

2006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2006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。2006年我国热固性工程塑料的研究重点仍然是对大品种树脂的改性和新型结构热固性树脂的合成,在高耐热性材料、高耐磨性材料、高绝缘性材料等方面取得了较多的研究成果。

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2006年国内公开发表的文献看,我国科研人员在热固性树脂及塑料方面的主要研究方向依然集中于对大品种树脂特别是环氧树脂(EP)和酚醛树脂(PF)的改性及其专用化与功能化。用于EP改性的有机材料种类比往年增多,除传统的有机硅系列材料外,还有聚氨酯(PUR)、树形分子、聚醚砜(PESU)、有机纤维等;所用的无机材料依然是纳米 SiO_2 、蒙脱土(MMT)、碳纳米管(CNTs)、纳米 Al_2O_3 、炭黑(CB)、分子筛等。PF的开发主要以提高材料的耐热性、阻燃性、耐磨性、耐蚀性、电绝缘性能等为主。用于改性的材料主要是晶须材料、无机纤维、CNTs、有机硼等。对不饱和聚酯(UP)的改性主要以改进材料的冲击强度、提高断裂伸长率为主。对PUR材料的研究仍然以PUR及其弹性体、泡沫塑料的功能化、专用化为重点。同时,科研人员对新型热固性树脂和小品种传统材料的开发也给予了充分的重视,取得了较多的研究成果。2006年的研究论文比往年明显增多。笔者现按树脂类别来综述2006年我国热固性工程塑料的进展。

1 环氧树脂及其塑料

多官能度EP共混体系 武汉理工大学^[1]研究了多官能度EP(AFG-90)对普通EP耐热性能的影响,发现AFG-90与普通EP具有很好的相容性,其固化物的玻璃化转变温度(T_g)随AFG-90用量的增加而提高,而固化物的初始模量基本保持不变。

EP/PESU体系 北京航空航天大学^[2]研究了PESU对EP液氮温度下断裂伸长率、冲击韧性及其它力学性能的影响。当PESU的质量分数大于23%时,PESU在EP中形成连续或半连续相结构,能有效阻止裂纹扩展,使树脂的应力强度因子在室温和液氮温度下分别增加247%和77%;在室温下PESU不能使EP冲击性能提高,但液氮温度下可使冲击韧性增加59%;液氮温度下EP的弯曲、压缩和拉伸性能均随PESU含量的增加而降低。

线型双酚A酚醛固化BE体系 西北工业大学^[3]以双酚A酚醛(BPAN)作溴化环氧(BE)的固化剂,以2-甲基咪唑为促进剂制得BE/BPAN体系,固化温度约为125℃。在相同的固化工艺条件下,固化物的 T_g 比BE/双胺固化物提高近12℃;用BE/BPAN制备的复合覆铜板室温水中浸

泡24 h后,其吸水率仅为0.07%。

EP/桐酐与甲基四氢苯酐体系 中国林业科学研究院^[4]研究了不同配比的EP(618)/桐酸甲酯酐(MeMA)/甲基四氢苯酐(MeTHPA)固化物的固化行为。当混合酐酐固化剂中MeTHPA与MeMA的配比为9:1时,所得固化产物的综合性能最佳,且2000 h人工加速老化后其力学性能不降低。

EP/多壁碳纳米管(MWNT)复合材料 同济大学^[5]研究了三乙烯四胺(TETA)修饰的MWNT对EP/MWNT复合材料力学性能的影响。氨基化短MWNT表面的TETA含量较高,修饰效果较好,在EP中分散性较好。添加1%左右的氨基化短MWNT时,复合材料的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度较纯EP分别提高了163%、345%、80%和31%;氨基化长MWNT比短MWNT复合材料的冲击强度和断裂伸长率分别高18.4%和10.2%,拉伸强度和弯曲强度则分别降低4.2%和5.3%。

EP/CB复合材料 西北工业大学等^[6]利用填充混合法制备了EP/CB复合材料。研究表明,CB的加入使体系固化时的最高放热温度从179℃降到169℃,凝胶化时间变短,CB用量为2%时,材料的综合力学性能最佳;随着CB用量的增加,复合材料的 T_g 提高。

EP/ SiO_2 杂化材料 西北工业大学等^[7]以EP、正硅酸乙酯(TEOS)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为原料,采用溶胶-凝胶法制备了EP/ SiO_2 杂化材料。发现当TEOS含量为3%、KH-550含量为2%、反应温度为60℃时,杂化材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度和弯曲强度分别提高了30.1%、53.9%、34.4%和12.5%;所生成的 SiO_2 粒子的平均尺寸为20 nm左右;杂化材料的 T_g 比纯EP提高20℃以上。

高压绝缘EP/纳米 SiO_2 复合材料 河南大学等^[8]选用 CCl_4 作分散介质,将DNS-2型可分散性纳米 SiO_2 充分分散在EP中,制得具有高力学性能的高压绝缘复合材料。研究表明,纳米 SiO_2 粒子在EP中分散良好,在不影响绝缘复合材料电性能的前提下,使其冲击性能、拉伸性能、弯曲性能得

到明显改善。

EP/CNTs 复合材料 西北工业大学^[9]采用熔融混合法合成了不同 CNTs 含量的 EP/CNTs 复合材料。当 CNTs 质量分数为 0.05% 时,材料的弯曲强度提高 100%,弯曲弹性模量提高 41%,冲击强度提高 4 倍,CNTs 在 EP 基体中呈单根分散,CNTs 使 EP 的体积电阻率下降、导电性增加。

EP/OMMT 复合材料 华南理工大学材料学院^[10]用椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB)制备负载羧基的有机蒙脱土(OM-MT),并将其加入甲基四氢苯酐固化 EP 体系中制得 EP/OMMT 纳米复合材料。研究发现,这种 OMMT 极易分散在 EP 中,材料热稳定性和 OMMT 在树脂中的分散状态有关。

EP/纳米介孔分子筛复合材料 沈阳化工学院^[11]通过溶液共混法制备出 EP/纳米介孔分子筛 MCM-41 复合材料。MCM-41 直接用作填料时,能与 EP 形成新型网络复合结构,当 MCM-41 粒子的用量为 1.5~2.5 份时,它能均匀地分散在 EP 基体中,可有效提高 EP/MCM-41 复合材料的拉伸性能。

EP/796 芳纶布复合材料 北京航空材料研究院^[12]制备了 EP(3233)/796 芳纶布复合材料。材料的常规性能和耐热性较好,采用模压法和热压法成型的层压板性能相当,夹层板的滚筒剥离强度高,树脂基体具有韧性,该预浸料已用于直升机次承力结构件。

EP/PUR 梯度功能材料 江汉大学^[13]采用微波固化技术制备了 EP/PUR 梯度功能材料(FGM)。该 FGM 的厚度为 11.2 mm,PUR 层和 EP 层分别为 2 mm,过渡部分每层约为 1 mm。其弹性模量沿梯度方向为 0.069~3.200 GPa, T_g 为 -54~160℃,拉伸强度沿梯度方向也呈现渐变,为 4.65~64.80 MPa。

EP/SCF/绢云母复合材料 华侨大学^[14]采用 EP 与短碳纤维(SCF)和经 2% 硬脂酸改性的绢云母,制备出 EP/SCF/绢云母复合材料。当 EP、SCF、绢云母的质量比为 67:25:10 时,复合材料的体积电阻率为 $2.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度比 EP 分别提高了 78.5%、57.5% 和 43.6%。

EP/CFP 复合材料 华侨大学^[15]利用两种不同的磨碎 CF 粉体(CFP)填充 EP,并通过熔融共混制备了 EP/CFP 复合材料。当此种 CFP 的质量分数为 25% 时,EP/CFP 复合材料的体积电阻率为 $1.34 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度和弯曲强度较 EP 分别提高了 124%、186%、98.7% 和 66.7%,同时复合材料的热稳定性也略有提高。

EP/聚对苯撑苯并二恶唑(PBO)纤维复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[16]研究了 EP/PBO 纤维复合材料的性能,发现用浓度 70% 的甲基磺酸溶液对 PBO 纤维表面进行处理,可改善 PBO 纤维与 EP 基体的粘结强度;对 PBO 纤维处理 2 h 后,以胺类固化剂固化制备的 EP/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高 41%;以酸酐固化剂固化制备的 EP/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比

处理前提高 48%。

含硅聚氨酯预聚物接枝 DOPO 改性 EP 北京化工大学^[17]以端羟基硅油和甲苯二异氰酸酯合成的端异氰酸根聚氨酯预聚物(PUP)对 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)改性的 EP 进行接枝改性,制备出兼具韧性和阻燃性的新型 EP。当 DOPO、PUP 的物质的量分数分别为 15%、10% 时,产物的阻燃性能和韧性最好,氧指数达到 29.4%,冲击强度达到 15.9 kJ/m²。

反渗透膜壳用中温 EP 西北工业大学^[18]使用一种新型中温固化剂和高效活性增韧剂,制备了一种适合膜壳湿法缠绕用的中温固化 EP。该树脂室温下粘度较低(约 0.75~0.95 Pa·s),适用期大于 6 h,力学性能优良,在 70℃ 以上可凝胶固化;制得的膜壳爆破时纤维强度转化率高达 82.8%,耐疲劳达 15 万次。室温下在水中浸泡 360 d 后其吸水率低于 0.95%。

聚酰胺-胺树形分子改性 EP 北京理工大学等^[19]采用超声波分散、浇铸等手段,制备了聚酰胺-胺树形分子改性 EP 浇铸体。聚酰胺-胺树形分子能同时提高 EP 的各项力学性能,拉伸强度和冲击强度分别提高了 18% 和 96%,聚酰胺-胺树形分子改性 EP 优于液体丁腈橡胶改性 EP,改性材料的冲击断口为塑性断裂。

真空辅助成型用中温 EP 北京航空制造工程研究所^[20]用真空辅助成型技术制备了 G0827/BA9912 复合材料,体系具有良好的力学性能、耐热性能和工艺性能,适合在航空航天领域应用。

RFI 工艺用 EP 国防科学技术大学^[21]通过不同牌号 EP 混配来制备树脂膜并考察其流延性和成膜性。在 E-44 与 CYD-011(质量比为 1:1)的混配树脂中加入 704 固化剂制成浇铸体,其弯曲强度可达 108 MPa,拉伸强度达 74 MPa,力学性能优良,成膜性好,符合树脂膜熔渗工艺用树脂基体的要求。

RTM 工艺用双酚 F 型 EP 国防科技大学^[22]选用二乙烯三胺和二乙氨基丙胺作固化剂,研究了树脂传递模塑(RTM)工艺用低粘度双酚 F 型 EP 常温固化体系的工艺特性及力学性能。用二乙烯三胺固化双酚 F 型 EP 时,固化物的力学性能优异,但适用期较短;用二乙氨基丙胺部分替代二乙烯三胺,可得到适用期为 36 min 的树脂体系,树脂固化物的拉伸强度为 66.8 MPa,弯曲强度为 102.0 MPa。

户外用 EP 浇注料 常熟佳发化学有限责任公司^[23]采用自行研制的脂环族缩水甘油醚型 EP、改性甲基六氢苯酐及经特殊处理的活性填料为主要原料,经真空脱泡、研磨分散制得户外用 EP 浇注料。该材料具有优异的耐紫外线辐照、耐湿热老化、耐化学腐蚀及良好的力学、电绝缘性能。

EP/铝掺杂氧化锌晶须 西南石油大学等^[24]研究了 EP/铝掺杂氧化锌晶须的抗静电性能。采用新的铝掺杂方法可降低氧化锌晶须的本体电阻率,含 20% 掺量的氧化铝使氧化锌晶须的表面电阻率从 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ 降低到

$1.6 \times 10^6 \Omega$, 体积电阻率从 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $7.1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$; 铝掺杂氧化锌晶须的添加量为 8% 时, EP/铝掺杂氧化锌晶须涂层的表面电阻率降低到 $7.2 \times 10^{10} \Omega$ 。

磷/硅协同阻燃 EP 华南理工大学^[25]通过原位溶胶-凝胶法制备了磷/硅协同阻燃 EP。当复配体系中的磷、硅元素达到一定配比时, EP 的极限氧指数从 19.8% 提高到 26.5%, 达到 UL94 V-0 级, 表明硅和磷两种元素在 EP 中具有良好的协同阻燃效应。

2 酚醛树脂及其塑料

导电 PF 北京化工大学^[26]为提高 PF 的导电和耐腐蚀性, 分别用石墨和氯化稀土作为改性剂, 通过在酚醛聚合过程中以及在聚合后掺混的方式对 PF 进行改性。改性 PF 应用于燃料电池双极板后, 大大提高了双极板的体积电导率, 同时提高了双极板的力学强度和耐腐蚀性。

新型高邻位 PF 四川大学^[27]利用高邻位 PF 与邻苯二甲腈偶氮盐之间的偶合反应制备了带有邻苯二甲腈基团的新型高邻位 PF。发现其最高取代度为 89%, 随着取代度的增加, 树脂的分子量呈现出递减趋势; 固化过程中偶氮键在 160~230℃ 附近分解, 腈基的加成固化出现在 260~340℃; 与传统的 PF 相比, 新材料具有更好的热稳定性和更高的残碳率。

PBT 增韧 PF 哈尔滨工业大学^[28]用聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)对 PF 进行增韧改性, 找到最佳合成工艺。PBT 使 PF 的韧性得到大幅提高, 且不影响其热稳定性。

炔丙基化合物改性 PF(PN) 中国科学院化学研究所^[29]研究了 PN 作为复合材料基体的工艺性和耐热性, 以及 PN/石英布层合板的力学性能和耐热性。结果表明, PN 适用于 RTM、模压等多种成型过程, PN 浇铸体的 T_g 在 330~380℃, PN/石英布层合板的力学性能比普通 PF 层合板有明显提高, 材料的力学性能随炔丙基化合物含量增大而趋于降低, PN/石英布层合板的耐热性(T_g 超过 360℃) 远高于普通 PF 层合板(T_g 低于 280℃)。

炔丙基醚化 PF/PAA 共混物 王明存等^[30]研究了炔丙基醚化 PF 与聚芳基乙炔树脂(PAA)的反应性共混物的相容性, 并对共混物的固化过程和固化物的耐热性进行了表征。试验表明共混树脂及其固化物是完全相容的均相体系, 共混物的固化工艺性优良, 适合多种成型工艺, 可显著改善 PAA 的固化工艺缺陷, 共混物固化物具有很高的耐热性, 可作为新型隔热复合材料和高温结构材料的基体。

松香改性 PF 抚顺市化工研究设计院^[31]采用二步法合成工艺, 以壬基酚和松香及甲醛为主要原料, 合成了松香改性 PF。最佳合成工艺为: 反应温度 65℃, 反应时间 6 h, 酚与醛物质的量之比为 1:2.4, 然后在氧化锌和乙酸钙复合催化下, 用聚合松香和松香混合物改性, 聚合松香加入量为 10%, 反应温度 260~270℃。

有机硼改性 PF 河南省精细化工重点实验室^[32]以硼

酸、苯酚、甲醛为原料, 碳酸钠作催化剂合成具有耐高温性能的硼 PF。此树脂的耐热性优于普通 PF, 所得产物在 900℃ 的残碳率为 76.38%。最佳反应条件为: 苯酚、甲醛、硼酸物质的量之比为 1:2:0.3, 缩合反应温度 70~75℃, 硼酯化反应温度 100~104℃。

高强度增韧 PF 哈尔滨绝缘材料厂^[33]通过对纤维种类、含量及弹性体比例的选择, 研制出高强度增韧 PF 模塑料, 该塑料的冲击强度超过 12 kJ/m², 弯曲强度为 95 MPa。由该模塑料制成的轴承件除能满足机械强度要求外, 还具有自润滑性, 可以进行车削加工。

高绝缘性快速成型 PF 嘉兴学院等^[34]采用高邻位 PF、普通 PF 及引入少量超细无机晶须填料的 PF 相复合为基体, 通过配方优选和塑炼工艺优化制得了高绝缘性快速成型 PF 注塑料。该注塑料可快速成型, 其注塑制品具有优异的绝缘性能及热性能。

中空 PF 微球 北京化工大学^[35]提出了一种在石蜡油浴中搅拌状态下制备中空 PF 微球的新方法, 研究了甲醛与苯酚单体配比、制备温度对固化速率与发泡速率的影响。甲醛与苯酚配比为 1.6:1 合成的甲阶 PF, 160℃ 时能实现固化速率与发泡速率的匹配。

PF/SF/GF 复合材料 桂林工学院^[36]采用经蒸汽爆破处理的剑麻纤维(SF), 通过模压成型制备 PF/SF/GF 共混复合材料。当 SF 用量为 10%~15%、SF 与 GF 质量比为 1:1 时, SF/PF/GF 复合材料的各项力学性能都有所提高, 耐磨损性能显著提高。

PF/坡缕石复合材料 贵州大学^[37]以原位法制备了桐油 PF/坡缕石复合材料。研究表明, 桐油 PF/坡缕石复合材料的耐热性均显著优于普通 PF, 其初始热分解温度为 410℃, 当热分解温度大于等于 800℃ 时, 残碳率大于等于 46%; 用超声波分散和硅烷偶联剂处理的纳米坡缕石粉体在复合材料中分散均匀。

PF/CNTs 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所等^[38]利用 CNTs 对 PF 改性, 发现 CNTs 能够明显提高 PF 的力学性能, 当 CNTs 的质量分数为 0.5% 时, 复合材料的弯曲强度达到最大值 891.8 MPa, 与未加入 CNTs 时相比提高了 168.4 MPa, 而弯曲弹性模量降低了 9.5 GPa; 当 CNTs 的质量分数为 1.5% 时, 复合材料的压缩强度、层间剪切强度、冲击强度均达到最大值, 与未加入 CNTs 时相比, 分别提高了 10.4%、79.2%、71.9%。

PF/CBFTC 复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[39]制备了连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)增强 S-157 PF 复合材料。研究表明, 树脂质量分数在 30% 时, PF/CBFTC 复合材料的力学性能和烧蚀性能最佳, PF/CBFTC 复合材料比 PF/玻纤平纹布复合材料具有更好的力学性能和烧蚀性能。

PF 复合摩擦材料 青岛大学^[40]以开环聚合 PF 为基体, 以 CF、碳纤维为增强材料制备了新型复合摩擦材料。该

摩阻材料具有适宜的摩擦系数、极低的磨损率和优异的抗热衰退性能;树脂含量能明显影响材料的摩阻性能,当树脂质量分数为18%~19%时,磨损率达到最小,摩擦系数也较大而稳定。采用200℃模压成型可以获得固化良好的制品,各项性能指标达到准高速列车用摩阻材料技术要求。

PF/镁盐晶须泡沫复合材料 湖南省塑料研究所^[41]采用原位复合法制备了PF/镁盐晶须泡沫复合材料。将少量镁盐晶须与PF泡沫材料复合,其压缩强度、弯曲强度均有明显的提高,经偶联剂处理过的镁盐晶须,增强效果更好;当镁盐晶须质量分数为3%时,其粉化程度和回弹性改善达到最优值,且泡沫复合材料在高温区域的热稳定性、阻燃性提高。

建筑用PF泡沫塑料 青岛科技大学^[42]在确定树脂粘度和固体含量的前提下,考察了发泡温度、发泡剂、固化剂等对PF泡沫塑料性能的影响。发现升高温度有利于发泡,但温度过高,泡沫塑料会发生穿孔现象;固化剂用量增大,泡沫塑料起泡时间和指干时间缩短,当其用量在16~18份时,泡沫塑料表现质量较好;发泡剂用量增大,泡沫塑料的表现密度和压缩强度显著降低,当发泡剂用量大于12份后,泡沫塑料的密度变化不大。

3 不饱和聚酯树脂及其塑料

液晶p-PAEB改性UP 河北大学^[43]用合成的双4-烯丙基乙氧基苯甲酸对苯二酚酯液晶化合物(p-PAEB),与甲基四氢苯酞型UP进行共聚合反应。含有不饱和双键的液晶化合物可参与UP共聚合形成交联网络,使改性UP的 T_g 提高9℃,冲击强度由0.139 kJ/m²提高到0.305 kJ/m²。p-PAEB用量超过8%会产生明显的相分离而使性能降低。

UP/Al₂O₃复合微粒 常熟理工学院^[44]采用悬浮聚合法,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,制备了UP/Al₂O₃复合微粒。该UP/Al₂O₃复合微粒悬浮聚合的最佳配方为UP 100份、Al₂O₃ 55份、羟基磷酸钙0.5份、聚乙烯醇8份、NaCl 1.6份、BPO 1.0份、十二烷基苯磺酸钠0.3份、油水比1:4;制备工艺为反应温度85℃,搅拌速度600 r/min。所制备的复合微粒磨料圆整光滑,目标微粒的含量达到59.14%。

ATPU和OMMT复合增强UP 华南理工大学^[45]用插层聚合法制备了UP/丙烯酸酯封端聚氨酯(ATPU)/OMMT复合材料。随着ATPU用量的增加,复合材料的冲击强度迅速提高,但复合材料的拉伸强度、弯曲强度、巴氏硬度和热变形温度降低,当OMMT质量分数小于3%时,材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度随OMMT用量的增大而提高,质量分数大于3%时,复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度都下降。当OMMT和ATPU的质量分数分别为3%和15%时,拉伸强度约提高50%,冲击强度和弯曲强度分别约提高8.6%和10.3%,热变形温度提高了12.5℃,收缩率降低78%。

UP旋转模塑料 郑州大学^[46]应用正交实验方法研究了引发剂、促进剂及SiO₂粉末用量对旋转模塑制品壁厚和壁厚均匀程度的影响,测定了不同配比体系的粘度变化曲线,

找出了树脂体系粘度变化对制品质量的影响规律。发现树脂体系的初始粘度对制品最终壁厚影响较大,体系的凝胶速率对制品壁厚均匀性影响较大;当UP/环酸钴/过氧化甲乙酮/SiO₂配比为50:0.4:0.5:0.5时制品壁厚均匀程度最高。

UP/纳米TiO₂复合材料 西安近代化学研究所^[47]研究了纳米TiO₂在UP基体中的分散性。发现采用单一的分散工艺,纳米TiO₂在UP体系中均有大量团聚体出现,而通过复合分散工艺,则可以使纳米TiO₂在基体中达到均匀的纳米级分散。

高伸长率的改性UP 上海新天和树脂有限公司^[48]研制出一种新型二异氰酸酯改性UP,该树脂可以室温固化,固化后材料的拉伸强度和断裂伸长率分别可达20 MPa和106%。该树脂可用于制作高柔韧性制品,亦可加入到其它UP中,提高其冲击性能和断裂伸长率。

碱式硫酸镁晶须填充UP 南京林业大学^[49]利用钛酸酯类偶联剂NDZ101、NDZ401和硅烷类偶联剂KH-550、KH-570对碱式硫酸镁晶须进行处理,研究了两种偶联剂及其加入比例对晶须填充UP浇铸体力学性能的影响。采用偶联剂处理晶须可改善其填充UP浇注体的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲弹性模量和冲击强度。采用2% KH-570进行处理时,拉伸强度改善效果最好,可提高47.54%;采用3% NDZ101进行处理,材料的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量均获得最大幅度的提高,分别为65.99%和69.33%;而采用4% KH-550处理时,冲击强度提高了29.21%;加入4% KH-570和5% KH-550时可获得弯曲强度最大,分别为54.43 MPa和53.19 MPa,较未处理的浇铸体弯曲强度分别提高了25.10%和22.25%。

UP球形微粒 南京工业大学^[50]以UP为原料,采用悬浮成型方法制备了粒径为120~250 μm的UP球形微粒。将搅拌速度控制在500~1000 r/min,以4口圆柱形烧瓶为反应器,采用双层平桨且桨叶间距为4.5 cm时,所制UP微粒的粒径最小且粒径分布最窄。

4 聚氨酯树脂及其塑料

PUR/纳米CaCO₃复合材料 西华大学^[51]以聚四氢呋醚二醇(PTMG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)为原料,采用预聚法合成PUR弹性体,并选用纳米CaCO₃对PUR弹性体进一步增强。纳米CaCO₃可提高PUR弹性体的力学性能,在纳米CaCO₃含量为4%时综合力学性能最好。

PUR弹性体/纳米Mg(OH)₂复合材料 河南科技大学等^[52]将预分散的纳米Mg(OH)₂加入PUR弹性体体系进行原位聚合,制得PUR弹性体/纳米Mg(OH)₂复合材料。所得复合材料有较好的力学性能,在聚醚脱水阶段加入纳米Mg(OH)₂比扩链阶段加入得到的复合材料力学性能好,纳米Mg(OH)₂在PUR中基本达到纳米级分散。

PUR弹性灌封料 武汉大学^[53]通过合成PUR弹性灌

封料研究了异氰酸酯种类、多元醇、NCO/OH 物质的量之比及阻燃剂的种类对灌封料性能的影响。以蓖麻油为 A 组分多元醇,多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)、液化二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)混合异氰酸酯为 B 组分,选用异丙基化磷酸三苯酯(IPPP)为阻燃剂,两组分 NCO/OH 物质的量之比为 0.9~1.2 混合时,得到的灌封料固化后硬度适中,性能良好。

PUR/EP 互穿网络聚合物 中国人民解放军防化研究院等^[54]采用同步法合成了硬质 PUR(RPUR)/EP 互穿网络聚合物(RPUR/EP IPN)泡沫塑料。与纯 RPUR 泡沫塑料相比,RPUR/EP IPN 泡沫塑料的压缩强度和弯曲强度明显提高,且随 EP 含量的增加,RPUR/EP IPN 泡沫塑料的压缩强度和弯曲强度随之增大,当 E-39D 质量分数增加到 24.2% 时,RPUR/EP IPN 泡沫塑料的压缩强度和弯曲强度出现最大值,且力学强度随材料密度或 EP 中环氧值的增大而增加。

“纳米内交联”耐高速 PUR 北京尚科诚纳米科技有限公司等^[55]针对分散相尺寸和两相界面粘结这两个影响纳米复合材料性能的关键因素,运用“纳米内交联”技术合成了 PUR 纳米复合材料,并生产出耐高速 PUR 胶轮。与普通 OMMT 填充 PUR 材料对比,该材料的综合性能优异,阻尼性大幅度降低,减少了 PUR 胶轮高速转动时的内生热。

三软段 PUR 弹性体 中国工程物理研究院化工材料研究所^[56]采用半预聚体方法制备了系列由聚酯、聚醚二元醇及端羟基聚丁二烯为软段、液化 MDI 为硬段的三软段 PUR 弹性体。研究表明,选择适当的软段组分和制备条件,通过半预聚体方式制备三软段 PUR 弹性体是可行的,所有 PUR 弹性体中 MDI 与软段羟基和交联剂羟基的反应较彻底,三软段可明显拓宽 PUR 弹性体的玻璃化区域(至 150℃)和有效阻尼温度范围(-30~30℃)。

NDI 型 PUR 弹性体 中国兵器工业集团第五三研究所^[57]以 1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和 TDI 分别与聚己二酸乙二醇丙二醇酯二醇(PEPA)合成了 PUR 弹性体,发现 NDI 型 PUR 弹性体比 TDI 型 PUR 弹性体具有更好的耐热性能。

RPUR/硅钙镁(SCM)晶须泡沫塑料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[58]研究了 SCM 晶须在 RPUR 泡沫塑料基体中的分散状况及 SCM 晶须用量对 RPUR 泡沫塑料/SCM 晶须复合材料力学性能、表皮结构和尺寸稳定性的影响。SCM 晶须在 RPUR 泡沫塑料基体中具有较好的分散性,随着 SCM 晶须用量的增加,复合材料的压缩性能逐渐提高,直至晶须用量超过 60 g/100 g 聚醚后,复合材料的压缩性能开始下降;复合材料的冲击强度随着 SCM 晶须用量的增加明显下降;复合材料的表皮随晶须用量的增加越来越致密,在一定用量范围内,SCM 晶须可改善复合材料的尺寸稳定性。

RPUR 泡沫塑料 中国科技大学等^[59]研究了 RPUR 泡沫塑料约束条件下压缩性能,给出了多种不同表观密度

RPUR 泡沫塑料约束条件下的抗压应力-应变关系,分析了 RPUR 泡沫塑料压缩性能随表观密度的变化规律。

纤维填充 RPUR 泡沫塑料 中国兵器工业集团第五三研究所^[60]研究了不同纤维填充 RPUR 泡沫塑料的吸波性能。填充 CF 的 RPUR 泡沫塑料的吸波频带较窄,而将 CF 与纤维 I 和纤维 II 混杂填充均可展宽频带,吸波性能随塑料样板厚度的增加而增强,且随纤维 II 含量的增加,吸收峰向低频移动,峰值增大。

RPUR 泡沫塑料的老化 中国工程物理研究院化工材料研究所^[61]对 RPUR 泡沫塑料进行了 105℃ 条件下的高温老化试验。从时温等效原理出发,通过对 RPUR 泡沫塑料压缩蠕变曲线的平移推算出了其 WLF 方程,利用此方程推导出 RPUR 泡沫塑料高温老化的低温等效贮存时间。该种 RPUR 泡沫塑料在 20、25、30℃ 条件下的存贮寿命应至少分别在 50.3、45.3、40.5 年以上。

5 双马来酰亚胺树脂及其塑料

BMI 微球 桂林电子工业学院^[62]考察了双马来酰亚胺树脂(BMI)/二烯丙基双酚 A(DBA)质量比对 BMI/DBA/聚醚酰亚胺(PEI)共混体系固化物相结构及 BMI 微球的影响。BMI/DBA 质量比对 BMI 微球的粒径及其分布有明显影响,当 BMI/DBA 质量比为 1.33 4 时制得的 BMI 微球粒径及其分布最小。

无溶剂 BMI 武汉理工大学^[63]采用二元胺、EP 和改性剂 A 对 BMI 进行增韧改性,制备出无溶剂型 BMI。该改性 BMI 的粘度和适用期能够满足湿法缠绕成型工艺要求,且高温下具有很好的反应性,浇铸体具有较好的力学性能和耐热性。

PEI 改性 BMI 中北大学^[64]研究了刚性聚醚酰亚胺(PEI)改性 BMI 体系的粘度特性和凝胶特性,以及 BMI/PEI/GF 复合材料的力学性能。PEI 的加入使树脂体系的凝胶时间延长,导致树脂溶液在低粘度下的温度范围缩小和粘度增大。在 PEI 质量分数为 5% 左右时,复合材料的综合力学性能较佳,弯曲强度提高了 28.0%,冲击强度提高了 26.1%。

空心玻璃微珠填充 BMI 武汉理工大学^[65]采用空心玻璃微珠填充改性 BMI。随着玻璃微珠含量的增加,马丁耐热温度提高,线膨胀系数呈降低趋势,小粒径(10 μm)和经过表面处理的玻璃微珠对耐热温度提高的效果更加显著。

改性 BMI/CF 复合材料 北京航空材料研究院^[66]对一种航空用改性 BMI/CF(5428/T700)复合材料体系制造大厚度构件的工艺适宜性进行了研究。发现改性 BMI 固化反应放热缓慢而均匀,有利于制造大厚度构件,BMI/CF 复合材料厚板在固化过程中其厚度方向上的温度分布均匀,没有出现明显的温度突增现象,通过热压罐技术制造出了质量良好的厚板试件。

6 其它

含苯炔及硅亚甲基结构的新型聚合物 北京航空航天

大学^[67]合成了一种主链带有萘炔基和苯基硅亚甲基的新型聚合物。该聚合物熔点低,可溶解于常见的有机溶剂,具有良好的加工性能。225℃固化时生成稠环交联网络,具有良好的耐热性能,在空气中失重 5% 的温度可达 450℃。

改性乙烯基酯树脂 上海昭和高分子有限公司^[68]开发了一种利用可见光光源进行固化的改性乙烯基酯树脂。可见光固化与常见的过氧化物固化相比,性能相当甚至更佳,且可见光固化速度极快,苯乙烯挥发极少,作业简单,无须加促进剂和固化剂。

纳米 SiO₂ 增韧增强 CE 西北工业大学^[69]通过原位聚合法制得异氰酸酯树脂(CE)/纳米 SiO₂ 复合材料。当纳米 SiO₂ 含量为 1 份时,高速均质剪切所得复合材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯 CE 提高 35.0% 和 12.1%;当质量损失为 5% 时复合材料的热分解温度较纯 CE 提高 23.8℃;经偶联剂表面处理后则降低了复合材料的弯曲强度和热分解温度。

UV 固化脂肪族聚氨酯丙烯酸酯 苏州明大高分子科技材料有限公司^[70]以 HDI、三官能团聚酯(PE)、丙烯酸羟乙酯等合成了可以紫外光(UV)固化的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物。应用表明该聚合物具有韧性及附着力优、硬度好、耐候性好、耐磨等优点。

PEI 改性 CE 北京航空材料研究院^[71]对 PEI 增韧改性 CE 体系的断面形态、冲击韧性及介电性能进行分析。结果表明,PEI 在改善 CE 体系韧性的同时,也提高了体系的介电性能。改性 CE 的介电性能与树脂体系的催化剂含量、固化温度和增韧剂含量有较大关系。

烧蚀材料用 PF 型 CE 中科院成都有机化学研究所^[72]制备了具有较低分子量、基本不含游离酚的线性 PF,并在此基础上合成了 PF 型 CE。所制备的 PF 型 CE 杂质含量低、烧蚀残碳率高,适合用于高性能烧蚀材料的树脂基体。

CF 增强 EP 改性 CE 西安航天复合材料研究所^[73]采用溶液预浸渍法分别制备了两种 CF 增强 EP 改性 CE 复合材料。CE/EP 基体具有比 EP 更小的吸湿能力,湿热环境对 CE/EP/CF 复合材料的纵向拉伸强度影响不大,但对其层间剪切强度的影响较为显著。

纤维增强乙烯基酯树脂基复合材料 中国兵器工业集团第五三研究所^[74]以连续玄武岩纤维为增强剂,乙烯基酯树脂为基体,制备了新型纤维增强复合材料,确定了该复合材料中的纤维织物形式、织物面密度、纤维直径和纤维含量等结构参数,并对该复合材料的抗弹机理进行了讨论。

高热可靠性苯并恶 四川大学^[75]将单环苯并恶、双环苯并恶和含醚基的单环苯并恶 3 种树脂混合,获得 80℃下粘度为 171 mPa·s 的新型树脂。经 150℃固化后,其 T_g 为 146℃,线膨胀系数为 $4.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,耐潮性优于常规 EP 灌封料,可用于电子封装。

马来酰亚胺改性聚芳基乙炔 中国科学院化学研究所^[76]将 4-炔丙氧基苯基马来酰亚胺与聚芳基乙炔进行共混

改性。共混树脂具有良好的加工性能和耐热性能。 T_g 高于 370℃,在 N₂ 中的分解温度高于 400℃,失重 5% 的温度高于 413℃,900℃的残碳率高于 56%。

参考文献

- [1] 毛建,等.热固性树脂,2006,21(1):16-17,20.
- [2] 税荣森,等.宇航材料工艺,2006,36(3):33-35,40.
- [3] 陈立新,等.中国塑料,2006(6):46-48.
- [4] 夏建陵,等.热固性树脂,2006,21(4):5-8.
- [5] 王国建,等.工程塑料应用,2006,34(12):8-12.
- [6] 曲忠先,等.中国塑料,2006(3):93-96.
- [7] 曲忠先,等.中国塑料,2006(1):20-24.
- [8] 杨志强,等.绝缘材料,2006,39(1):7-10.
- [9] 郑亚萍,等.高分子材料科学与工程,2006(4):222-224.
- [10] 欧阳星,等.热固性树脂,2006,21(2):1-4,17.
- [11] 王娜,等.工程塑料应用,2006,34(5):15-18.
- [12] 乌云其其格,等.工程塑料应用,2006,34(4):41-43.
- [13] 刘学清,等.塑料工业,2006,34(4):66-68.
- [14] 牛牧童,等.工程塑料应用,2006,34(1):9-12.
- [15] 牛牧童,等.塑料工业,2006,34(8):54-56,69.
- [16] 陈艳,等.工程塑料应用,2006,34(1):23-25.
- [17] 江蓉,等.中国塑料,2006(11):29-33.
- [18] 周文英,等.中国塑料,2006(8):37-40.
- [19] 张文栓,等.高分子材料科学与工程,2006(2):163-166.
- [20] 李小兵,等.热固性树脂,2006,21(1):4-7.
- [21] 代晓青,等.玻璃钢/复合材料,2006(1):17-20.
- [22] 尹昌平,等.玻璃钢/复合材料,2006(1):27-31.
- [23] 梁平辉.绝缘材料,2006,39(3):9-11,15.
- [24] 周松,等.塑料工业,2006,34(3):51-53.
- [25] 张利利,等.塑料工业,2006,34(11):46-49.
- [26] 丁向前,等.热固性树脂,2006,21(6):32-35.
- [27] 杨洋,等.宇航材料工艺,2006,36(2):33-37.
- [28] 王进福,等.中国塑料,2006(6):18-21.
- [29] 王明存,等.高分子材料科学与工程,2006(4):225-228.
- [30] 王明存,等.高分子学报,2006(2):51-57.
- [31] 韩利,等.热固性树脂,2006,21(5):15-16.
- [32] 王冬梅,等.中国胶粘剂,2006,15(1):15-16,20.
- [33] 王艳萍.绝缘材料,2006,39(1):13-14,27.
- [34] 周大鹏,等.绝缘材料,2006,39(2):1-3.
- [35] 李凯,等.高分子材料科学与工程,2006(4):42-45.
- [36] 钟锦标,等.塑料工业,2006,34(7):53-55.
- [37] 王满力,等.塑料工业,2006,34(11):4-6,19.
- [38] 魏化震,等.工程塑料应用,2006,34(6):13-15.
- [39] 齐风杰,等.工程塑料应用,2006,34(11):18-20.
- [40] 杨淑静,等.工程塑料应用,2006,34(12):47-49.
- [41] 杨勇.中国塑料,2006(9):40-43.
- [42] 刘新民.中国塑料,2006(8):50-53.
- [43] 高俊刚,等.中国塑料,2006(7):21-24.
- [44] 王百军,等.工程塑料应用,2006,34(4):44-47.
- [45] 游长江,等.中国塑料,2006(6):40-45.
- [46] 张军,等.中国塑料,2006(3):81-83.

- [47] 强伟. 塑料工业, 2006, 34(z1): 238 - 239, 246.
- [48] 丁学文. 热固性树脂, 2006, 21(2): 11 - 13.
- [49] 雷文, 等. 玻璃钢/复合材料, 2006(5): 13 - 16.
- [50] 童文, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 26 - 28.
- [51] 杨红艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2006(6): 112 - 115.
- [52] 付青存, 等. 塑料工业, 2006, 34(10): 26 - 28.
- [53] 朱本玮, 等. 聚氨酯工业, 2006(6): 44 - 47.
- [54] 胡运立, 等. 聚氨酯工业, 2006(6): 29 - 32.
- [55] 李强, 等. 聚氨酯工业, 2006(2): 30 - 33.
- [56] 钟发春. 塑料工业, 2006, 34(z1): 243 - 246.
- [57] 甄建军, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 61 - 63.
- [58] 周秋明, 等. 塑料工业, 2006, 34(9): 42 - 44, 54.
- [59] 蔡灿柳, 等. 聚氨酯工业, 2006(2): 43 - 45.
- [60] 宋宇华, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 13 - 16.
- [61] 李敬明, 等. 塑料工业, 2006, 34(1): 29 - 31.
- [62] 段景宽, 等. 热固性树脂, 2006, 21(1): 1 - 3, 7.
- [63] 张成森, 等. 精细与专用化学品, 2006, 14(17): 23 - 25.
- [64] 廖勇波, 等. 绝缘材料, 2006, 39(6): 16 - 18.
- [65] 张成森, 等. 塑料工业, 2006, 34(11): 17 - 19.
- [66] 李敏, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 25 - 27.
- [67] 张凡, 等. 高分子材料科学与工程, 2006(2): 73 - 76.
- [68] 江先龙, 等. 热固性树脂, 2006, 21(1): 21 - 25.
- [69] 姚雪丽, 等. 材料工程, 2006(5): 3 - 6, 11.
- [70] 余宗萍, 等. 热固性树脂, 2006, 21(4): 23 - 25.
- [71] 钟翔屿, 等. 材料工程, 2006(1): 38 - 42.
- [72] 罗文飞, 等. 玻璃钢/复合材料, 2006(1): 21 - 23.
- [73] 惠雪梅, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 49 - 51.
- [74] 李英建, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 5 - 7.
- [75] 成晓情, 等. 热固性树脂, 2006, 21(3): 22 - 25.
- [76] 张瑞玲, 等. 热固性树脂, 2006, 21(3): 1 - 4.

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2006

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 2006 were reviewed. The keypoints of research still focused on the modification of main thermosetting resins and synthesis of thermosetting resins with new structure. Many achievements were achieved in research of materials with high thermal endurance, materials with high wear resistance and materials with high insulativity.

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

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>