减小后增大,其中偶联剂处理对复合材料力学性能的改善效果最好。

UP/天然纤维-细菌纤维素体系 天津大学^[32]将天然纤维-细菌纤维素(BC)作为增强材料加入 UP 基体中,采用树脂传递成型(RTM)工艺制备了 UP/BC 复合材料。当纤维体积分数为 20% 时,该复合材料的拉伸强度最高可达 152.9 MPa。

UP/MMT 纳米复合材料 河南科技大学等^[33]通过原位聚合法制备了 UP/MMT 纳米复合材料。当 MMT 质量分数为 3% 时,复合材料的力学性能较 UP 有大幅提高。少量 MMT 的加入就可大幅降低 UP 的体积收缩率,MMT 的加入还可降低体系的固化温度。

UP/Al(OH)₃ 复合体系 华东理工大学^[34]研究了端羧基及端胺基聚酯型超分散剂对 UP/Al(OH)₃ 复合体系热性能的影响。端羧基超分散剂使 UP 的分解温度提高较大,Al(OH)₃ 及超分散剂的加入使体系的固化程度略有下降。

UP/GF/TLCP 原位混杂复合材料 桂林工学院^[35]研究了不同热致性液晶聚合物(TLCP)含量的 UP/GF/TLCP 原位混杂复合材料。当 TLCP 含量为 5% 时,材料的流动性能最好,MFR 达到 107.7 g/10 min;常温冲击强度达到 5.23 kJ/m²,是未加 TLCP 材料的 1.97 倍;弯曲强度由 66.9 MPa 提高到 76.5 MPa,提高了 14.3%。

UP 玻璃钢管罐防渗内衬 哈尔滨玻璃钢研究院等^[36]对玻璃钢管道内衬基体材料 3200 乙烯基酯树脂进行了研究。用该材料为基体制作的玻璃钢试件表现出优良的耐腐蚀性能,经 4 年海水腐蚀其弯曲强度和弯曲弹性模量保留率分别保持在 88% 和 89% 以上;经 2 年盐酸溶液腐蚀其弯曲强度和模量保留率分别保持在 70.2% 和 69.2% 以上。

4 PUR 树脂及其塑料

多交联体系 PUR 材料 太原理工大学等^[37]制备了多

交联体系 PUR 材料。与普通 PUR 相比,多交联体系 PUR 的拉伸性能稍有下降,耐撕裂性和耐溶剂性能明显提高, T_g 降低,微相分离更好,阻尼性能下降。

浇注 PUR 弹性体 华南理工大学^[38]研究了浇注 PUR 弹性体软段结构变化对 PUR 弹性体力学性能、耐湿性、热性能、耐溶剂性及动态性能的影响。PUR 弹性体能够表现出优良的抗撕裂和应力-应变行为,突出的压缩永久变形和回弹性能,还具有较好的抗湿滑性能和良好的动态使用性能。

快速软模浇注成型用 PUR 树脂 华中科技大学^[39]合成了两类用于硅胶模真空浇注成型的二组分 PUR 树脂。PUR 树脂组分及其混合物的粘度较小,釜内寿命适中,浇注性能优良, T_g 在 110℃ 以上,热重损失 5% 时的热失重温度在 260℃ 以上,具有较好的力学性能。

新型阻尼材料 北京化工大学^[40]在 PUR 弹性体中加入一种含有悬挂链结构的新型二元醇扩链剂,制得新型阻尼材料,有效提高了 PUR 弹性体在 T_g 之后的阻尼因子,显著改善了阻尼性能。

PUR 弹性体/纳米 TiO₂ 复合材料 西华大学^[41]采用预聚法合成 PUR 弹性体,并选用经表面改性的纳米 TiO₂ 对 PUR 弹性体进行增强,制得复合材料。与 PUR/纳米 CaCO₃ 复合材料、高铬铸铁相比,。PUR/纳米 TiO₂ 复合材料具有优异的抗冲蚀磨损性能。

硬质 PUR 泡沫塑料 西南科技大学等^[42]研究了影响硬质 PUR 泡沫塑料阻尼性能的因素。未添加任何填料时,阻尼性能随着泡孔孔隙率的增加而提高;添加纳米 CaCO₃ 时,在相同孔隙率下阻尼性能随着纳米 CaCO₃ 含量的增加有所提高;体系交联密度的降低有利于提高硬质 PUR 的阻尼性能。当纳米 CaCO₃ 含量为 5% 时,材料的损耗因子在 -20 ~ 100℃ 范围内均在 0.04 以上。

PUR 弹性体/超细滑石粉复合体系 宁波职业技术学院^[43]在 PUR 弹性体中添加适量的超细滑石粉,使滑石粉与 PUR 弹性体相互融合,形成异相成核的复合结构,使 PUR 弹性体中的软段、硬段、滑石粉颗粒形成相互作用的聚集体系,提高了 PUR 弹性体的综合力学性能及热稳定性。

PUR 弹性体/纳米 SiO₂ 复合材料 洛阳理工学院等^[44]制备了 PUR 弹性体/纳米 SiO₂ 复合材料。当纳米 SiO₂ 的质量分数为 2% 时,复合材料的拉伸强度达到最大;当纳米 SiO₂ 的质量分数为 3% 时,撕裂强度达到最大。

生物相容性 PUR 支架材料 四川大学^[45]通过半预聚法制备了 PUR 支架材料。增加开孔剂用量增大时材料的变大,并能促进孔与孔之间的连接和贯通。随着泡沫稳定剂用量增加,材料平均孔径下降,孔隙率增大。

聚硅氧烷嵌段 PUR/EP 互穿网络聚合物 海军工程大学^[46]以甲苯-2,4-二异氰酸酯、聚酯二元醇为主要原料制得一封端的 PUR 预聚体,其中加入少量端氨基聚硅氧烷,利用-NH₂ 与-NCO 反应而将聚硅氧烷链嵌段引入到 PUR 预聚物链中,然后按一定比例加入 EP,并加入扩链剂、交联剂

等,充分混匀后固化得到聚硅氧烷嵌段 PUR/EP 互穿网络聚合物(IPN)。该互穿网络聚合物在 $-100 \sim 110^\circ\text{C}$ 范围内阻尼损耗因子大于 0.3。

PUR/EP 梯度互穿网络聚合物 海军工程大学等^[47]采用逐层浇铸的方法制备了 PUR/EP 梯度互穿网络聚合物材料。随着梯度组分含量沿梯度方向的变化,不同梯度单层的相结构和断裂特性也呈现相应的变化,逐渐由分散相向连续相转变。从中心层到表面层,梯度单层的弯曲弹性模量逐层降低,挠度则逐层增大。

5 CE 树脂及其塑料

CE/纳米 SiO_2 复合材料 渭南师范学院等^[48]采用模塑成型法制备了不同配比的氰酸酯(CE)/纳米 SiO_2 复合材料。当纳米 SiO_2 经偶联剂 SEA-171 表面处理后,且其质量分数为 3.0% 时,CE/纳米 SiO_2 复合材料的缺口冲击强度比纯 CE 提高了 83.58%,弯曲强度提高了 18.42%,耐磨性提高了 77.00%。

TiO_2 改性 CE 苏州大学^[49]研究了不同偶联剂处理的 TiO_2 改性 CE 树脂的固化行为。发现 TiO_2 表面的化学性质对 CE 树脂的凝胶时间有非常明显的影响, TiO_2 的加入增加了体系的反应活化能。

BADCy/M40 复合材料 西安理工大学等^[50]采用折光指数控制法研究了高模量碳纤维(M40)增强改性双酚 A 二氰酸酯(BADCy)树脂基复合材料。当折光指数在 1.5745 ~ 1.5785 时,改性 BADCy 树脂的软化点可控制在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$,室温铺覆性能良好。BADCy/M40 复合材料的层间剪切强度可达到 67.8 MPa。高低温交替变化及紫外线老化对 BADCy/M40 复合材料的力学性能影响很小。BADCy/M40 复合材料水煮 100 h 后的吸水率小于 0.94%,其层间剪切强度仅下降 18%。

CE/EP 体系 西北工业大学等^[51]研究了 CE/EP 体系湿热老化前后的性能。该体系的吸水率为 1.8%,湿热老化后对体系的热失重温度没有影响,储能模量降低了 95 MPa, T_g 降低了约 7°C ,损耗峰变宽并向低温方向移动。

CE/BMI 体系 长春工业大学等^[52]制备了一种新型的双马来酰亚胺(BMI)改性 CE。当 BMI 质量分数为 37.5% 时,新型改性 CE 的 5% 热失重温度为 432°C 。改性 CE 复合材料在常温条件下的拉伸强度为 492.4 MPa,弯曲强度为 526.3 MPa;在 200°C 时的拉伸强度为 357.3 MPa,弯曲强度为 292.7 MPa。

6 PI 树脂及其塑料

苯乙炔苯酐封端的 PI 河北工业大学等^[53]用苯乙炔苯酐封端聚酰亚胺(PI),交联后薄膜试样的最高拉伸强度和最大断裂伸长率分别为 112.9 MPa 和 20.7%, T_g 和 5% 热分解温度分别为 313.1°C 和 550.0°C 。

新型 PI 树脂 陕西理工学院^[54]以均苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯基醚、N,N'-二甲基乙酰胺为主要原料合成新型 PI 树脂。新材料比普通 PI 具有良好的耐热性能,更低的

吸水性能。

含戊二烯酮结构新型光敏 PI 中南民族大学等^[55]用 4,4'-(六氟亚异丙基)-邻苯二甲酸酐(6FDA)与光敏性二胺 1,5-二(氨基苯基)-1,4-戊二烯-3-酮(BAPO)合成新型的可溶性光敏 PI。聚合物在常见的有机溶剂中有极好的溶解性能,具有优良的热稳定性能,其 T_g 为 268°C ,5% 热失重率的温度为 467°C 。

新型耐高温 PI 模塑料 河北省能源研究所等^[56]采用均苯二酐(PMDA)和双醚二酐(HQDPA)与对苯二胺(PDA)制备了一系列不同二酐配比的耐高温 PI 模塑料。随着 HQDPA 含量的增加,PI 模塑料的拉伸强度和断裂伸长率均有提高,10% 热失重分解温度为 600°C 左右, T_g 可达 317°C ,具有较好的耐热性能。

PI 泡沫塑料 清华大学等^[57]采用一步缩聚法制备了 PI 泡沫塑料。所得 PI 泡沫塑料孔径均匀,平均密度小于 0.30 g/cm^3 ,极限氧指数为 38%,平均吸声系数为 0.42, T_g 为 262.4°C ,起始分解温度为 549.7°C 。南京工业大学^[58]采用自制 PI 泡沫先驱体高温直接发泡制备了 PI 泡沫塑料。该泡沫塑料的 T_g 为 260°C ,热分解温度高达 510°C ,内部结构均匀,阻燃性良好,离火自熄,仅炭化而不产生熔滴,且不产生烟雾,氧指数为 43.5%,具有较高的拉伸强度和压缩强度。

PI/纳米 SiC 体系 陕西理工学院^[59]以 2,2-二(3,4-邻苯二甲酸酐)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷和 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺和纳米 SiC 为主要原料制备了 PI 及不同纳米 SiC 含量的 PI/纳米 SiC 复合材料。当纳米 SiC 质量分数为 20% 时,PI/纳米 SiC 复合材料的介电常数最低可达 2.0。

PI/纳米 Fe_2O_3 材料 陕西理工学院^[60]采用化学合成法及溶胶凝胶工艺制备了 PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料。与纯 PI 相比,PI/纳米 Fe_2O_3 复合材料具有超顺磁性,且其拉伸强度大幅提高,吸水率下降。

PI/碳布层合板 航天材料及工艺研究所^[61]以苯乙炔封端 PI 树脂为基体,采用高温 RTM 工艺复合成型了 T300 碳布增强 PI 层合板。复合材料的 T_g 达 351°C ,在 300°C 时弯曲强度保持率达 90% 以上,弯曲弹性模量保持率达 85% 以上,层间剪切强度保持率达 60% 以上。

7 BMI 树脂及其塑料

树脂传递模塑成型用 BMI 树脂 北京航空材料研究院^[62]研究了树脂传递模塑成型用 6421 BMI 树脂在室温和低温长期储存后性能对时间的依赖性。发现该 BMI 树脂在室温和低温储存 6 个月后,主体化学状态未发生大的改变,但其反应活性降低,该树脂在注射温度(110°C)下至少有 6 h 的适用期。

BMI/BOZ 共混树脂 四川大学^[63]将苯并恶(BOZ)和 BMI 按照不同的配比进行共混固化,制备了浇铸体和 GF 增强的层压板。BMI/BOZ 共混树脂浇铸体的线性收缩率为 0.85% ~ 0.93%。随着 BOZ 含量的增加,浇铸体和层压板

的弯曲强度均提高, 层压板的吸水率降低。该共混树脂的 T_g 最高达 257℃。

烯丙基双酚 A 改性 BMI 树脂 苏州大学^[64]以烯丙基双酚 A (BA) 改性 BMI 为基体制备了 BMI/BA 泡沫塑料。当预聚时间为 60 min、发泡温度为 160℃、发泡时间为 35 min、偶氮二甲酰胺发泡剂质量分数为 9% 时, 所得 BMI/BA 泡沫塑料的泡孔分布均匀, 具有较低的密度及较高的孔隙率, 介电常数和损耗因子均最低。

BMI/倍半硅氧烷树脂体系 华东理工大学^[65]制备了 BMI/八氨基苯基笼形倍半硅氧烷 (OAPS) 树脂。随着 OAPS 含量的增加, OAPS/BMI 固化树脂的 T_g 变化不大, 5% 失重温度下降。OAPS 质量分数为 5% 时固化树脂的 T_g 达 429℃, 5% 失重温度达 475℃, 800℃ 质量保持率为 51.9%, 在 7.95 MHz 下其介电常数为 2.92, 损耗因子为 9.69×10^{-3} 。

BMI/CE 共混体系 华东理工大学^[66]研究了烯丙基双酚 A (DBA) 改性 BMI 和 CE 的共混体系在催化剂存在下的固化。加入的有机金属盐催化了 CE 的固化反应, 使 CE 和改性 BMI 在不同温度范围内分别固化, 该共混物经 170℃/2h + 225℃/2h + 240℃/2h 程序固化后, 能够完全固化, 形成具有互穿网络结构的聚合物。

8 其它

BOZ/纳米炭粉改性体系 西安航天复合材料研究所^[67]采用纳米炭粉改性 BOZ 树脂。纳米炭粉质量分数为 10% 时改性 BOZ 在 800℃ 的残炭率可达到 63.6%。该体系经 700℃ 炭化后的压缩强度为纯树脂的 3.8 倍。改性 BOZ 树脂炭化层结构致密, 裂纹小, 石墨化度与炭结构的有序度大大提升。

脲醛泡沫材料 长江大学等^[68]采用机械发泡法制备了脲醛泡沫材料。在温度为 25℃ 左右、熔体粘度为 20 ~ 28 Pa·s 时, 用浓度为 8 g/L 的十二烷基苯磺酸钠作发泡剂时制得的泡沫材料综合性能较佳。

星型结构四官能团丙烯酸酯光固化树脂 湖南大学^[69]合成了星型结构的丙烯酸酯。最佳的合成条件为: 第一步合成温度控制在 45 ~ 50℃, 反应时间为 80 min; 第二步合成温度控制在 65 ~ 70℃, 反应时间为 60 min, 季戊四醇、2,4-甲苯二异氰酸酯和丙烯酸羟乙酯的物质的量比为 1 : 4 : 4.08。该合成方法简单, 反应温和, 易控制, 生产工艺清洁。

芳基乙炔树脂 北京航空制造工程研究所^[70]研究了芳基乙炔树脂的固化工序。树脂的起始反应温度为 127.1℃, 峰值温度为 164.2℃, 终止反应温度为 195.1℃。芳基乙炔树脂的加压固化温度为 110 ~ 115℃, 其起始固化温度为 115℃。固化工艺为 115℃/8 h + 120℃/8 h + 140℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h + 220℃/4 h。

新型苯并环丁烯树脂 中国工程物理研究院^[71]采用 4-溴苯并环丁烯和双酚 A 合成了一种含芳醚结构的双苯并环丁烯单体。由该单体经加热固化后得到了一种新型的苯并环丁烯树脂, 该树脂具有高的耐热稳定性、低的介电常数和

吸水率, 是一种综合性能优异的热固性树脂。

参考文献

- 谭怀山, 等. 化工新型材料, 2008, 36(11): 49 - 50.
- 潘国元, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(10): 41 - 44.
- 卢林刚, 等. 中国塑料, 2008, 22(12): 80 - 83.
- 杨明山, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(6): 156 - 158.
- 刘琳, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 13 - 16.
- 刘玲, 等. 宇航材料工艺, 2008, 38(1): 40 - 42.
- 刘丹, 等. 热固性树脂, 2008(4): 19 - 21.
- 胡传群, 等. 热固性树脂, 2008(6): 21 - 23.
- 吉小利, 等. 中国塑料, 2008, 22(8): 41 - 45.
- 蒋达国, 等. 塑料工业, 2008, 36(6): 51 - 53.
- 田勇, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(6): 46 - 49.
- 张淑慧, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(7): 9 - 12.
- 赵培仲, 等. 塑料工业, 2008, 36(2): 14 - 17.
- 潘光君, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(12): 66 - 69.
- 阮久海, 等. 塑料工业, 2008, 36(3): 36 - 38.
- 洪晓斌, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(2): 59 - 62.
- 夏敏, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(2): 99 - 102.
- 杜庆丽, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(4): 58 - 61.
- 杨光, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(8): 78 - 81.
- 韩静, 等. 热固性树脂, 2008(3): 10 - 13.
- 王孝科, 等. 热固性树脂, 2008(3): 25 - 28.
- 唐忠锋. 中国塑料, 2008, 22(4): 36 - 39.
- 罗振华, 等. 宇航材料工艺, 2008, 38(3): 49 - 53.
- 张阳, 等. 宇航材料工艺, 2008, 38(6): 36 - 40.
- 高守臻, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 56 - 59.
- 张俊华, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(12): 17 - 19.
- 刘毅佳, 等. 热固性树脂, 2008(6): 5 - 8.
- 胡剑峰, 等. 中国塑料, 2008, 22(12): 38 - 43.
- 钟锦标, 等. 塑料工业, 2008, 36(4): 49 - 51.
- 游长江, 等. 中国塑料, 2008, 22(9):
- 雷文, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(4): 25 - 29.
- 黄远, 等. 复合材料学报, 2008(6): 140 - 145.
- 陆昶, 等. 塑料工业, 2008, 36(3): 55 - 57.
- 李远, 等. 塑料工业, 2008, 36(4): 52 - 54.
- 卢焯华, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(2): 95 - 98.
- 赵亚臣, 等. 纤维复合材料, 2008(2): 34 - 36.
- 吕志平, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(9): 147 - 150.
- 陈晓东, 等. 塑料工业, 2008, 36(6): 8 - 11.
- 闫春泽, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(2): 128 - 131.
- 宋颖薇, 等. 化工新型材料, 2008, 36(12): 42 - 44.
- 陈宝书, 等. 化工新型材料, 2008, 36(6): 82 - 84.
- 高勇, 等. 中国塑料, 2008, 22(8): 50 - 53.
- 陈亚东, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(9): 20 - 23.
- 刘少兵, 等. 塑料工业, 2008, 36(2): 38 - 40.
- 王雪力, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(2): 144 - 147.
- 李永清, 等. 高分子材料科学与工程, 2008(11): 111 - 114.
- 穆中国, 等. 化工新型材料, 2008, 36(2): 58 - 60.
- 张文根, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 9 - 12.
- 刘杰, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 15 - 18.

- 50 任鹏刚,等. 宇航材料工艺,2008,38(1):35-39.
- 51 郑亚萍,等. 宇航材料工艺,2008,38(5):51-54.
- 52 刘敬峰,等. 热固性树脂,2008(2):11-14.
- 53 付美玲,等. 塑料工业,2008,36(1):7-9.
- 54 王铎. 化工新型材料,2008,36(4):34-35.
- 55 丁丽琴,等. 高分子材料科学与工程,2008(3):48-51.
- 56 张晓蕾,等. 绝缘材料,2008(3):4-7.
- 57 王连才,等. 工程塑料应用,2008,36(3):6-8.
- 58 刘俊英,等. 宇航材料工艺,2008,38(2):9-11.
- 59 王铎. 工程塑料应用,2008,36(5):44-46.
- 60 王铎. 工程塑料应用,2008,36(8):20-23.
- 61 余瑞莲,等. 宇航材料工艺,2008,38(2):6-8.
- 62 李艳亮,等. 工程塑料应用,2008,36(10):66-68.
- 63 郭茂,等. 热固性树脂,2008(1):4-7.
- 64 谢小琴,等. 工程塑料应用,2008,36(10):51-55.
- 65 黄福伟,等. 宇航材料工艺,2008,38(2):17-20.
- 66 虞莲雯,等. 玻璃钢/复合材料,2008(2):5-37.
- 67 张世杰,等. 热固性树脂,2008(6):13-17.
- 68 张铭,等. 现代塑料加工应用,2008(2):14-16.
- 69 贺迅,等. 热固性树脂,2008(1):1-3.
- 70 李秀,等. 热固性树脂,2008(4):9-12.
- 71 胡佐文,等. 化工新型材料,2008(11):44-45.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2008

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 resins and plastics in 2008 were reviewed. The keypoints of research were focused on the high performance modification of main thermosetting resins and synthesis of thermosetting resins with new structure. Many achievements were achieved in the modification of main thermosetting resins with nano-particles and liquid crystal polymers. More researches about the materials of interpenetrating network polymers, gradient materials and functional materials were carried on.

KEYWORDS engineering thermosets, epoxy resin, phenolic resin, unsaturated polyester resin, polyurethane, bismaleimide resin, advance

德国颁布 PP 压力管新标准

德国于 2009 年 3 月中旬颁布了聚丙烯压力管 PP-RCT 新标准,并将其列入 DIN8077 和 DIN8078 标准之中。

PP-RCT 是一种结晶结构的无规共聚物。北欧化工公司表示,该结构可提高管材在高温下的耐压能力,可制造薄壁管材。这种塑料在欧洲的商业名称为 Beta-PPR。PP-RCT 应用于管道可有较大的内径,可使管道容量增大,使低水压问题得到解决。薄壁管道可采用高挤压速度,使材料用量减少。这种材料还可以满足欧洲饮用水法规。(工塑)

欧洲刺激汽车工业带动 ABS 需求增加

最近欧洲委员会出台的汽车工业一揽子刺激措施已经起到作用,市场人士表示已经带动欧洲对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的需求。

由于汽车这一主要终端用户市场的明显好转使该地区的 ABS 生产商对不景气气氛有所改变。一家 ABS 贸易商在意大利米兰 Plast'09 会议上表示,欧盟的一揽子刺激措施已经发挥了作用,2 月底德国的汽车需求已经增加,意大利汽车消费也开始增长。2 月底,欧盟出台了一揽子刺激政策支持衰退的欧洲汽车工业。3 月份欧洲投资银行批准价值 38 亿欧元的汽车项目,增加的项目使总投资达到 68 亿欧元。其它商界人士也证实,ABS 的需求量已有增加。(工塑)

强度及成型性俱佳的玻璃纤维增强尼龙树脂

日本东洋纺绩株式会社开发出强度、刚性和耐冲击性俱佳的玻璃纤维增强尼龙树脂 JF-30G。新产品具有与现有玻璃纤维增强尼龙树脂同等的成型性,适用于对轻量化要求

高的汽车零部件及手机、电脑等的移动器械的保护盒套等。

与以往的玻璃纤维增强尼龙树脂相比,JF-30G 达到了轻而薄的要求,其强度、刚性及耐冲击性可与碳纤维增强树脂相当。JF-30 可用原有玻璃纤维增强树脂用注塑机进行成型,与金属加工及碳纤维增强树脂的制造成本相比,可大幅度节约成本。JF-30 的室温吸水率仅为 0.6%,物性的温度依赖性较小,且不易弯曲变形。(中工)

聚碳酸酯道路降噪材料问世

Arla Plast 公司最近开发出 Makrolife 聚碳酸酯(PC)道路降噪材料。一项国际认可的科学测试证明,Arla Plast 公司的 Makrolife PC 薄板是用于制造减少道路交通噪音的消音墙壁较好和较安全的选择。在该撞击测试中,用质量为 400 kg 的冲击体以 19.5 km/h 的速度撞击在 12 mm 厚的 Makrolife PC 薄板,测试结果表明薄板没有任何损害。而用 20 mm 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄板测试时完全破裂成尖锐的危险碎片。

Makrolife PC 还具有双面高度防护紫外线性能,冲击强度是高抗冲 PMMA 的 10 倍。Makrolife PC 易热成型或冷弯成复杂的形状,且质量轻,只有同等厚度的玻璃质量的一半,这也使操作、运输及安装工作容易得多。(改塑)

金迪化工开发 ABS 增韧注塑环保级阻燃母粒

石家庄金迪化工科技有限公司近日开发成功 ABS 增韧注塑环保级阻燃母粒。该产品选用新型环保阻燃剂替代被欧盟限制的多溴联苯和多溴联苯醚,无有害物质析出和挥发,已被应用于高端电子电器产品。(中化)