

2007年我国热固性工程塑料进展

张 振 赵志鸿 张 锐

高 群

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031) (南京军区局驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 根据2007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。2007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,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:一是利用纳米粒子、液晶聚合物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)等的高性能化改性;二是新型结构的热固性树脂的开发;另外,我国科研人员在利用已有热固性材料研制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。笔者现按树脂类别综述2007年我国热固性工程塑料的进展。

1 EP及其塑料

改性双酚F型EP 中科院理化技术研究所^[1]研究了高弹性聚氨酯环氧改性双酚F型EP固化体系在室温和77 K下的力学性能。当聚氨酯环氧的质量分数为30%时,拉伸强度在室温和77 K下分别为87.35、118.73 MPa,冲击强度分别为15.76、21.88 kJ/m²。聚氨酯环氧的加入使体系的玻璃化转变温度(T_g)降至92.4℃。

耐高温低粘度双酚F型EP 国防科学技术大学^[2]研制了室温固化耐高温低粘度双酚F型EP体系。该体系粘度低,凝胶时间较长,耐热性良好,力学性能优异。固化产物的 T_g 可达110℃以上,拉伸强度可达90 MPa,弯曲强度可达150 MPa。

聚甲基三乙氧基硅烷(PTS)改性双酚A型EP 中国科学院广州化学研究所^[3]采用PTS化学改性双酚A型EP。改性EP的拉伸强度达到56.61 MPa,断裂伸长率达到10.40%, T_g 达到168.07℃,其50%的热失重温度达到484℃。

新型含硅氧烷液体EP 中国工程物理研究院^[4]以四甲基二乙烯基二硅氧烷和间氯过氧化苯甲酸为原料,通过一步氧化反应制备了一种新型含硅氧烷的液体EP。该树脂的 T_g 为81℃,N₂条件下700℃时的残炭率高达62%,拉伸强度和弯曲强度分别为72、103 MPa。

缠绕成型用阻尼EP体系 西北工业大学等^[5]采用在强度较高的EP中加入端羧基丁腈橡胶(CTBN)与PUR作为阻尼改性剂,以提高基体的阻尼性能。优化出适合于缠绕成型的结构型EP配方体系,该EP的拉伸强度达到69.9 MPa,阻尼损耗因子为0.1。

EP/氯酸酯(CE)体系 北京化工大学^[6]向EP/CE体系中引入第三组分——双酚A(BPA),使EP/CE体系的固化温度明显降低。BPA在EP/CE体系内可形成大量的C—O—C键,与EP/CE体系形成互穿网络,提高了EP/CE体系的韧性。当CE/EP/BPA的质量比为7.3/0.75时,拉伸强度提高27.3%,冲击强度提高34.7%,吸水率降为1.2%。

EP/羧端基脂肪族超支化聚酯(HBPE)固化体系 北京理工大学等^[7]研究了HBPE对EP固化体系力学性能的影响。当第三代和第四代HBPE的质量分数为3%时,固化体系的拉伸强度分别提高20.54%和18.64%,断裂伸长率分别提高41.02%和58.66%,冲击强度分别提高71.14%和117.36%。

EP/倍半硅氧烷(SSQ)共混材料 西北工业大学等^[8]采用共混法分别制备了EP/SSQ和EP/纳米SiO₂共混材料,相对于纯EP及EP/纳米SiO₂共混材料,EP/SSQ共混材料具有较高的 T_g 、热变形温度、热稳定性及力学性能。

聚己内酯-聚二甲基硅氧烷复合改性EP 北京航空材料研究院等^[9]利用合成的端硅氧基封端的聚己内酯-聚二甲基硅氧烷(PCL-TESi/PDMS-TESi)对EP进行复合改性。随着PCL-TESi/PDMS-TESi含量的增加,体系的交联密度下降。当EP与PCL-TESi/PDMS-TESi的质量比为1:4时,可显著提高体系的耐热性和柔韧性,其5%的热失重温度可达310.2℃,比纯EP提高了144.4℃。

聚醚醚酮(PEEK)改性EP 武汉理工大学^[10]用PEEK改性EP,在提高改性材料韧性的同时,压缩强度、马丁耐热都没有降低。当PEEK的质量分数为6%时,韧性最好,达到19.1 kJ/m²,比纯EP增加了107.6%。

集成电路封装用EP模塑料 北京石油化工学院等^[11]以高纯度邻甲酚醛EP为基体树脂,以硅微粉为填充剂,以CTBN为增韧剂制备了集成电路封装用EP模塑料,并发现CTBN对EP具有明显的增韧作用。

EP/纤维层合板 西北工业大学^[12]采用树脂膜渗透成型(RFI)方法分别制备了EP/玻璃纤维(GF)和EP/碳纤维

(CF)层合板。前者的层间剪切强度、弯曲强度分别达到52.1、432 MPa;当树脂质量分数达到39.6%时, T_g 为166.1℃。后者的层间剪切强度、弯曲强度分别为66.1、862 MPa,当树脂质量分数达到30.7%时, T_g 为164℃。

CF和GF填充EP复合材料 南京工业大学^[13]制备了短切CF(SCF)和无碱GF(SGF)填充EP复合材料。当纤维质量分数低于20%时,SCF增强EP复合材料的各项力学性能均优于SGF增强EP复合材料;而SGF增强EP复合材料的综合力学性能在纤维质量分数为30%时达到最高。

封装用EP模塑料 北京石油化工学院等^[14]采用自制的聚双环戊二烯型EP作为基体树脂,制备了集成电路封装用EP模塑料。这种EP模塑料的吸水率低(0.22%), T_g 高(175℃),热变形温度高(282℃),可用于大规模集成电路IC的无铅封装。

EP/Si₃N₄复合电子基板材料 南京航空航天大学^[15]制备了EP/Si₃N₄复合电子基板材料。随着Si₃N₄含量的增加,复合材料的热导率也随之增加,当体积分数为35%时,热导率达到1.71 W/m·K,且材料的介电常数随Si₃N₄含量的增加而增大。

EP/PUR梯度互穿网络聚合物 海军工程大学^[16]制备了不同种类的EP/PUR梯度互穿网络聚合物(IPNs)材料。梯度层数越多,梯度因子越大,梯度IPNs材料的冲击强度越大,其冲击性能高于普通IPNs和纯EP。

混杂纤维增强EP复合材料的老化试验 国防科技大学^[17]对GF/CF混杂增强EP复合材料电缆芯进行加速湿热老化试验,复合材料在80℃、相对湿度95%下老化1750 h后其弯曲强度保持率大于65%,层间剪切强度保持率大于58%。

EP/碳纳米管(CNTs)复合材料 同济大学^[18]研究了CNTs在EP中的分散方式及CNTs长度对EP力学性能的影响,并对单壁与多壁CNTs(MWNTs)分别制备的EP复合材料的力学性能进行了分析探讨。短CNTs在EP中的分散性较好,对EP的增强效果较好;发现长CNTs对提高复合材料的韧性有利。

贝壳微粉改性EP复合材料 兰州大学等^[19]以贝壳微粉为刚性填料,研究了硅烷偶联剂对贝壳微粉改性EP复合材料性能的影响。优化了贝壳微粉在EP基体中的分散,有效地改善了材料的力学、摩擦学性能。

BPA型EP/玻璃布复合材料 北京航空航天大学^[20]利用湿法手工铺叠工艺和紫外光辐照固化技术制备了BPA型EP/玻璃布复合材料。加入链转移剂的光敏树脂基复合材料具有良好的力学性能。

EP/CNTs复合导电材料 南昌大学等^[21]采用搅拌和高速剪切分散工艺将CNTs分散在EP中,制成EP/CNTs复合导电材料。随着CNTs用量的增加,复合材料的表面电阻率不断降低。CNTs的质量分数为5%时,表面电阻率从 10^{12} Ω

下降到 10^6 Ω。

EP/水晶粉复合材料 东华大学^[22]以超细水晶粉为填料制备EP/水晶粉复合材料。随填料含量增加可以适当提高复合材料的剪切强度,减小其热膨胀系数。

EP/SiO₂杂化材料 武汉科技学院等^[23]采用溶胶-凝胶法制备EP/SiO₂杂化材料。杂化材料中SiO₂与EP两相间存在氢键作用;SiO₂质量分数低于7%时,SiO₂与EP之间无明显相界面,可获得有机聚合物链段与无机网络互穿的有机-无机杂化材料;SiO₂质量分数为11%时,材料具有最佳耐热性能。

2 PF及其塑料

SiC改性PF 贵州大学^[24]制得分散良好、界面结合良好的纳米SiC改性PF。纳米SiC改性PF较纯PF的热稳定性好,纳米SiC用量为PF质量的5%时,改性PF的热稳定性提高最大。

聚合松香改性PF 清华大学等^[25]研究了聚合松香中二聚体含量、酚醛浆及顺酐用量等因素对改性PF的影响。当酚醛浆用量为聚合松香的25%、聚合松香的二聚体质量分数为50%~65%、顺酐用量为聚合松香的2%~3%时,得到了粘度为6000~20000 mPa·s(35℃)、软化点为180~190℃、正庚烷值为8~12 mL/3 g的聚合松香改性PF。

MWNTs改性热固性PF 清华大学^[26]研究了MWNTs在热固性PF中的分散效果及MWNTs对PF固化和炭化的影响。MWNTs能吸附进而调整PF在其周围的排列,使PF固化时有更多的碰撞机会,从而促进PF的固化,使PF炭化时能形成更多更完整的石墨结构,提高它的耐热性能。

硼改性PF泡沫塑料的耐高温性能 上海应用技术学院^[27]通过添加硼酸控制体系的pH值,合成可发泡的硼改性PF,并制备出硼改性PF泡沫塑料。该材料具有良好的耐高温性能,其热分解温度为450℃,800℃时的失重率为60%,最高使用温度为200℃。

聚苯醚(PPO)改性环保型PF 西北工业大学^[28]对PPO改性环保型PF进行了研究,发现了一种改性剂X可以明显改善PPO改性PF的工艺性,使PPO改性PF的初始失重温度提高10~20℃,600℃时的残余量提高25%,磨损质量损失降低16.8%。拉伸强度、弯曲强度与冲击强度分别比未改性前提高了400、200 MPa与60 kJ/m²。

PF/蒙脱土(MMT)纳米复合材料 西安航天复合材料研究所^[29]制备了碳布增强PF/MMT纳米复合材料。经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)处理的MMT与PF具有良好的相容性,且CTAB的含量较多时所制有机MMT的结构较好,与碳布增强PF复合材料相比,碳布增强PF/MMT纳米复合材料的力学性能和烧蚀性能均有一定的提高和改善,层间剪切强度随MMT含量的增加而增大,MMT质量分数为15%时,层间剪切强度提高了27.1%,线烧蚀率在用量为3%时降低了48.5%。

PF/苯并恶 共混树脂 西安航天复合材料研究所^[30]

研究了不同组成的 PF/苯并恶 共混树脂体系。通过改变苯并恶 的固化机理,使恶 分子由热开环变为活泼氢开环,降低了固化反应温度。使固化过程的收缩率和低分子挥发物比传统的 PF 低,提高了共混树脂的烧蚀性能。

特种纤维增强 PF 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[31]对 CF(T-700CF)、特种 GF(HSGF)、高强 GF(S-2GF)、连续玄武岩纤维(CBF)增强特种 PF(PR1)复合材料的力学性能和烧蚀性能进行了对比。PR1/T-700CF 的弯曲性能和烧蚀性能最佳;PR1/CBF 次之,能够取代 PR1/S-2GF 和 PR1/HSGF 复合材料。

可发泡性 PF 的合成 长春工业大学^[32]探索了可发泡性 PF 的合成条件,得到性能优良的可发泡性 PF。反应物甲醛与苯酚的物质的量之比(F/P)为 1.5~2.2:1,催化剂 NaOH 的用量为苯酚用量的 0.04~0.06,合成反应第一步是苯酚与甲醛的加成,控制反应温度与时间分别为 60~70℃和 35~40 min;第二步是缩合反应,控制反应温度与时间分别为 90~100℃和 35~40 min。

3 UP 树脂及其塑料

低收缩率耐高温 UP 模塑料 桂林电器科学研究所^[33]以热塑性的苯乙烯乙烯基共聚物为低收缩剂,以质量分数 10%~25%、直径为 13~18 μm 的 GF 作为增强材料制备了一种满足新型汽车车灯反射器使用要求的耐高温的低收缩率 UP 模塑料。该材料具有耐热性好、收缩率低、尺寸稳定、强度高、表面光亮等优点。

有机硅改性 UP 福建师范大学化学与材料学院等^[34]在 UP 合成后期加入含有不饱和双键和乙氧基的有机硅预聚体,通过缩合反应制备有机硅改性 UP,该树脂耐热性好,表观分解温度达 320℃,高低温电气性能优良。

柔性 UP 树脂 西北工业大学^[35]合成了一种综合性能较好的柔性 UP 树脂。该柔性 UP 的拉伸强度为 2.438 MPa,拉伸弹性模量为 3.7 MPa,断裂伸长率为 65.4%。而邵氏 A 硬度为 65.8。

对苯型 UP 华东理工大学^[36]以聚酯回收料为原料生产对苯型 UP 树脂。所得对苯型 UP 具有优良的耐化学药品性能,其耐酸性、耐碱性、耐盐性和耐水性能与间苯型 UP 相当,其耐溶剂和耐氧化酸性能与双酚 A 型 UP 相当。

N-苯基马来酰亚胺(NPMI)改性 UP 武汉理工大学^[37]研究了 NPMI 对 UP 性能的影响。NPMI 的引入可以有效提高 UP 的耐热性,NPMI 质量分数为 1%~9%时,可以使 UP 的热变形温度提高 4.5℃。NPMI 质量分数为 2%时,拉伸强度达到 67.3 MPa;NPMI 质量分数为 6%时,冲击强度达到 8.6 kJ/m²。

通用 UP 的微波合成 华南理工大学^[38]采用微波辅助合成技术制备了通用 UP。最佳合成条件为微波功率 390 W、辐射时间 24 min、醇酸物质的量之比 1.07~1.00,在此条件下所得 UP 的重均分子量 M_w 为 6406,数均分子量 M_n 为 3928,且反应速率提高了 20 余倍,能耗显著降低。

苯甲酸封端间苯型 UP 长江大学^[39]合成了苯甲酸封端的间苯型 UP。苯乙烯的质量分数为 35%~40%、后固化时间为 10 h 时,UP 的性能达到最佳;苯甲酸封端的间苯型 UP 的耐酸、耐碱性能均有所提高。

纳米 CaCO₃ 改性 UP 衡水学院^[40]使用纳米 CaCO₃ 对 196[#] UP 进行改性。改性 UP 的凝胶时间、粘度随纳米 CaCO₃ 用量的增加而增大。质量分数为 1.0% 时改性 UP 有脆韧转变现象;质量分数为 4% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别提高约 45% 和 67%, T_g 提高约 30%,巴氏硬度提高 34%。

UP/苧麻布复合材料 南京林业大学^[41]采用模压工艺制备 UP/苧麻布复合材料。经碱液处理后,苧麻布的拉伸断裂强度及断裂伸长率均有增加,苧麻布的表面形貌更加光滑蓬松。经质量分数 30% 的 NaOH 溶液处理可使复合材料的弯曲弹性模量达到最大值 166.38 MPa,比未经碱液处理所制复合材料的弯曲弹性模量提高了 110%。

UP/GF/双键液晶聚合物(TLCP)原位混杂复合材料 桂林工学院^[42]通过原位复合的方法制备了 UP/GF/TLCP 原位混杂复合材料。当 TLCP 的质量分数为 5% 时,材料的流动性能最好,熔体体积流动速率达到 0.097 cm³/s;当 TLCP 质量分数为 7.5% 时,材料的磨损量比未加 TLCP 时减少 50%;随着 TLCP 用量的增加,材料的吸水率降低;TLCP 用量对材料电性能的影响不大。

UP/MMT 阻燃纳米复合材料 河北工业大学等^[43]采用原位插层复合法制备 UP/MMT 阻燃纳米复合材料。MMT 质量分数为 0.5% 时的阻燃纳米复合材料与纯 UP 相比,氧指数从 22% 提高到 24%,拉伸强度提高 8.76%,冲击强度提高 68.65%。与未加 MMT 的阻燃 UP 复合材料相比,同等阻燃等级下拉伸强度提高 23.06%,冲击性能提高 93.9%。

LCPU 改性 UP/GF 复合材料 桂林工学院^[44]等利用自行合成的端基含有活性基团的热致性液晶聚合物(LCPU)对 UP/GF 复合材料改性。当 LCPU 质量分数为 2.5%~5% 时,材料的综合热性能较好,材料的 T_g 、热失重温度、维卡软化点温度都有所提高,热膨胀性能得到改善。

4 PUR 树脂及其塑料

PUR/无机填料梯度材料 海军工程大学^[45]制备了由 PUR/无机填料组成的梯度 PUR。梯度 PUR 的水声吸声性能随温度的变化较大,而随压力变化不大。根据使用环境条件,合理设计梯度 PUR 能够提高复合结构的水声吸声性能。

PUR/MMT 纳米复合材料 南京大学等^[46]制备了不同硬段含量的 PUR 及其 PUR/MMT 纳米复合材料。随着 PUR 分子链中硬段含量的增加,PUR 分子链的刚性提高,进入硅酸盐片层间的位阻增大,使插层变得困难,从而导致进入该硅酸盐片层间的 PUR 分子链减少。MMT 对 PUR 有增强增韧作用,但随着 PUR 分子链中的硬段含量增加,MMT 的增强效果下降。PUR、PUR/MMT 纳米复合材料的热稳定性均随着 PUR 分子链中的硬段含量的增加而下降。中国科学院广州化学研究所等^[47]利用本体聚合法制备了 PUR/MMT 纳

米复合材料。MMT 酸化处理不仅能有效地扩大 MMT 的片层间距,而且还能有效地防止 MMT 在 PUR 本体聚合时对异氰酸酯基三聚副反应的催化作用。酸化及有机化 MMT 在 PUR 内部能形成纳米片层结构,提高复合材料的力学性能。

有机硅改性 PUR 中国科学技术大学^[48]以 2,4-甲苯二异氰酸酯、二端羟丁基聚二甲基硅氧烷(DHPDMS)、聚四氢呋醚二醇、1,4-丁二醇为主要原料合成了系列有机硅改性聚氨酯(Si-PUR)。随 DHPDMS 质量分数的增加, Si-PUR 接触角增大,表面张力减小; DHPDMS 含量超过 5% 时,接触角渐趋于恒定;随温度升高, Si-PUR 接触角增大,超过 50℃ 后,接触角渐趋于恒定; DHPDMS 含量越高,接触角趋于恒定时的温度越低; DHPDMS 质量分数为 5% 时, Si-PUR 具有较好的表面性能与力学性能。北京化工大学^[49]通过溶液聚合合法成功制备了三乙烯基封端的有机硅改性 PUR。与通用的单乙烯基封端的 PUR 光固化膜相比,三乙烯基丙烯酸酯的引入有助于固化膜交联程度的提高,其中紫外光照射 30 s 时的凝胶含量提高了 3.1%,拉伸强度提高了 192%。

PUR/13X 分子筛复合材料 太原理工大学等^[50]采用预聚法制备了 PUR/13X 分子筛复合材料。当 13X 分子筛的质量分数为 7%、交联系数为 0.90 时,复合材料的撕裂强度从 73.1 kN/m 提高到 94.2 kN/m,拉伸强度从 44.5 MPa 提高到 49.9 MPa,断裂伸长率从 580% 提高到 640%,溶胀度从 103.78% 降至 72.58%。

PUR/PPO 共混材料的性能研究 西安交通大学^[51]等研究了 PUR/PPO 共混材料的相容性、形态结构和力学性能、热稳定性。当加入 1% 的端羟基聚丁二烯-聚苯乙烯(HT-PB-PS)增容剂时,PPO 与 PUR 的相容性提高。PPO 用量为 PUR 质量的 20% 时,共混材料的拉伸强度提高了 73%;当 PPO 用量增加至 PUR 质量的 40% 并加入增容剂时断裂伸长率由 77% 增加至 149%,初始分解温度升高了 13.2℃。

PUR/ZnO 纳米复合材料 华东理工大学^[52]采用原位聚合法制备了 PUR/ZnO 纳米复合材料。复合材料中的氨基羧基氢键化程度和硬段的有序化程度较纯 PUR 低; ZnO 以纳米尺寸较均匀地分散在 PUR 体系中,且纳米 ZnO 粒子与 PUR 基体有较强的界面作用;少量纳米 ZnO 粒子的加入对 PUR 有很好的增强增韧效果。

PUR/CNTs 复合材料 郑州轻工业学院^[53]以异佛尔酮-二异氰酸酯、聚乙二醇和甲基丙烯酸-β羟乙酯合成的丙烯酸酯类 PUR 预聚体为基体,添加改性 CNTs,制备 PUR/CNTs 复合材料。当 CNTs 质量分数为 0.4% 时,复合材料的断裂伸长率提高了 13%,冲击强度提高了 20%,体积电阻率下降了 5 个数量级,而对热性能基本没有影响。

PUR 弹性体复合材料 宁波职业技术学院^[54]采用超声波技术对 SiC 表面进行有机化处理,并将其分散到甲苯二异氰酸酯体系内,原位聚合制得了 PUR 弹性体复合材料。SiC 在 PUR 弹性体中具有良好的分散性。加入质量分数为 5%~10% 的 SiC 可使复合材料的力学性能、耐磨性、耐溶剂性

能最好。

PUR/有机刚性微球复合材料 太原理工大学^[55]采用预聚法制备出新型 PUR/有机刚性微球复合材料。与普通 PUR 相比,当有机刚性微球质量分数为 1%~3%、扩链系数为 0.90~0.95 时,PUR/有机刚性微球复合材料具有较好的力学性能,但耐化学药品性能有所下降。

难燃低密度高回弹 PUR 泡沫塑料 江苏钟山化工有限公司^[56]制备了难燃低密度高回弹泡沫塑料。其密度可低至 35 kg/m³,性能与一般密度高回弹 PUR 泡沫塑料相当;随着阻燃多元醇 TM-300 用量的增加,难燃低密度高回弹 PUR 泡沫的硬度和拉伸强度增加,撕裂强度和断裂伸长率下降;当 TM-300 用量为 50 份时,难燃低密度高回弹 PUR 泡沫塑料密度为 40 kg/m³,氧指数达 32%。

含导电短纤维的 PUR 泡沫塑料 中国兵器工业集团第五三研究所^[57]研究了一种含导电短纤维的 PUR 泡沫塑料的吸波性能。在一定范围内,纤维电导率增大可使 PUR 泡沫塑料对电磁波的损耗增加;纤维含量增大可增加其谐振子数目,有利于衰减电磁波;试样厚度增加可使 PUR 泡沫塑料吸波性能增强,在 Ka 波段尤为明显。

耐压 PUR 开孔硬质泡沫塑料 武汉材料保护研究所^[58]研制了一种具有较高耐压强度的 PUR 开孔硬质泡沫塑料。采用芳香胺类聚醚多元醇 A 和低粘度聚醚多元醇 B 相配合,当开孔剂的用量为 3%、泡沫稳定剂用量为 2%、水的用量为 4%、泡沫塑料厚度为 4~5 cm 时其降噪效果最好。

含有相变材料微胶囊的 PUR 泡沫塑料 天津工业大学等^[59]制备了含有相变材料正十八烷微胶囊的 PUR 泡沫塑料。微胶囊能很好地埋置于 PUR 基体中,泡沫塑料的储热量随微胶囊含量的增加而增大,含有 20% 微胶囊的 PUR 泡沫塑料的储热量为 24.7 J/g,该泡沫塑料可用作保温材料。

PUR/木质素网状泡沫塑料 北京化工大学^[60]制备了 PUR/木质素网状泡沫塑料。木质素的加入可以提高 PUR 泡沫塑料的开孔率,当木质素的质量分数为 2% 时,网状泡沫塑料的拉伸强度达 0.12 MPa;当木质素的质量分数为 5% 时,网状泡沫塑料的断裂伸长率达 374.3%;木质素质量分数为 5% 和 8% 的 PUR 泡沫塑料经过 30 d 的挂膜测试,最终挂膜量分别达 10 000 mg/L 和 12 100 mg/L,可以作为污水处理填料使用。

5 双马来酰亚胺(BMI)树脂及其塑料

改性 BMI 树脂 四川大学^[61]在乙烯基苯基化合物改性 BMI 树脂体系中添加烯丙基苯酚活性稀释剂,得到了粘度小于 1 000 mPa·s,加工适用期大于 8 h、在 150~155℃ 完成固化与后固化、适用于缠绕成型工艺的改性 BMI 体系。该树脂的 T_g 达到 261℃,拉伸强度和弯曲强度分别为 73、133 MPa。

BMI/石墨介电复合材料 西北工业大学^[62]采用原位聚合法制备 BMI/石墨介电复合材料。BMI/O, O-二烯丙基双酚 A/石墨介电材料的吸水率较小(低于 1.7%)。湿热老化

对材料的介电性能影响较大,其介电损耗最大增幅近26%。钛酸酯偶联剂NDZ-311可以显著改善石墨粒子在BMI中的分散效果,同时可提高材料的介电常数。

BMI/CNTs复合材料 西北工业大学^[63]采用原位聚合法制备BMI/CNTs复合材料。随着CNTs用量的增加,体系的反应活性呈降低趋势,而力学性能、耐湿热性能均有所提高;当CNTs质量分数为1.5%时,复合材料的冲击强度和弯曲强度分别提高了近63.1%和10%,其后随CNTs用量的增大均略有下降。

BMI/CF复合材料 西北工业大学^[64]采用CNTs改性BMI/CF复合材料。随着CNTs的加入,体系的力学性能得到了不同程度的提高,当CNTs的质量分数为1%时,体系的层间剪切强度和弯曲强度分别提高51.4%和10.1%。

耐高温BMI复合材料 武汉理工大学等^[65]采用模压成型法制备了耐高温BMI复合材料。该BMI复合材料 T_g 高达392℃,随着石墨用量的增加,复合材料的摩擦系数和比磨损率逐渐下降,其中含质量分数30%石墨填料的BMI复合材料在水润滑下的最低磨损率仅为 $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

BMI/聚醚酰亚胺(PEI)树脂体系 西北工业大学等^[66]利用共混溶液法制备了共聚BMI/PEI树脂体系。当加入12.5份PEI作为增韧剂时,BMI/PEI体系为“韧性网络-球状颗粒”结构,韧性达到最优,断裂韧性达到 805 J/m^2 ,为未改性时的5倍,冲击强度达到 13.2 kJ/m^2 ,比未改性时提高20%。

6 其它

苯并恶树脂体系 四川大学^[67]以4,4'-二氨基二苯甲烷、甲醛及双酚F为原料,苯酚为封端剂合成苯并恶树脂。该苯并恶树脂体系5%的热失重温度为410.4℃,800℃时的残炭率为63.60%, T_g 为238.5℃。常态下所制层压板的弯曲强度纵向为835.3 MPa,横向为552.3 MPa。表面电阻率、体积电阻率分别为 $8.7 \times 10^{14} \Omega$ 和 $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 。同时该层压板的耐锡焊性能在288℃锡浴中起泡时间大于60 s,阻燃性能达到UL 94 V-1级。

一种新型的耐热性树脂 四川东电绝缘材料有限公司^[68]采用苯并恶耐热树脂中间体、EP、促进剂合成一种耐热性树脂,以E-GF布为增强材料、苯并恶/EP树脂为粘结剂制备了发电机定子端部支架。其性能尤其是力学性能和热稳定性优异。

CF穿刺增强(丙烯腈/甲基丙烯酸)共聚物泡沫塑料 西北工业大学^[69]采用预浸树脂的CF束对(丙烯腈/甲基丙烯酸)共聚物泡沫塑料进行穿刺增强。90°穿刺后压缩强度比同密度未增强的泡沫塑料提高了182%,压缩弹性模量提高了620%,45°穿刺后剪切弹性模量提高了444%,已经达到同密度Nomex蜂窝芯的水平。

丁腈橡胶改性双环戊二烯型CE树脂 西北工业大学等^[70]采用CTBN对双环戊二烯型氰酸酯树脂(DCPDCE)进

行改性。CTBN对DCPDCE的固化反应具有催化作用;CTBN用量较小时就能够有效地改善DCPDCE的力学性能;CTBN改性DCPDCE服从孔洞剪切屈服机理;CTBN的加入对DCPDCE的吸湿性能有负面影响,但在用量小于8%时吸水率均在1%以下。

MWNTs改性CE/CF复合材料 西北工业大学^[71]采用MWNTs为改性剂,对EP/双酚A型CE体系进行增韧改性。以该改性体系制备MWNTs改性CE/CF复合材料。MWNTs的加入能明显地改善复合材料的耐热性和力学性能,当MWNTs的含量为1份和1.5份时,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提高约31%和23%。

聚酰亚胺(PI)/纳米SiC复合材料 陕西理工学院^[72]以均苯四甲酸二酐、二胺基二苯醚、N,N'-二甲基乙酰胺及纳米SiC为原料,经加热固化等工艺制备了热固性PI/纳米SiC复合材料。该复合材料的介电常数和吸水率均比纯PI明显降低,且复合材料中低分子纳米SiC均匀分散到PI内部,形成网络状杂化复合体系。

CE/EP/纳米SiC复合材料 西北工业大学^[73]采用纳米SiC和EP对双酚A型CE树脂进行改性。纳米SiC对CE/EP/纳米SiC复合体系具有明显的催化作用,并且能使复合材料的冲击强度提高123.62%,弯曲强度提高140.29%。

CE/EP/CF复合材料的性能研究 西安航天复合材料研究所等^[74]研究了CE/EP/CF复合材料的热稳定性、耐热性及动态热力学性能,CE/EP/CF复合材料具有优良的耐热性和热稳定性, T_g 为226.33℃,NOL环层间剪切强度为48.7 MPa。CF与CE/EP树脂间的界面粘接良好。

新型热固性PPO树脂 广州大学工程抗震研究中心等^[75]以综合性能优异的烯丙基化PPO为基础树脂,采用质量分数为10%的双(3-乙基-4-马来酰亚胺基苯)甲烷(BEDM)作为烯丙基化PPO的交联剂,无引发剂热聚合得到一种均一透明的、介电常数(ϵ)和介电损耗角正切($\tan \delta$)均低、 T_g 较高、吸水率低的新型热固性PPO树脂。BEDM改性烯丙基化PPO固化树脂的 T_g 为208.24℃, $\epsilon(1\text{MHz})$ 为2.87, $\tan \delta(1\text{MHz})$ 为0.011,吸水率为0.28%。

参考文献

- [1] 潘勤彦,等.绝缘材料,2007(2):28-30.
- [2] 刁岩,等.热固性树脂,2007(1):13-15.
- [3] 苏倩倩,等.中国塑料,2007,21(8):33-36.
- [4] 陈梦雪,等.化工新型材料,2007,35(12):20-21.
- [5] 杜楠,等.热固性树脂,2007(3):27-29.
- [6] 刘意,等.塑料科技,2007(3):42-46.
- [7] 夏敏,等.工程塑料应用,2007,35(3):12-15.
- [8] 杨莉蓉,等.工程塑料应用,2007,35(5):16-20.
- [9] 宋江选,等.材料工程,2007(7):25-28.
- [10] 胡兵,等.化工新型材料,2007,35(S1):60-62.
- [11] 杨明山,等.塑料工业,2007,35(2):5-9.
- [12] 陈立新,等.材料工程,2007(S1):42-44.
- [13] 谷和平,等.塑料工业,2007,35(12):20-22.

- [14] 杨明山,等.现代塑料加工应用,2007(5):12-15.
- [15] 沈源,等.热固性树脂,2007(1):16-18.
- [16] 穆中国,等.热固性树脂,2007(4):21-23.
- [17] 乔海霞,等.玻璃钢/复合材料,2007(1):42-45.
- [18] 王国建,等.玻璃钢/复合材料,2007(4):18-22.
- [19] 蒋学文,等.工程塑料应用,2007,35(8):13-16.
- [20] 杨光,等.宇航材料工艺,2007,37(3):25-27.
- [21] 曹素芝,等.化工新型材料,2007,35(6):51-52.
- [22] 郭明星,等.化工新型材料,2007,35(8):73-74.
- [23] 刘丽君,等.化工新型材料,2007,35(9):11-12.
- [24] 喻丽华,等.高分子材料科学与工程,2007(3):148-151.
- [25] 华杰,等.高分子材料科学与工程,2007(5):72-75.
- [26] 冯青平,等.玻璃钢/复合材料,2007(3):25-27.
- [27] 黄剑清,等.玻璃钢/复合材料,2007(6):26-28.
- [28] 张剑,等.塑料工业,2007,35(2):13-16.
- [29] 田建团,等.热固性树脂,2007(3):17-20.
- [30] 刘锋,等.热固性树脂,2007(6):4-8.
- [31] 李锦文,等.工程塑料应用,2007,35(8):21-24.
- [32] 孙中心,等.工程塑料应用,2007,35(11):23-26.
- [33] 王明军,等.绝缘材料,2007(1):17-19.
- [34] 张建华,等.绝缘材料,2007(1):11-13.
- [35] 杨群,等.热固性树脂,2007(1):9-12.
- [36] 钱建华,等.热固性树脂,2007(2):38-40.
- [37] 彭永利,等.热固性树脂,2007(3):4-6.
- [38] 王科军,等.玻璃钢/复合材料,2007(1):36-38.
- [39] 刘卫红,等.玻璃钢/复合材料,2007(1):39-41.
- [40] 齐双春,等.玻璃钢/复合材料,2007(4):30-33.
- [41] 雷文,等.玻璃钢/复合材料,2007(5):31-35.
- [42] 吕建,等.塑料工业,2007,35(4):27-29.
- [43] 李宗剑,等.化工新型材料,2007,35(6):63-65.
- [44] 韦春,等.高分子材料科学与工程,2007(3):152-155.
- [45] 杨雪,等.高分子材料科学与工程,2007(1):169-172.
- [46] 程爱民,等.高分子材料科学与工程,2007(2):187-189.
- [47] 曹悠,等.高分子材料科学与工程,2007(5):92-95.
- [48] 冯林林,等.高分子材料科学与工程,2007(3):47-50.
- [49] 李成文,等.高分子材料科学与工程,2007(5):76-79.
- [50] 吕志平,等.高分子材料科学与工程,2007(3):113-116.
- [51] 陈红祥,等.高分子材料科学与工程,2007(5):120-123.
- [52] 陈县萍,等.高分子材料科学与工程,2007(5):156-159.
- [53] 方少明,等.工程塑料应用,2007,35(9):13-16.
- [54] 张慧波,等.化工新型材料,2007,35(12):70-71.
- [55] 郑蒸蒸,等.聚氨酯工业,2007(5):22-25.
- [56] 崔迎春,等.聚氨酯工业,2007(6):29-31.
- [57] 丁文皓,等.工程塑料应用,2007,35(11):20-22.
- [58] 曾月莲,等.塑料工业,2007,35(5):47-49.
- [59] 由明,等.化工新型材料,2007,35(10):53-55.
- [60] 韦丽玲,等.聚氨酯工业,2007(2):17-20.
- [61] 张敏,等.热固性树脂,2007(1):1-4.
- [62] 张璇,等.中国塑料,2007,21(8):42-46.
- [63] 张麟,等.工程塑料应用,2007,35(2):4-8.
- [64] 唐玉生,等.塑料工业,2007,35(11):53-56.
- [65] 耿东兵,等.宇航材料工艺,2007,37(4):24-26.
- [66] 刘刚,等.塑料工业,2007,35(S1):168-170.
- [67] 苏世国,等.绝缘材料,2007(1):14-16.
- [68] 何伟韩,等.绝缘材料,2007(1):20-22.
- [69] 董善来,等.玻璃钢/复合材料,2007(5):28-30.
- [70] 贾丙雷,等.工程塑料应用,2007,35(3):8-11.
- [71] 卢婷利,等.工程塑料应用,2007,35(4):15-17.
- [72] 王铎.工程塑料应用,2007,35(5):25-28.
- [73] 王君龙,等.工程塑料应用,2007,35(6):16-19.
- [74] 惠雪梅,等.工程塑料应用,2007,35(11):52-55.
- [75] 柯刚,等.工程塑料应用,2007,35(12):18-21.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2007

Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Zhang Rui

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

Gao Qun

(Jinan Representative Department, Nanjing Military Representative Bureau, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Based on the public articles at home, the research and development of thermosetting resins and plastics in 2007 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 researchs 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

NEC 开发出超过不锈钢的热传导能力的生物塑料

近日, NEC 公司以植物为原材料, 在世界上率先开发出具有超过不锈钢的热传导能力的生物塑料。

此次开发的新材料具有以下特征: (1) 在以玉米等为原料的聚乳酸树脂中, 通过添加、混合特定长度的碳纤维和粘合剂, 使树脂中的碳纤维形成网状化, 从而实现高度的热传导性(添加 10% 的碳纤维可达到不锈钢的水平, 添加约 30%

可达到不锈钢热导率的 2 倍)。(2) 除碳纤维以外的原材料, 大部分都是由植物中得来(90% 以上), 实现了出色的环保价值。(3) 其强度和加工性可以满足电子产品外壳的要求。

利用此生物塑料制成的电子产品的外壳克服了以往解决局部高温和外壳整体散热难以两立的难点。这为以后向小型化、薄型化发展的电子产品散热问题提供了更广阔的解决空间。
(中聚网)