

2005年我国热固性工程塑料进展

张 振 赵志鸿 张 锐 肖德凯

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 综述了2005年我国热固性树脂及塑料的研究进展。从国内公开发表的文献看,本年度的研究重点依然是对传统热固性大品种树脂特别是环氧树脂的改性、功能化、专用化;而对新型结构的热固性树脂的合成与改性,科研人员也投入了较多的精力,并取得了较显著的研究成果。

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2005年国内公开发表的文献看,我国热固性工程塑料的研究开发仍然集中在热固性大品种树脂特别是环氧树脂(EP)的改性、功能化、专用化方面,对新型结构的热固性树脂的合成与改性,科研人员也投入了较多的精力。用于EP改性的有机材料主要是有机硅系列材料,使用的无机材料主要有纳米 SiO_2 、蒙脱土(MMT)、碳纳米管(CNTs)、纳米 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 、炭黑(CB)、累托石、透闪石等。用于酚醛树脂(PF)改性的有机材料主要有纳米丁腈弹性体、桐油、腰果壳油等,主要研究方向以开发耐热、阻燃等功能性材料为主。对不饱和聚酯树脂(UP)的改性以改进材料的耐热性、耐腐蚀性、耐湿热老化性、电性能为主。对聚氨酯(PUR)材料的研究主要以PUR及其弹性体、泡沫塑料的功能化、专用化研究为重点。在其它热固性树脂及塑料的研究方面,2005年发表的论文比2004年多一些,也取得了较显著的研究成果。笔者现按树脂类别来综述2005年我国热固性工程塑料进展。

1 环氧树脂及塑料

邻甲酚醛EP/改性有机硅复合体系 中科院广州化学研究所^[1]采用含氢硅油和烯丙基缩水甘油醚在氯铂酸催化下合成了带侧链环氧基的环氧化硅油,并用其改性物(PSA)改性邻甲酚醛EP,制备出一系列可用于电子封装的具有高韧性、高耐热性的EP,其韧性和耐热性均有不同程度的提高。其中添加10份PSA的改性EP的玻璃化转变温度(T_g)达185.81℃,比纯邻甲酚醛EP提高了21.33℃。

EP-倍半硅氧烷杂化材料 西北工业大学^[2]用自制的 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基倍半硅氧烷为改性剂,4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂,对双酚A缩水甘油醚型EP进行改性,制得EP-倍半硅氧烷杂化材料。该体系具有较好的工艺性,热变形温度达200℃, T_g 达245℃,而其弯曲强度和冲击强度基本保持不变。

EP/纳米 SiO_2 灌封材料 西北工业大学^[3]采用原位聚合合法制备了EP/纳米 SiO_2 灌封材料。当纳米 SiO_2 含量为3%时,材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯EP提高了98%和112%,同时其电性能和热性能也得到改善。

EP/端硅氧烷基低聚物复合体系 北京航空材料研究院^[4]利用—OH与—NCO的亲核加成反应直接合成的星形

硅氧烷封端的1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)-聚己内酯三元醇的系列复合低聚物(TPSi)对EP进行复合改性,发现含有20%TPSi的改性EP体系的溶胀度最高达40%,在20%~30%范围内改性体系的耐酸碱碱性优,而只加入TMP时会使体系的耐酸碱碱性变差。

含酰亚胺基团的EP泡沫塑料 北京航空航天大学^[5]以合成的端氨基酰亚胺为固化剂,在不同温度、不同发泡剂含量下固化双酚A型EP制备了大孔EP泡沫塑料。其中在140℃发泡温度下制备的EP泡沫塑料的 T_g 可达120℃,5%失重温度达300℃;孔隙率为47%时,其压缩强度可达16.6MPa。

EP/镀钴CNTs复合材料 安徽大学^[6]采用化学镀法制备了表面镀钴的多壁CNTs,将其均匀分散在EP基体中固化成膜。该复合材料的微波吸收峰向高频方向移动,吸收强度略有增加,但吸收频带没有宽化。

EP/CNTs复合材料 北京航空航天大学^[7]研究了CNTs在EP中的分散效果及CNTs含量、分散剂用量和分散时间对EP弯曲性能和热性能的影响。发现复合材料的弯曲性能、动态储能模量随着CNTs含量的增加而均呈现出先降后升趋势,同时CNTs的加入能提高复合材料的 T_g ,改善复合材料的耐热性。武汉科技大学^[8]采用浇铸成型法制备了EP/CNTs复合材料。在CNTs用量为3%时,复合材料的综合性能较好,拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别比纯EP提高了90%~100%、60%~70%、150%~200%。

EP/纳米 Al_2O_3 复合材料 南京航空航天大学^[9]以苯甲酰酐改性 Al_2O_3 丙酮悬浮液,并将EP溶解于其中,制得了稳定的EP/纳米 Al_2O_3 复合材料,其力学性能在纳米 Al_2O_3 含量为5%时达到最优,弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度分别比纯EP提高了34.6%、21.7%、68.7%。

EP/纳米 TiO_2 复合材料 哈尔滨玻璃钢研究院^[10]研究了纳米 TiO_2 对EP弯曲性能和拉伸性能的影响。超声分散作用可以使纳米 TiO_2 均匀分散于EP中,当纳米 TiO_2 含量为3%时,其弯曲强度和拉伸强度分别比纯EP提高了72%、65%。

EP/有机硅改性 PUR IPN 上海工程技术大学^[11]合成了异氰酸酯封端的 PUR 预聚物,采用两端含羟乙基的直链有机硅和二羟甲基丙酸进行扩链改性,得到羟基封端的有机硅改性的含羧基的 PUR 齐聚物,用来增韧改性 EP,并采用甲基四氢苯酐进行固化,得到 EP/PUR 互穿网络聚合物(IPN)。当齐聚物含量为 15% 时,材料的综合性能最优。

EP/MMT 纳米复合材料 大庆石油学院^[12]利用插层法制备了 EP/MMT 纳米复合材料。该复合材料的拉伸强度比纯 EP 提高了 70.8%,简支梁冲击强度提高了 64.5%,热变形温度提高了 17.7℃。华东理工学院^[13]采用经有机阳离子插层处理的纳米 MMT 增强 EP。当纳米 MMT 用量为 5% 时,纳米复合材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯 EP 提高了 303.2%、45.5%。哈尔滨理工大学^[14]采用插层聚合法制备了 EP/MMT 纳米复合材料,发现其介电常数和介电损耗随有机 MMT 用量的增加有一个最低值,介电常数随频率的升高而降低,介电损耗在高频阶段保持稳定。

含磷阻燃 EP 南京理工大学^[15]合成了反应型 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷-杂菲-10-氧化物,与 EP 进行反应,将阻燃元素磷引入到 EP 分子结构中,合成了含磷的阻燃 EP。该材料具有较好的阻燃性能。

耐高温 EP 及其复合材料 北京化工大学^[16]研制出改性多元缩水甘油胺型耐高温 EP,适合于拉挤成型。该复合材料具有优良的耐高温性, T_g 达 210℃以上。

EP/纳米 CB 复合材料 西北工业大学^[17]选用不同添加量的纳米 CB 制备了 EP/CB 纳米复合材料。纳米 CB 的加入使材料的力学性能和耐热性均有很大提高,拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度和弯曲强度在纳米 CB 用量为 2% 时分别达到 82 MPa、3%、20 kJ/m²、107 MPa,比纯 EP 分别提高了 32.3%、39.6%、88.7%、10.3%。

刚性 PUR 增韧改性 EP 湘潭大学等^[18]在 EP 中加入以对苯二甲酸二甲酯为原料合成的端羟基芳香聚酯及 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),采用原位聚合法制备了刚性 PUR 增韧改性 EP,发现在一定配比范围内可提高改性 EP 的韧性,并可同时提高改性 EP 的其它力学性能。

EP/纳米 SiO₂/空心微珠复合材料 中国航天科技集团第四研究所等^[19]选用微米级空心微珠和纳米 SiO₂ 作填料,制备了 EP/纳米 SiO₂/空心微珠复合材料。发现当空心微珠用量为 10%、纳米 SiO₂ 用量为 3% 时,复合材料的各项力学性能最佳,且隔热性能也有所改善。

EP/有机累托石纳米复合材料 西北工业大学^[20]用十二烷基二甲基苄基氯化铵对累托石进行有机化处理,采用原位插层聚合法制得 EP/有机累托石纳米复合材料。当有机累托石含量为 3 份时,纳米复合材料的综合性能最佳,其冲击强度和弯曲强度分别比纯 EP 提高 40% 和 33%;热变形温度和 T_g 分别提高了 30.0℃ 和 11.5℃。武汉大学等^[21]用有机改性层状累托石与 EP 复合制备出纳米复合材料,当有机累托石含量为 0.5% 时,纳米复合材料具有最佳的力学性能

和热性能,其中冲击强度增加 20%, T_g 提高 28℃。

微波固化 EP/氨基二苯醚树脂 江汉大学^[22]以合成的新型耐高温树脂——氨基二苯醚树脂(ANDPO)为双酚 A 型 EP 的固化剂,采用微波技术对 EP/ANDPO 体系进行固化。结果表明,微波固化能显著提高体系的固化速度和热性能。

EP/改性 SiO₂ 复合材料 江南大学^[23]采用带有不饱和双键的硅烷偶联剂使之与 SiO₂ 表面的硅羟基进行反应,再加入丙烯酸缩水甘油醚对 SiO₂ 进行复合改性。将改性 SiO₂ 与 EP 共混制得 EP/改性 SiO₂ 复合材料。复合材料的拉伸强度比加入未改性 SiO₂ 时增加了 35%,弯曲强度增加了 42%;且改性 SiO₂ 粒子与 EP 间无明显的界面,其亲和性优于未改性 SiO₂。

EP/超细膨润土复合材料 苏州大学^[24]采用有机胺活化超细膨润土对 EP 进行改性,所得复合材料的力学性能、电性能得到改善。当活化的膨润土含量为 50% 时,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量分别比未处理膨润土时约提高 60%、120%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别约提高 40%、30%,冲击强度约提高 30%,体积电阻率、表面电阻率分别约提高 8 倍、12 倍。

液晶 EP/MMT 纳米复合材料 中科院广州化学研究所等^[25]采用带有介晶基元的联苯二酚二缩水甘油醚、4-氨基苯基磺酰胺和有机化 MMT 制备出液晶 EP/MMT 纳米复合材料。当有机 MMT 含量分别为 2%、5%、10% 时,可形成剥离型纳米复合材料、剥离和插层混合型纳米复合材料、插层型纳米复合材料。

有机硅改性双酚 A 型 EP 中科院广州化学研究所^[26]采用二氯二甲硅烷(DMS)或 DMS 与二氯聚二甲硅氧烷(DPS)的混合物改性双酚 A 型 EP 制得有机硅改性双酚 A 型 EP。用 5.7 份 DMS 改性时,材料的冲击强度为 20.2 kJ/m²,拉伸强度为 67.0 MPa,断裂伸长率达 11.3%, T_g 为 168.0℃,分别比未改性时提高 9.4 kJ/m²、21.1 MPa、5.4% 及 32.6℃;而用 0.7 份 DMS 和 10 份 DPS 共同改性时,材料的冲击强度达到 31.6 kJ/m²,断裂伸长率达到 81.6%,分别比未改性时提高 20.8 kJ/m² 和 75.7%。

EP/透闪石复合材料 西北工业大学^[27]用十二烷基季铵盐对透闪石进行处理后制得 EP/透闪石复合材料。当有机透闪石含量为 5% 时,复合材料的冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量最佳,分别比纯 EP 约提高 2 倍、1 倍、0.5 倍。

互穿网络型 EP/乙烯基酯树脂体系 北京化工大学^[28]采用双酚 A 型环氧乙烯基酯树脂(VER)与双酚 F 型 EP 同步固化的方法对 EP 进行增韧改性。当 EP 与 VER 的质量比为 90:10 时所得体系的韧性提高,耐热性明显提高。

聚醚砜改性 EP 北京航空航天大学^[29]用聚醚砜(PE-SU)对 EP 进行了室温和超低温增韧研究,当加入 30% 的 PESU 时,改性 EP 的断裂韧性在室温下提高了 146%,在液氮温度下提高了 56%;室温下其冲击强度基本不变,而在液氮温度下比未增韧的 EP 提高了 60%;改性 EP 的弹性模量

在室温下没有明显减小,而在液氮温度下则降低 15% ~ 32%。

EP-SiO₂杂化材料 湘潭大学^[30]采用溶胶-凝胶法以硅酸钠为原料制得聚硅酸/四氢呋喃溶液,再与 EP 及少量 3-氨基丙烷乙氧基硅烷混合,制得 EP-SiO₂杂化材料。当 SiO₂含量为 3% 时,EP-SiO₂杂化材料较纯 EP 有较高的耐热性和力学性能。

2 酚醛树脂及塑料

桐油改性 PF 江苏大学^[31]将苯酚和桐油在酸性条件下使之反应,再在碱性条件下与甲醛进行反应制得桐油改性 PF。改性 PF 材料的剪切强度、冲击强度比纯 PF 的高,硬度适中,用其制备的刹车片摩擦系数大,摩擦性能稳定,有望用作摩擦材料的树脂基体。

耐高温 PF 模塑料 上海欧亚合成材料有限公司^[32]采用自制的 PF 和复合固化体系,并加入 GF 进行增强,制得可注射成型的 PF 材料。该 PF 材料的耐高温性能优异,热变形温度达 272℃。

聚丙烯酸正丁酯增韧 PF 泡沫塑料 辽宁大学^[33]制备了聚丙烯酸正丁酯增韧 PF 泡沫塑料,其配方为:改性 PF 100 份、匀泡剂 2 份、发泡剂 8 份、酸催化剂 10 份。聚丙烯酸正丁酯的引入可有效地改善 PF 泡沫塑料的脆性,提高其压缩强度。

纳米丁腈弹性体改性 PF 中国石油化工股份有限公司^[34]制备了纳米丁腈弹性体改性 PF。当加入 4.8% 的纳米丁腈弹性体粒子时,改性 PF 的冲击强度由未改性时的 1.7 kJ/m² 提高到 3.2 kJ/m²,弯曲强度由 67.2 MPa 提高到 72.7 MPa,热分解温度由 413.7℃ 提高到 457.0℃。

腰果壳油改性 PF 浙江大学等^[35]以合成的腰果壳油改性 PF 为基体、木粉为填料制得改性 PF 模塑料。发现含有 10 份腰果壳油的改性 PF 的缺口冲击强度和弯曲强度分别比纯 PF 提高了 10.7% 和 14.8%,介电强度提高了 25%,而热变形温度仅降低了 1.9%。

含炔基的 PF 中科院化学研究所^[36]合成了新型的含炔基的 PF。该树脂具有良好的工艺性,100℃ 时的粘度不超过 400 mPa·s,可以在 200~250℃ 进行热固化;其 T_g 高达 370℃,初始热分解温度在 400℃ 以上。

PF/NdFeB 原位复合材料 北京化工大学^[37]采用原位聚合法制备了 PF/NdFeB 母料,并采用 3 种不同工艺制备了 PF 磁体。发现以 PF/NdFeB 母料为粘结剂所制 PF 磁体的综合性能最好。

PF 阻燃装饰层压板 浙江林学院^[38]采用有机磷化合物作为阻燃剂对底层纸浸渍用 PF 进行改性处理。研究表明,增加有机磷化合物用量能显著提高装饰板的阻燃性能,当其用量大于 7% 时,装饰板的阻燃性能可达到极难燃级。

3 不饱和聚酯树脂及塑料

碱式硫酸镁晶须改性 UP 南京林业大学^[39]利用碱式硫酸镁晶须填充改性 UP。当硫酸镁晶须的质量分数达到

20% 时,浇铸体的固化收缩率由 0.8% 降至 0.32%;而在该晶须的质量分数为 15% 时材料的冲击强度达到最大值 (18.95 kJ/m²),比纯 UP 提高了 50.64%;同时硫酸镁晶须的加入还可提高材料的阻燃性能,当晶须质量分数为 30% 时,材料的氧指数可达 27.6%。

UP/MMT 纳米复合材料的固化 河北工业大学等^[40]采用傅里叶红外光谱分析了有机 MMT 对 UP 固化反应的影响,发现加入有机 MMT 对 UP 的固化反应有一定的阻聚作用。

松香酸改性对苯型 UP 衡水学院^[41]采用松香酸改性对苯型 UP。发现这种改性 UP 的活性比双环戊二烯改性 UP 的高,与通用型 UP 相比,改性 UP 的力学性能好,耐热性及耐腐蚀性强。

高性能低烟低毒性阻燃 UP 金陵帝斯曼树脂有限公司^[42]在 UP 中添加高效阻燃剂、Al(OH)₃ 及相应助剂开发出一种低粘度、低苯乙烯含量、高阻燃、低烟低毒的 UP。该树脂已通过中国铁道标准、德国 DIN 5510 和法国 NFF 16-101 等标准检验并在玻璃钢工业获得广泛应用。

α -亚麻酸改性的新型耐湿热 UP 西南科技大学^[43]用 α -亚麻酸对 UP 进行改性,研究了反应时间、温度及改性剂用量对 UP 耐湿热老化性能的影响。得出 α -亚麻酸可极大地提高其耐湿热老化性能的结论。

高强度高断裂伸长率的 UP 上海新天和树脂有限公司^[44]合成了一种 PUR 改性 UP,该树脂可以室温固化,材料的拉伸强度高达 20 MPa,断裂伸长率高达 100% 以上,可用作柔韧性要求较高的制品,亦可加入到各类 UP 中以提高材料的断裂伸长率和冲击强度。

UP 片状模塑料 哈尔滨理工大学^[45]采用 Al(OH)₃ 和二异氰酸酯对 UP 片状模塑料进行耐漏电起痕改性,使其电腐蚀痕迹明显减弱,耐漏电起痕性能明显提高。

UP/CB/CF 复合材料的性能 武汉理工大学^[46]研究了 UP/CB/CF 复合材料的性能。发现当 UP/CB 和 CF 的配比为 100:5:5 时,该复合材料具有最好的导电性能和力学性能。

玻璃钢废料填充 UP 衡水学院^[47]将玻璃钢边角料加工成 60 μ m 以下的粉末加入到 UP 中填充改性 UP,材料的体积收缩率降低;其浇铸体的拉伸弹性模量提高,而拉伸强度变化不大。

4 聚氨酯树脂及塑料

PUR/双酚 S 型 EP IPN 河北大学^[48]研制出 PUR/双酚 S 型 EP IPN。当 PUR 与双酚 S 型 EP 的质量比为 25:25 时达到两组分均匀混合的最佳值。该 IPN 的 T_g 比 PUR 提高了 25.1℃。

浇铸型 PUR 弹性体 郑州轻工业学院^[49]采用 TDI、聚醚多元醇 (PAO) 或聚酯多元醇、扩链剂等原料,通过预聚法合成了浇铸型 PUR 弹性体。当以己二酸丁二酯为柔性链段、3,3'-二氯-4,4'-二苯甲基烷二胺或 2,4-二氨基-3,5-二甲

硫基氯苯为扩链剂,异氰酸酯的质量分数为5.0%~5.5%时,所得PUR弹性体具有较好的综合性能。

PUR/CNTs 复合材料 华中科技大学^[50]利用超声分散和原位聚合法制备了PUR/CNTs复合材料。当CNTs的质量分数为2%时,复合材料的力学性能得到全面提高,与PUR相比,拉伸强度提高11.6%,拉伸弹性模量提高11.3%,断裂伸长率提高10.4%;且复合材料的导电性能也得到明显提高,当CNTs的质量分数为0.5%时,可用作抗静电材料。

改性硬质 PUR 泡沫塑料 河南工业大学^[51]制备了淀粉和乙二醇葡萄糖苷改性硬质PUR泡沫塑料,其最佳质量比为:PAO/二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯/复合催化剂=100:125:2。当淀粉、乙二醇葡萄糖苷的用量分别为PAO的45%、40%时,所制改性硬质PUR泡沫塑料的压缩强度提高了38%,密度提高了47%,而且具有较好的弹性和耐水性。

PUR/MMT 阻燃硬质泡沫塑料 青岛科技大学^[52]采用原位聚合法制备了PUR/MMT阻燃硬质泡沫塑料。与纯PUR硬质泡沫塑料相比,该材料的热释放速率、质量损失速率均显著降低,峰值热释放速率最多可降低55%,具有较好的阻燃性。

原位生成纳米 SiO₂ 填充 PUR 硬质泡沫塑料 武汉理工大学^[53]选择适当的乳化剂和水解温度并控制水对乳化剂的摩尔比,采用油包水微乳液法在PAO中原位合成纳米SiO₂,将其与TDI反应制备出PUR硬质泡沫塑料。该PUR硬质泡沫塑料的吸水率随着纳米SiO₂含量的增加而先升后降;纳米SiO₂的加入使泡沫塑料的拉伸强度显著提高,冲击强度缓慢增大,而压缩强度在纳米SiO₂含量为0.9%时开始急剧增大。

膨胀石墨填充硬质 PUR 泡沫塑料 西南科技大学^[54]研制了膨胀石墨填充硬质PUR泡沫塑料。发现膨胀石墨使泡沫塑料的泡孔平均直径减小,泡孔尺寸分布变小;随着膨胀石墨含量的增加,该泡沫塑料的压缩强度和压缩弹性模量稍有下降;不同膨胀倍率的膨胀石墨对其压缩性能和导电性能没有影响。

阻燃软质 PUR 泡沫塑料的燃烧特性 武警学院^[55]研究了不同阻燃剂对软质PUR泡沫塑料燃烧特性的影响,发现含氯化铵的PUR泡沫塑料燃烧时的热释放速率最小,发烟量最少,燃烧时产生的CO和CO₂都最少,分别是未阻燃时的11.5%、6.4%、2.4%和1.6%;点燃时间最长的是含硼酸钠的PUR泡沫塑料,几乎是未阻燃时的15倍。

填充用开孔 PUR 硬质泡沫塑料组料 兰州华宇航天新材料股份有限公司^[56]研制的填充用PUR硬质泡沫塑料组料具有料液稳定、流动性好、所制泡沫塑料泡孔均匀、开孔率高、不易收缩等特点。该组料制得的PUR泡沫塑料的密度为15 kg/m³,开孔率大于98%,压缩强度大于0.1 MPa。

PUR/MMT 纳米复合材料 内蒙古科技大学^[57]采用插

层聚合法合成PUR/MMT纳米复合材料。当PUR中加入质量分数为8%的有机MMT时,纳米复合材料的拉伸强度提高1.5倍以上,断裂伸长率提高1.2倍以上;其吸水性随着有机MMT含量的增加而降低,并具有较好的阻隔性和热稳定性。

纳米 SiO₂ 改性形状记忆 PUR 湘潭大学^[58]以经硅烷偶联剂表面处理的纳米SiO₂为填料制备了形状记忆PUR/SiO₂纳米复合材料。当PUR中加入纳米SiO₂后,其热稳定性提高,形状回复起始温度提高约10℃,形状回复速率提高约3.8倍,而力学性能有所下降。

5 双马来酰亚胺树脂及塑料

BMI 微球 桂林电子工业学院^[59]用双酚A二偏苯三酸酐和间二氨基苯合成了一种新型的聚醚酰亚胺(PEI-A),并将PEI-A与双马来酰亚胺树脂(BMI)和二烯丙基双酚A共混,经反应诱导相分离,制备了粒径为3~5 μm的无孔BMI微球。发现随着PEI-A用量的增加(50%以内),BMI微球的粒径及其分布系数减小。

BMI/二胺体系 西北工业大学^[60]在二胺改性BMI中加入少量改性剂制得一种室温下能溶于丙酮的BMI。该预聚物在室温下、丙酮中具有优良的溶解性及良好的贮存稳定性,可配成质量分数为58%~70%的丙酮溶液,满足复合材料基体浸渍液的浓度要求。

6 其它

改性 PI 复合材料 哈尔滨理工大学^[61]以PI为基体, SiO₂、Al₂O₃为无机改性剂,通过其前驱体甲基三乙氧基硅烷和异丙醇铝在聚酰胺酸的N,N-二甲基乙酰胺溶液中进行溶胶-凝胶反应,制备了PI/SiO₂/Al₂O₃复合材料。该材料具有有机相包裹无机相的结构,无机粒子分散均匀,耐热性能好,介电性能有一定提高。

高储能的 PI 复合材料 中科院化学研究所^[62]以高性能PI为基体,与不同组分、不同比例的BaTiO₃粉末复合,制备了高密度复合绝缘材料。随着BaTiO₃含量的增加,该复合材料的电阻率下降,相对介电常数升高,介质损耗提高,介电常数超过30,直流下介电强度大于30 MV/m。

天线罩用耐高温 PI/CF 复合材料 北京航空制造工程研究所^[63]研制了PI/CF复合材料。该种复合材料的介电常数较低,耐热性能好,高温下力学性能保持率高,使用温度达350℃,短期内达400℃,能满足耐高温复合材料天线罩对介电性能与耐热性的要求,适于用作耐高温透波复合材料。

聚苯并恶 /CF 复合材料的固化特性 北京化工大学^[64]采用非等温DSC测试了不同升温速率下聚苯并恶 /CF复合材料的固化过程。CF表面的官能团对聚苯并恶的固化反应具有催化作用,使复合材料的起始固化温度降低;CF对聚苯并恶的固化反应有缓聚作用,使复合材料固化反应的表现活化能提高,反应级数增大,固化反应温度变宽。

新型低粘度苯并恶 树脂 四川大学^[65]采用甲醛、苯

酚、芳香族二胺等合成了一种新型低粘度苯并恶 树脂。该树脂有良好的工艺性能和较高的力学性能,可用作树脂传递模塑高性能复合材料的基体树脂或高性能封装用树脂。

超支化聚(酰胺-酯) 辽宁石油化工大学^[66]以乙二醇胺和丁二酸酐为原料,对甲苯磺酸为催化剂,用不同的带水剂进行缩聚反应生成端基为羧基的超支化聚酰胺。并采用不同的封端剂对超支化聚酰胺进行酯化,得到了具有不同端基的超支化聚(酰胺-酯)。封端后的超支化聚合物的粘度较低,分解温度在 350℃左右。

咪唑催化苯并恶 树脂的固化特性 四川大学^[67]研究了以咪唑为催化剂的苯并恶 树脂的固化反应。发现咪唑使苯并恶 树脂的固化初始温度从 242℃降到 130℃左右,DSC 曲线出现催化固化和热固化 2 个放热峰;当咪唑用量小于 8%时,其催化作用随咪唑含量的增加而增大;含有咪唑的苯并恶 树脂在 150℃下的固化反应不完全,经高温处理才能完全固化。

含杂萘联苯结构的聚芳酰胺 大连理工大学^[68]合成了 5 种含杂萘联苯结构的新型二酸化化合物,并分别与二胺进行缩聚反应,制得相应的新型聚芳酰胺。该含杂萘联苯结构的聚芳酰胺具有良好的溶解性能和优异的热性能,其 T_g 为 280~347℃,该材料还具有良好的力学性能和电绝缘性能。

含二氮杂萘酮的聚芳醚酮(PPEK)/纳米 SiO_2 复合材料 大连理工大学^[69]采用悬浮液共混法制备了 PPEK/纳米 SiO_2 复合材料。当纳米 SiO_2 用量为 1%时,复合材料的综合力学性能最佳;且其摩擦性能比纯树脂有了明显提高,当纳米 SiO_2 含量达到 7%时,摩擦磨损性能最好。

短切 CF 增强 PPEK 复合材料 大连理工大学^[70]制备了短切 CF 增强 PPEK 复合材料,其拉伸强度和弯曲强度均有大幅提高;摩擦系数和磨损量均随短切 CF 含量的增加而明显降低,且耐热性提高。

新型丙烯酸酯透明塑料 郑州大学^[71]以异氟尔酮-二异氰酸酯、甲基丙烯酸-β羟基乙酯、聚乙二醇等为主要原料,利用大单体合成技术制备了 PUR 丙烯酸酯大分子单体,将其固化交联得到一种新型透明塑料。该塑料的透光率在 92%以上,热变形温度在 280℃以上,且冲击强度高,耐摩擦性好,尺寸稳定。

聚苯并恶 /CF 复合材料 北京化工大学^[72]采用含有不同上胶剂的 CF 与苯并恶 树脂复合,制备了聚苯并恶 /CF 复合材料。材料的层间剪切强度和弯曲性能优于含非 EP 类上胶剂的聚苯并恶 /CF 复合材料和不含上胶剂的聚苯并恶 /CF 复合材料,上胶剂的加入改善了 CF 与苯并恶 树脂的粘结性能,使复合材料的内耗峰峰高降低,能量损耗减小。

二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯树脂 华东理工大学^[73]合成了二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯树脂,研究了该树脂的固化反应。该材料具有优异的热稳定性和介电性能。在 1×10^6 Hz 下介电常数为 2.37,介电损耗正切为

2.32×10^{-3} ,氮气氛下热分解温度高达 452.7℃。

聚丙烯酸酯/ TiO_2 - SiO_2 纳米杂化材料 武汉科技大学^[74]采用原位复合、溶胶-凝胶法制得聚丙烯酸酯/纳米 SiO_2 包覆 TiO_2 的有机-无机纳米杂化材料。该材料对紫外光有很好的屏蔽效果,且热稳定性极好。

弹性体增韧 CE 西北工业大学^[75]采用一种聚醚型 PUR、两种聚酯型 PUR 及一种端羧基丁腈橡胶(CTBN)对氰酸酯树脂(CE)进行共混改性,发现几种弹性体均能与 CE 形成典型的海岛状结构;聚醚型 PUR 较聚酯型 PUR 的增韧效果好;CTBN 较 PUR 有更好的增韧效果。当加入 10 份 CTBN 时,增韧 CE 的冲击强度比纯 CE 提高 105%,而热变形温度只下降 10℃。

热塑性树脂改性 CE 空军驻济南地区军事代表室^[76]采用热塑性树脂对双酚 A 型 CE 进行改性,发现热塑性树脂的加入对改性 CE 的固化行为影响较小,但能极大地提高改性 CE 的力学性能,当热塑性树脂的质量分数为 8%时,改性 CE 的冲击强度和弯曲强度分别由改性前的 6.0 kJ/m² 和 104.0 MPa 提高到 14.2 kJ/m² 和 120.1 MPa。

CTBN 改性 CE/GF 复合材料 陕西科技大学^[77]用 CTBN 对 CE 进行增韧改性后,用 GF 对 CTBN 改性 CE 进行增强,制得 CTBN 改性 CE/GF 复合材料。该复合材料具有良好的力学性能,其中固化树脂的弯曲强度和冲击强度分别比未加入 CTBN 时提高了 34.6% 和 48%,复合材料的弯曲强度和冲击强度分别比未加入 CF 时提高了 11.4% 和 21.3%。

双酚 A 二氰酸酯 西北工业大学^[78]采用二步法合成双酚 A 二氰酸酯,产率在 85%以上。经提纯后该树脂的固化反应温度及树脂固化物的耐热性提高。

乙烯基酯树脂耐腐蚀阻燃结构复合板 苏州大学^[79]选择合适的乙烯基酯树脂及其固化体系,并加入增强材料、阻燃剂、填料等浇注成型复合板面层,再浇注混凝土增强基层,从而形成热固性树脂复合材料包覆的结构复合板。经测试表明,该结构复合板具有优良的耐腐蚀性能、阻燃性能和力学性能。复合面层与混凝土基材间的粘接性优异。

电子束固化三酚基甲烷缩水甘油醚树脂 北京航空材料研究院^[80]以自制的三酚基甲烷为原料,采用氢氧化钠的饱和溶液和碳酸钠溶液作为环氧化反应的催化剂,以 36% 乙酸为洗涤液合成了三酚基甲烷缩水甘油醚树脂。该树脂经电子束固化后,其热变形温度为 367℃,具有与 PI 相当的耐热性。

参考文献

- 1 姚海松,等.材料工程,2005(12):9
- 2 刘海林,等.材料工程,2005(4):27
- 3 哈恩华,等.材料工程,2005(8):33
- 4 唐忠锋,等.材料工程,2005(7):47
- 5 肖湘莲,等.热固性树脂,2005,20(3):27
- 6 毕红,等.宇航材料工艺,2005,35(2):34
- 7 李贞,等.玻璃钢/复合材料,2005(4):20
- 8 袁观明,等.宇航材料工艺,2005,35(2):38

- 9 徐勇, 等. 纤维复合材料, 2005, 22(1): 1
- 10 刘杨, 等. 纤维复合材料, 2005, 22(2): 3
- 11 刘鸿志, 等. 绝缘材料, 2005(4): 1
- 12 宋军, 等. 热固性树脂, 2005, 20(4): 14
- 13 余志伟, 等. 绝缘材料, 2005(3): 8
- 14 朱兴松, 等. 绝缘材料, 2005(2): 27
- 15 王新龙, 等. 绝缘材料, 2005(1): 15
- 16 王成忠, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(5): 10
- 17 焦剑, 等. 塑料工业, 2005, 33(12): 15
- 18 黄先威, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 19
- 19 惠雪梅, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 16
- 20 姚雪丽, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 16
- 21 刘黎明, 等. 高分子学报, 2005(1): 128
- 22 张远方, 等. 中国塑料, 2005, 19(1): 18
- 23 倪忠斌, 等. 中国塑料, 2005, 19(12): 29
- 24 闻荻江. 中国塑料, 2005, 19(5): 59
- 25 沈敏敏, 等. 高分子学报, 2005(2): 231
- 26 黎艳, 等. 高分子学报, 2005(2): 244
- 27 郑亚萍, 等. 高分子学报, 2005(6): 933
- 28 张铭, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 196
- 29 初增泽. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 228
- 30 陆绍荣, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 261
- 31 邵美秀, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 33
- 32 沐霖, 等. 中国塑料, 2005, 19(1): 62
- 33 常怀春, 等. 中国塑料, 2005, 19(12): 53
- 34 马恒怡, 等. 高分子学报, 2005(3): 467
- 35 刘雪美, 等. 中国塑料, 2005, 19(11): 70
- 36 王明存, 等. 宇航材料工艺, 2005, 35(1): 30
- 37 黄丽, 等. 材料工程, 2005(12): 18
- 38 沈哲红, 等. 木材工业, 2005(3): 43
- 39 雷文. 工程塑料应用, 2005, 33(8): 16
- 40 王立新, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 209
- 41 齐双春, 等. 中国塑料, 2005, 19(9): 60
- 42 顾王飞, 等. 热固性树脂, 2005, 20(3): 30
- 43 潘宝凤, 等. 纤维复合材料, 2005, 22(3): 3
- 44 丁学文. 纤维复合材料, 2005, 22(4): 15
- 45 张玉军, 等. 绝缘材料, 2005(4): 20
- 46 汪水平, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(2): 20
- 47 齐双春, 等. 塑料工业, 2005, 33(7): 20
- 48 李燕芳, 等. 热固性树脂, 2005, 20(2): 25
- 49 方少明, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 18
- 50 喻光辉, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 11
- 51 朱春山, 等. 中国塑料, 2005, 19(3): 36
- 52 李茹, 等. 中国塑料, 2005, 19(8): 21
- 53 谢海安, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(6): 31
- 54 石磊, 等. 塑料工业, 2005, 33(6): 28
- 55 杨守生, 等. 塑料工业, 2005, 33(8): 57
- 56 邓欣荣, 等. 聚氨酯工业, 2005(1): 42
- 57 梁成刚, 等. 聚氨酯工业, 2005(1): 17
- 58 陈少军, 等. 聚氨酯工业, 2005(1): 30
- 59 李长元, 等. 热固性树脂, 2005, 20(3): 9
- 60 员伦刚, 等. 热固性树脂, 2005, 20(6): 1
- 61 曾恕金, 等. 绝缘材料, 2005(6): 14
- 62 王德生, 等. 绝缘材料, 2005(3): 5
- 63 苏震宇, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(6): 35
- 64 信春玲, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 185
- 65 向海, 等. 热固性树脂, 2005, 20(2): 10
- 66 张娜, 等. 热固性树脂, 2005, 20(3): 16
- 67 宋霖, 等. 热固性树脂, 2005, 20(4): 17
- 68 刘程, 等. 宇航材料工艺, 2005, 35(2): 14
- 69 靳奇峰, 等. 宇航材料工艺, 2005, 35(2): 18
- 70 廖功雄, 等. 宇航材料工艺, 2005, 35(2): 22
- 71 周立明, 等. 合成树脂与塑料, 2005, 22(2): 42
- 72 卢晓春, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(3): 20
- 73 朱国敏, 等. 玻璃钢复合材料, 2005(4): 16
- 74 柯昌美, 等. 玻璃钢/复合材料, 2005(4): 23
- 75 朱雅红, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(1): 19
- 76 王旭东, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 4
- 77 吕生华, 等. 中国塑料, 2005, 19(3): 28
- 78 王汝敏, 等. 热固性树脂, 2005, 20(2): 4
- 79 高强, 等. 材料工程, 2005(11): 20
- 80 包建文, 等. 热固性树脂, 2005, 20(4): 1

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2005

Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Zhang Rui, Xiao Dekai

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

ABSTRACT The research and development of thermosetting resins and plastics in 2005 were reviewed. Based on the public articles at home, the keypoints of research still focused on the modification, functionalization and special application of the main thermosetting resins, especially epoxy resin. Research and development personnel in china devoted their vigor to the synthesis and modification of the resins with new structure, and achieved remarkable achievement.

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