

2004年我国热固性工程塑料进展

栾维涛 张 振 赵志鸿 张 锐 柳洪超

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 分类列出了2004年我国在热固性树脂及塑料方面的研究及进展。从国内公开发表的文献看,2004年除传统热固性大品种树脂的改性、功能化、专用化依然是研究热点外,新型结构的大品种热固性树脂的合成及新型热固性树脂的合成也逐渐成为研究重点。

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2004年国内公开发表的文献来看,我国热固性工程塑料的研究开发除传统热固性大品种树脂的改性、功能化、专用化依然是研究热点外,新型结构的大品种热固性树脂的合成及新型热固性树脂的合成也逐渐成为研究重点。在环氧树脂(EP)方面,合成了新型的聚醚型EP、四臂星型EP、含联苯基团的EP、耐高温EP等,对传统EP进行了功能化改性,制备了很多具有较高性能的EP复合材料。在酚醛树脂(PF)方面,主要研究方向集中在对现有树脂的改性,以增强其力学性能、耐热性及烧蚀性能等。对不饱和聚酯树脂(UP)的研究依然是以传统UP的增韧、改善其收缩率为重点。在聚氨酯(PUR)方面,主要以PUR及其弹性体、泡沫材料的功能化、专用化为研究重点。2004年,我国在新型热固性塑料的研究方面发表的论文相对较多,对芳烷基酚树脂、氰酸酯树脂、芳基乙炔聚合物、苯并恶 等进行了研究。笔者按材料类型分别列出国内科研人员所从事的研究及取得的成果。

1 环氧树脂及塑料

新型聚醚型EP 湘潭大学高分子材料研究所^[1,2]通过端基转换的方法合成了一种新型支化聚醚型EP(TP200EP),利用这种EP对E-44EP进行改性,改性EP的冲击强度从原来的10.6 kJ/m²提高至38.1 kJ/m²,拉伸强度从90.0 MPa减少至77.6 MPa,仅降低了13.7%。改性后的EP的冲击断面有明显的韧性断裂特征。

湿法缠绕用次中温固化EP 中国航天科技集团第四研究院43研究所等^[3]以通用型E-51EP为主体树脂,采用自制改性液态芳香胺为固化剂,制得一种低粘度次中温固化EP体系。体系的表现固化反应活化能为38.54 kJ/mol,反应级数为0.84。在70℃/2 h+90℃/6 h的固化条件下,体系可达到完全固化。该体系适用期长,综合性能优良,适于复合材料湿法缠绕成型。

微波固化EP(E-44EP/DDM) 四川大学高分子材料研究所等^[4]利用微波辐照固化E-44EP/二氨基二苯甲烷(DDM)体系。与热固化过程相比,微波能显著提高E-44EP/DDM的固化速度,缩短凝胶化时间。且微波固化物具有较高的热分解温度和较低的线胀系数。

四臂星形EP 湘潭大学^[5]以乙氧基化季戊四醇为原

料,通过端基改性的方法,合成出一种四臂星形EP,其环氧值达0.495。傅立叶红外(FTIR)、核磁共振(¹H-NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)分析结果表明,该EP具有星形结构和较窄的分子量分布。

氮-磷EP 湖南建材高等专科学校等^[6]考察了氢氧化铝对氮-磷EP阻燃性能的影响,当氢氧化铝与EP的比例为75:100~80:100、树脂含磷量为2.8%、树脂含氮量为1.6%时,树脂的燃烧等级可达到UL94 V-0级,氧指数可达35%~36%,覆铜板的最大烟密度值降低到220.3以下。

含联苯基团的EP 中国科学院广州化学研究所^[7]合成了一种具有联苯结构的EP(BEBN EP)。与双酚A型E-51EP相比,BEBN EP的固化反应平缓;BEBN EP固化物的玻璃化转变温度(*T_g*)提高29℃,吸水率降低0.31%,热失重5%和50%的温度分别提高15℃和13℃。

四溴双酚A EP/DDS 固化体系 河北大学等^[8]研究了不同溴含量对四溴双酚A EP/二氨基二苯砜(DDS)固化体系的固化反应速率常数、转化率及固化产物*T_g*的影响。选择EP的含溴量可以控制反应速率、转化率并得到具有不同*T_g*的固化产物。

超低温增韧EP 北京航空航天大学^[9]用新型含氮杂萘酮结构的聚醚腈酮(PPENK)及其与环氧聚醚的混合体系增韧EP。在室温和液氮温度下,PPENK及其与环氧聚醚的混合体系均能显著提高EP的断裂韧性。在液氮温度下,5%PPENK增韧体系和混合增韧体系的冲击强度有明显增加。而在室温下,加入10%的PPENK可显著提高体系的冲击强度。PPENK的加入对EP在室温和液氮温度下的力学性能的影响不同。

EP/环氧端基聚芳醚砜复合体系 沈阳广播电视大学^[10]等研究了二氮杂萘酮结构环氧端基聚芳醚砜(E-PPES)/E-44EP复合体系的微观结构和热力学性能。加入一定量的E-PPES可大幅度提高EP的韧性,而不降低其模量和耐热性。

耐高温EP 北京化工大学^[11]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,当 VER 与 EP 的质量比为 90:10 时,固化体系的 T_g 达到 207.3℃,分别比纯 EP 和纯 VER 树脂高 25℃ 和 75℃;当质量比为 50:50 时,体系的冲击强度达到 8.08 kJ/m²,体系具有最好的综合力学性能和较好的耐热性。

EP/纳米 SiO₂ 复合材料 西安交通大学^[12] 采用溶剂-超声波法实现纳米 SiO₂ 的分散,用透射电镜(TEM)观察了纳米 SiO₂ 在丙酮中的分散状态。EP/纳米 SiO₂ 复合材料的介电常数随电场频率的升高而逐渐降低,随着纳米 SiO₂ 含量的增加而增大;复合材料的介质损耗随频率的增高而增加,在高频区变化缓慢。中国航天科技集团第四研究院 43 研究所^[13] 以 E-51 EP 和 TDE-85 EP 为树脂基体,加入一定量的纳米 SiO₂,采用直接共混法制备出 EP/纳米 SiO₂ 复合材料。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,EP/纳米 SiO₂ 复合材料的综合性能最佳,其中冲击强度为 37.9 kJ/m²,弯曲强度为 192.8 MPa,弯曲弹性模量为 4.5 GPa,马丁耐热温度为 118℃。天津大学^[14] 制备了 EP/纳米 SiO₂ 及平均粒径约 3 μm 的 EP/SiO₂ 复合材料。当 EP/SiO₂ 为 100/4 时,复合材料的热分解温度、冲击强度和体积电阻率均达到最大值。EP/纳米 SiO₂ 的热分解温度、冲击强度和体积电阻率分别为 323℃、89.2 kJ/m² 和 $3.56 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$;EP/SiO₂ 的热分解温度、冲击强度和体积电阻率分别为 308℃、17.13 kJ/m² 和 $2.80 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。河北大学^[15] 制备了邻甲酚醛 EP(O-CF EP)/纳米 SiO₂ 复合材料。纳米 SiO₂ 的加入较大地提高了 O-CF EP 的拉伸强度、冲击强度、热稳定性等性能;通过动态扫描量热(DSC)测定了 O-CF EP/纳米 SiO₂ 复合材料的固化反应放热量 $-\Delta H = 128 \text{ J/g}$,活化能为 48.9 kJ/mol,反应级数为 0.871,频率因子为 $3.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$;固化工艺参数为: $T_{\text{凝胶}} = 71^\circ\text{C}$, $T_{\text{固化}} = 133^\circ\text{C}$, $T_{\text{后处理}} = 165^\circ\text{C}$ 。

EP/纳米蒙脱土复合材料 浙江大学^[16] 考察了蒙脱土在 EP 中的插层剥离行为,发现提高 EP 在蒙脱土层间的固化反应速率,有利于促进层间反应,有利于蒙脱土在 EP 中的剥离。制备的 EP/纳米蒙脱土复合材料,其力学性能和热性能均比纯 EP 有所提高,无缺口冲击强度提高了 177.8%,拉伸强度提高了 46.5%,热变形温度提高了 13.2℃。上海交通大学^[17] 用一种新型的热稳定性较好的改性剂 2,2'-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)-丙烷(BAPP)改性钠基蒙脱土,再与 EP 进行复合制备了 EP/纳米蒙脱土复合材料。改性使蒙脱土层间距变大,制备出的 EP/纳米蒙脱土复合材料剥离结构较好,EP/纳米蒙脱土复合材料的 T_g 和动态储能模量随改性蒙脱土含量的增加呈现较好的递增趋势。

EP 纳米复合材料 北京空间机电研究所^[18] 研究了纳米粒子对 648 EP 空间环境性能的影响。纳米 TiO₂、SiO₂ 的加入能大幅度提高 648 EP 的空间出气性能,EP 的冲击强度分别提高 59% 和 20%,电子辐照后性能变化不大,常压、真空热循环后性能有所降低。

介孔分子筛 MCM-41 填充 EP 中国科学院金属研究所^[19] 通过溶液共混法制备了 EP/纳米介孔分子筛 MCM-41

和 EP/纳米 SiO₂ 复合材料。具有双重纳米结构(纳米级颗粒尺寸和纳米级的介孔结构)的介孔分子筛 MCM-41 能与 EP 基体形成新型网络复合结构,有效提高复合材料的拉伸强度。

有机海泡石增强高性能 EP 复合材料 西北工业大学等^[20] 以十二烷基卞基二甲基氯化铵(1227)处理的有机海泡石(O-SEP)增强改性 E-51 EP。海泡石纤维对 1227 具有良好的吸附性,O-SEP 质量分数为 0.5%~1% 时,EP/O-SEP 复合材料的冲击强度由 32.1 kJ/m² 提高到 37.5 kJ/m²,弯曲强度由 123.8 MPa 提高到 128.4 MPa。

反应型液晶化合物改性 EP 桂林工学院等^[21] 利用自行合成的端基含有活性基团的热致性液晶化合物(LCEU)改性 CYD-128 EP/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)固化体系,经 LCEU 改性的共混体系的 α 、 β 转变温度提高,橡胶态模量提高,体系的力学性能和热稳定性提高,改性后体系断裂面的形态随 LCEU 含量的提高逐渐呈现韧性断裂特征。

芳香型 PUR 改性 EP 湘潭大学等^[22] 以芳香型二醇为原料,用原位聚合法制备了 EP/芳香型 PUR 共混材料。用芳香型 PUR 改性 EP,既能提高 EP 的韧性,也能提高 EP 的力学性能与热性能。

硅烷/聚硅氧烷化学改性双酚 A 型 EP 中国科学院广州化学研究所等^[23] 用二氯二甲基硅烷(DMS)或其与 α - ω -二氯二甲基硅氧烷(DPS)的混合物来改性电子封装用双酚 A 型 EP,EP 经 5.7 份 DMS 或 0.7 份 DMS、10 份 DPS 改性后,达到很好的增韧及提高耐热性效果。

聚醚多元醇改性 EP 桂林电子工业学院^[24] 自制了新型聚醚多元醇,并用其改性 EP。试验发现,聚醚多元醇的分子量对固化体系的初期粘度没有影响,与不改性的 EP 相比,用这种新型聚醚多元醇改性 EP,可使 EP 的冲击强度增加 124%,断裂韧性增加 89%,断裂能增加 260%。

新型 EP/石墨导电复合材料 北京化工大学^[25] 以石墨与 EP 为原料,通过模压成型制得新型 EP/石墨导电复合材料。石墨粒径的减小有利于提高导电复合材料的强度。随 EP 含量的增加,导电复合材料的强度明显提高,而导电性能却下降,导电复合材料的最佳固化时间为 100 s。

高填充酸酐固化 EP/SiO₂ 复合材料 四川大学^[26] 以 EP、甲基四氢苯酐、叔胺、SiO₂ 为主要原料,制得 SiO₂ 填充质量分数达 50% 的 EP/SiO₂ 复合材料。该复合材料的耐腐蚀性能优于纯 EP,而电阻率略有降低。

EP/蒙脱土/2-己基-4-甲基咪唑纳米复合材料 中国科学技术大学^[27] 用动态扭振法研究了不同蒙脱土含量的 EP/有机蒙脱土/2-己基-4-甲基咪唑纳米复合材料的等温固化过程。随固化温度的提高,凝胶化时间和达到最大固化速率的时间缩短,固化速率加快,Avrami 速率常数增大。蒙脱土的加入加速了 EP 体系的固化反应。但对表观活化能的影响不大。

有机硅改性 EP/碳纤维复合材料 西北工业大学等^[28]

对有机硅改性 EP/碳纤维复合材料的性能进行了研究。该材料的拉伸强度达到 558 MPa, 拉伸弹性模量达到 44.0 GPa, 层间剪切强度为 16.6 MPa, 导热系数不超过 0.3 W/(m·K), 氧-乙炔烧蚀的线烧蚀率为 0.049 mm/s, 质量烧蚀率为 0.0595 g/s。

EP 基发泡材料 天津大学^[29]以双酚 A EP 为基体、甲基四氢苯酐为固化剂、偶氮二甲酰胺为发泡剂, 长碳纤维为增强体, 制备了一种可诱导骨再生的 EP 基发泡材料。发现孔隙率是影响发泡材料力学性能的最重要因素, 且存在一临界值; 发泡剂及助剂都是通过改变孔隙率而影响发泡材料的力学性能。随发泡剂含量的增加, 发泡材料的力学性能存在临界转变点; 发泡助剂如氧化锌和硬脂酸锌的加入能有效地降低偶氮二甲酰胺的分解温度, 改善发泡效果。纤维增强能明显地提高发泡材料的力学性能。随长碳纤维含量的增加, 弯曲、剪切和冲击强度较纯 EP 均有大幅度的提高。

2 酚醛树脂及塑料

含硼硅 PF 南京理工大学等^[30]采用氢氧化钡和乙酸锌为催化剂合成了含硼和硅的 PF, 该树脂具有明显的高邻位树脂的特点, 体系粘度低, 合成易于控制; 树脂具有良好的耐热性和阻燃性, 800℃热失重低于 30%, 氧指数大于 47%。

低游离醛高羟甲基含量 PF 南京工业大学等^[31]以 CaO 作催化剂, 合成了低游离醛高羟甲基含量 PF。催化剂含量是影响体系游离醛含量、羟甲基含量的最主要因素。当甲醛与苯酚的质量比为 1.2~1.3 时, 最佳合成工艺条件为: 催化剂与苯酚的质量比为 0.02, 反应温度为 70℃, 反应时间 3 h。

无氮耐燃烧 PF 注射料 哈尔滨绝缘材料研究所^[32]研制了无氮耐燃烧 PF 注射料。该注射料为颗粒状, 无粉尘, 可注射成型, 也可压制成型, 阻燃性和耐漏电起痕性能优异, 使用中不释放氨。

高流动性快速固化 PF 注射料 浙江大学等^[33]采用高邻位 PF 树脂, 复配复合稳定剂和复合型固化剂, 制备了高流动性快速固化注射料。该注射料具有良好的力学性能、热性能及电性能。

PF/苯并恶 共混树脂 航天材料及工艺研究所等^[34]对 PF/苯并恶 共混树脂的反应特性进行了研究, 包括共混树脂的粘度-温度特性、反应动力学参数的计算、共固化机理等。苯并恶 树脂与 PF 几乎能以任意比例混合固化; 苯并恶 质量分数为 40% 的共混树脂的反应活性优于其它配比的共混树脂。

热塑性树脂增韧 PF 北京航空材料研究院等^[35,36]采用热塑性树脂聚苯醚酮 (PEK-C)、聚醚砜 (PES-C) 增韧 PF。PEK-C 使 PF 的韧性提高。PEK-C 的增韧效果优于 PES-C。高性能热塑性树脂增韧 PF 体系形成以热塑性树脂连续相膜状网络包覆 PF 固化物球粒的“网膜-球粒”结构。他们还研究了 PEK-C 增韧 PF 基复合材料力学性能随温度的变化。PEK-C 可提高 PF 基复合材料的层间剪切强度, 但随温度升高, 层间剪切强度逐渐下降, 下降幅度高于未增韧体系; 弯曲

强度随温度升高逐渐下降, 下降幅度低于层间剪切强度, 下降趋势近似呈直线。

PUR 预聚物改性 PF 泡沫塑料 北京化工大学^[37]采用 PUR 预聚物对 PF 进行改性, 研究了预聚物粘度、含量对泡沫粉化程度和回弹性的影响。预聚物的粘度越低, 对 PF 泡沫的粉化性的改善效果越好; 当预聚物的质量分数为 3% 时, 改性泡沫的粉化程度仅为未改性的 40%, 且使泡沫具有一定的弹性, 回弹率大于 60%; PUR 预聚物对 PF 泡沫塑料的改性机理不是简单的物理共混, 同时伴有共聚反应发生。

钼 PF/纳米 SiO₂ 复合材料 武汉科技学院^[38]采用原位聚合法, 用表面处理过的纳米 SiO₂ 粒子对钼 PF 进行填充改性, 制备了钼 PF/纳米 SiO₂ 复合材料。SiO₂ 质量分数为 2% 时, 材料的耐热性和冲击强度达到最大值, 分别为 105℃ 和 4.3 kJ/m²; SiO₂ 质量分数为 4% 时, 材料的拉伸弹性模量和拉伸强度达到最大值, 分别为 1288 MPa 和 30.3 MPa。

PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料 北京航空航天大学^[39]通过溶胶-凝胶反应使正硅酸乙酯在 PF 中发生原位聚合反应, 制得 PF/SiO₂ 二元杂化复合材料, 再将 PF/SiO₂ 二元杂化复合材料与丁腈橡胶 (NBR) 混炼杂化, 制得 PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料。与不含 SiO₂ 的 PF/NBR 复合材料相比, PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的密度、冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量及断裂伸长率、T_g 均有较大提高。

PF/碱处理剑麻纤维复合材料 桂林工学院^[40]用碱处理方法对剑麻纤维进行表面改性, 再与 PF 混合、塑炼、模压成型, 制备了 PF/碱处理剑麻纤维复合材料。经碱处理的剑麻纤维提高了 PF/碱处理剑麻纤维复合材料的综合性能, 其原因与界面作用得到加强有关。

PF/有机蛭石复合材料 武汉理工大学等^[41]用熔融插层法制备了 PF/有机蛭石复合材料。PF/有机蛭石插层复合材料的初始热分解温度达到 506℃ (纯 PF 的初始热分解温度为 445℃), 50% 热失重时的温度为 612.9℃ (纯 PF 的 50% 热失重时的温度为 561.2℃)。

改进 PF 的成碳性能 华东理工大学^[42]自制的改性剂可明显提高热固性 PF 和热塑性 PF 树脂的成碳率, 其中加入质量分数 0.1% 的改性剂可使树脂成碳率提高 7%~8%, 且可明显改善树脂的成碳结构。

3 不饱和聚酯树脂及塑料

新型耐腐蚀 UP 沈阳建筑大学^[43]将聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 醇解, 然后与顺丁烯二酸酐酯化反应制得新型耐腐蚀 UP。醇解温度在 220~240℃、酯化温度在 160~230℃较为合适, 所制 UP 样品在沸水、饱和食盐水、稀盐酸中高温浸泡 4 h 无变化。同时用其制作的浇注体耐腐蚀性良好, 物理力学性能好。

UP 片状模塑料 哈尔滨理工大学等^[44]采用 PUR 预聚物 (PU400) 作增稠剂对带端羟基的 UP 进行增稠, 制备出一种新型 UP 片状模塑料, 增稠剂 PU400 的质量分数应控制在

8%~10%,否则树脂糊无法正常浸渍玻璃纤维。UP 片状模塑料的体积收缩率随 PU400 加入量的增加而明显变小。当 PU400 质量分数为 36% 时,UP 片状模塑料固化物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都维持在一个较高的水平。该 UP 片状模塑料具有良好的贮存稳定性。

液体丁腈胶增韧 UP 中国航天科技集团第四研究院 43 研究所^[45]采用液体丁腈橡胶(XNBR)增韧 298[#] 韧性 UP 及 191DC 脆性 UP。XNBR 能显著增韧 298[#] 韧性 UP,随 XNBR 含量增加,UP 的断裂伸长率、冲击强度明显提高,当质量分数为 5.0% 时,断裂伸长率、冲击强度分别提高约 200%、250%,含量进一步增加时,拉伸强度及弹性模量降低很快。XNBR 对 191DC 脆性 UP 增韧效果不明显,当质量分数为 5.0% 时,UP 的断裂伸长率、冲击强度提高约 30%~40%。XNBR 对两种混合 UP 有明显增韧作用。298[#] 韧性 UP 经 XNBR 增韧后,其玻璃纤维复合材料力学性能比未改性增韧的高。

活性端基 PUR 橡胶改性 UP 济南大学^[46]采用活性端基 PUR 弹性体改性 UP。发现分子量不同的 PUR 降低 UP 固化收缩率的作用效果明显不同,PUR 分子量越大,对 UP 的收缩率影响越大。

亚麻油改性 UP 福建农林大学^[47]研究了采用亚麻油改性的双环戊二烯型 UP 的合成工艺。其最佳反应条件为:一次性混合投料,加成反应温度 124℃,反应时间 2 h, n (饱和酸) n (不饱和酸)=7 93,亚麻油用量 0.06 mol。应用上述工艺条件合成的树脂具有良好的气干性、柔韧性。

双环戊二烯改性 UP 天津合材树脂有限公司^[48]以工业级双环戊二烯为主要原料,采用低温催化方法合成了双环戊二烯改性 UP。双环戊二烯的质量分数低于 85%,原料成本低,合成工艺路线简单,副反应少,合成的 UP 产品具有色浅、粘度低、综合性能好等优点。

UP/BMI 共聚物 河北工业大学等^[49]利用 4,4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI)对 UP 进行共聚改性,显著提高了共聚物的热分解温度和热变形温度,对力学性能的影响不大。

改性 UP 清华大学^[50]针对 UP 固化收缩率大和固化物韧性差的缺点,利用自制的增韧、降收缩添加剂 PMB 对 UP 进行改性。PMB 在多种 UP 中都可以产生明显的第二相结构,PMB 的分子量和含量都存在一个增韧效果的最佳值,较高的固化温度有利于第二相结构的产生。

有机累托石改性 UP 西北工业大学^[51]采用有机累托石改性 UP。有机累托石的加入对 UP 的粘度、凝胶时间均有影响。但不会改变 UP 的固化机理,且可提高 UP 的弯曲强度及耐水煮性。

纳米 TiO₂ 改性 UP 西北工业大学等^[52]研究了纳米 TiO₂ 改性 UP 的固化特性,发现 UP/纳米 TiO₂ 的反应活性高于 UP,固化温度低于 UP,固化时间少于 UP。

纳米 TiO₂ 增强增韧 UP 北京化工大学^[53]研究了纳米

TiO₂ 含量对 UP 拉伸强度、弯曲强度、冲击强度的影响。当纳米 TiO₂ 质量分数为 6% 时,材料的增强增韧效果最好,而且当 TiO₂ 的质量分数为 4%~6% 时,UP/TiO₂ 出现了明显的韧脆转变,纳米 TiO₂ 的加入提高了 UP 的 T_g ,其随 TiO₂ 的含量增加先升后降。

UP/剑麻纤维复合材料 桂林工学院^[54]采用纤维表面乙酰化、氰乙基化,KMnO₄、甲苯二异氰酸酯(TDI)及硅烷偶联剂处理等不同化学方法对剑麻纤维(SF)进行表面处理,然后将 SF 细化,与 UP 共混,通过模压成型制成 UP/SF 复合材料,SF 处理方法对复合材料的电性能、热性能和吸水性影响不大;SF 含量对复合材料的力学性能、吸水性能影响较大,对电性能影响较小,当 SF 质量分数为 10%,采用硅烷偶联剂和 TDI 处理 SF 时,复合材料强度较高、耐磨性好、综合性能较好。

4 聚氨酯树脂及塑料

N-甲基二乙醇胺嵌段 PUR 天津大学^[55]以 N-甲基二乙醇胺为扩链剂合成了阳离子化及肝素化 PUR,该材料强度高,弹性大,且具有较好的血液相容性,是一种理想的生物医用材料。

包装用高含水量 PUR 组合料 兰州华宇创新科技有限公司^[56]研制开发了包装用 PUR 组合料,具有含水量高、料液稳定及成品泡孔细密、均匀等特点。该组合料的含水量约为聚醚多元醇的 24%,其泡沫制品的密度为 9.5 kg/m³,压缩强度为 10.1 kPa。

PUR 阻尼材料 海军工程大学^[57]制备了云母含量不同的 PUR 阻尼材料。增加填料云母含量,有利于提高材料的阻尼减振性能。随着温度的升高,材料的阻尼减振性能呈下降趋势。

室温快速固化医用 PUR 长沙大学等^[58]以三乙醇胺、乙二胺为扩链剂,采用预聚体制得室温快速固化医用 PUR 避孕栓。该 PUR 在室温条件下的固化时间为 25 min。可在反应开始后 15 min 内用注射器将 PUR 预聚物与扩链组分的混合物注入人体内,并在人体内固化形成避孕栓。PUR 避孕栓的柔软性、环境适应性均较好。

环保型双组分 PUR 弹性体 淄博诺威聚氨酯股份有限公司^[59]采用聚醚多元醇、MDI 和扩链剂 E-300 为原料,制备了性能良好的环保型双组分 PUR 弹性体,当其制品的邵氏硬度 A 为 80 时,拉伸强度为 15 MPa,撕裂强度为 64 kN/m,断裂伸长率为 500%。

PUR/聚苯胺抗静电材料 中国工程物理研究院化工材料研究所^[60,61]以聚苯胺粉末为抗静电剂,合成了 PUR/聚苯胺抗静电材料。聚苯胺微粒能较均匀地分散在 PUR 基体中,添加少量聚苯胺粉末也能赋予材料抗静电的性能。当聚苯胺质量分数在 5%~20% 时,其拉伸强度下降的幅度较小,而其抗静电性能却显著提高。该抗静电材料在室温下具有很好的稳定性,但在高温高湿环境下则较易失去抗静电性能,作为包装用抗静电材料完全能够满足抗静电要求。

PUR 微孔弹性体 兰州理工大学^[62]以聚酯多元醇 POL-2016、聚醚多元醇 PPG-330N、异氰酸酯 MT 和 MDI-100LL、交联剂乙二醇和 TMP 等为主要原料,采用半预聚法制备 PUR 微孔弹性体,发现当 POL-2016 与 PPG-330N 的质量比为 60/40、NCO 质量分数为 6%~6.5% 时,弹性体综合性能较佳。

端羟基聚丁二烯/异佛尔酮二异氰酸酯基 PUR 弹性体 航天科工集团江河化工厂^[63]以端羟基聚丁二烯(HTPB)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料合成了预聚体,采用 3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)作为交联剂,制备了 HTPB/IPDI 基 PUR 弹性体。合成的 PUR 预聚体具有良好的贮存性能。调整 PUR 预聚体中 NCO 含量和交联剂含量及高温热处理都能够提高 HTPB/IPDI 基 PUR 弹性体的力学性能。当预聚体中 NCO 质量分数约为 5.68%、NCO 与 NH_2 的摩尔比为 1.20、在 120℃ 热处理时间为 2 h 时,可获得力学性能较佳的 HTPB/IPDI 基 PUR 弹性体。

TiO_2 增强型 PUR 弹性体 中国科学院兰州化学物理研究所^[64]采用三步法合成了金红石型 TiO_2 -R 和锐钛矿型 TiO_2 -A 增强 PUR 弹性体。 TiO_2 -R 较 TiO_2 -A 能更好地分散于 PUR 弹性体中。 TiO_2 -R 增强 PUR 弹性体的力学性能优于 TiO_2 -A 增强 PUR 弹性体。当 TiO_2 -R 质量分数为 4%~5% 时, TiO_2 -R 增强 PUR 弹性体具有最佳的综合力学性能。

包装胶辊用 PUR 弹性体 青岛科技大学^[65]以聚四氢呋醚二元醇(PTMG)、甲苯二异氰酸酯(TDI 80/20)为原料,制备游离 NCO 质量分数约为 5.5% 的预聚体,与扩链剂 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)混合后,在模内 120℃ 硫化 2 h 脱模,100℃ 后硫化 8 h,制得包装胶辊用 PUR 弹性体,可达到指标要求。

有机硅改性 PUR 弹性体 中国科学院广州化学研究所^[66]以聚氧化丙烯二醇或聚氧化丙烯三醇、氨乙基氨丙基聚二甲硅氧烷、甲苯二异氰酸酯为原料,在无溶剂条件下制备预聚体,以二甲硫基甲苯二胺为固化剂,合成了一系列有机硅改性 PUR 弹性体。与未改性的 PUR 弹性体相比,改性的 PUR 弹性体具有更优良的力学性能、耐热性及表面疏水性。

PUR/纳米蒙脱土复合材料 河南科技大学^[67]以低不饱和度聚醚二醇为软段、二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段,以十八烷基胺改性的有机蒙脱土为填料,采用 PUR 本体预聚法,利用原位插层聚合合成了 PUR/纳米蒙脱土复合材料。随蒙脱土含量的增加,复合材料的羰基氢键减少, T_g 降低。与纯 PUR 相比,PUR/纳米蒙脱土复合材料的拉伸强度和断裂伸长率同时提高,表现出较好的力学性能。

增强 PUR 硬质泡沫 复旦大学^[68]研究 SiO_2 和玻纤增强剂对 PUR 硬质泡沫冲击性能的影响。 SiO_2 不能增强 PUR 硬质泡沫的冲击性能;用 2.5% KH550 偶联剂四氢呋喃溶液处理的玻纤作增强剂,PUR 硬质泡沫的冲击强度显著提高,

玻纤质量分数为 3% 时,材料的冲击强度最大。

阻燃型 PUR 硬质泡沫 兰州华宇创新科技有限公司^[69]以国产苯酐聚酯多元醇为主要原料,制备了组合聚醚,用其与多异氰酸酯反应,制备了阻燃型 PUR 硬质泡沫,其氧指数大于 28%,达到了 GB/T 8624-1997 中 B₂ 级氧指数的要求。

航空用阻燃 PUR 硬质泡沫 山西省阳泉市泡沫塑料有限公司^[70]采用在多亚甲基多苯基异氰酸酯中加入特种混合多元醇、复合阻燃剂等的配方体系,通过反应注射模塑(RIM)工艺,制备出一种新型航空用阻燃 PUR 硬质泡沫。所制备的阻燃 PUR 硬质泡沫具有优良的阻燃性能、绝热保温性能和力学性能,其密度为 0.28 g/cm³,邵氏硬度 A 为 85,压缩强度为 7.2 MPa,拉伸强度为 6.9 MPa,导热系数为 0.03 W/(m·K),氧指数为 32%,已在航空领域得到广泛应用。

纳米 TiO_2 增强 PUR 硬质泡沫 国防科学技术大学等^[71]采用大功率超声波,将纳米 TiO_2 颗粒分散到甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)体系内,然后与聚醚多元醇聚合制得了纳米 TiO_2 增强的 PUR 硬质泡沫。当纳米颗粒质量分数达到 7%~10% 时,PUR 硬质泡沫的压缩强度和冲击强度达到最大。压缩强度与冲击强度分别提高 20% 和 30% 以上。

高抗湿热老化 PUR 高回弹泡沫 江阴友邦聚氨酯有限公司^[72]通过选用合适原料,调整配方,研制出性能达到欧洲湿热老化标准的高抗湿热老化的 PUR 高回弹泡沫,并在汽车厂家应用,经检测,其所有性能指标均达到要求。

PUR 复合泡沫 北京航空航天大学等^[73]研究了几种不同密度、不同玻璃微珠填充比的 PUR 复合泡沫的动态压缩性能。动态应力-应变曲线与准静态压缩加载下的应力-应变曲线具有相同的特征;高密度复合泡沫的屈服强度随应变率的增加而增加,中、低密度复合泡沫的屈服强度随应变率的增加先升后降。

5 双马来酰亚胺树脂及塑料

BMI 三维编织芳纶纤维复合材料 天津大学^[74]采用树脂传递模塑(RTM)工艺制备 BMI 三维编织芳纶纤维复合材料。与未处理 BMI/芳纶纤维复合材料相比, H_3PO_4 处理的复合材料的弯曲强度从 370 MPa 提高到 423 MPa,弯曲弹性模量从 20 GPa 提高到 27 GPa,冲击强度从 80 kJ/m² 提高到 111 kJ/m²。

改性 BMI 模塑料 桂林电器科学研究所^[75]以二苯甲烷型 BMI、二烯丙基双酚 A 等经熔融预聚制得改性 BMI 树脂。改性的 BMI 具有优异的耐热性,模压成型工艺好。BMI 模压制品具有较优的力学、电气性能,可用作轴承材料、密封材料和耐磨材料。

环氧改性 BMI 西北工业大学等^[76]利用 TDE-90 EP 改性 4501A BMI 获得了适于缠绕成型和手糊成型的高性能树脂基体。该树脂基体具有较好的工艺性、较低的介电损耗,在 155℃ 时,其强度和模量的保留率均高于 TDE-85 EP。

共混复合材料适合于高温、高速机载雷达罩生产。济南大学^[77]用 EP 改性 BMI, 改性后的树脂韧性好、耐高温, 并具有优异的电绝缘性能。用改性后的树脂与无碱玻璃布制备了铺覆性能好、储存时间长、粘接性能优良的预浸玻璃布。由预浸玻璃布压制的层压板具有优异的力学、电气性能。

BMI 复合材料 西北工业大学^[78]考察了石墨、纳米 Si_3N_4 的添加量对 BMI 复合材料摩擦性能和力学性能的影响。纳米 Si_3N_4 在改善 BMI 的摩擦磨损性能方面比石墨更有效。当纳米 Si_3N_4 的质量分数为 1.5% 时, 复合材料的摩擦磨损性能最佳, 摩擦系数降为 0.25, 磨损率下降 72%。

6 其它

芳烷基酚树脂 东材企业集团公司塑料层压研究所^[79]用二甲苯甲醛树脂、苯酚和甲醛等合成热固性芳烷基酚树脂。当二甲苯甲醛树脂与苯酚的比例在 1: (0.8 ~ 1) 时, 随苯酚量的增加, 高温下其力学强度增大; 苯酚与甲醛的比例在 1: (0.8 ~ 1.2) 时, 随甲醛量的增加, 反应速率加快, 树脂的软化点和粘度增高, 但成型时间不易控制。用芳烷基酚树脂制作的玻璃布层压板能满足 H 级绝缘材料的性能要求, 其耐热性能完全满足 H 级绝缘材料的高温使用条件。

改性氰酸酯树脂 西北工业大学^[80, 81]采用 E-51 EP 与氰酸酯树脂共聚以改善氰酸酯树脂的韧性, EP 可以明显改善氰酸酯树脂的韧性, 随 EP 用量的增加, 改性树脂的冲击强度和弯曲强度增加, 当 EP 质量分数为 30% 时改性树脂的冲击强度和弯曲强度达到 12.8 kJ/m² 和 138 MPa。该校以 E-51 EP 改性双酚 A 型氰酸酯树脂为基体制备了碳纤维复合材料。5% 的 E-51 EP 可使该树脂的弯曲强度和冲击强度分别由原来的 95.6 MPa 和 9.24 kJ/m² 提高到 117.8 MPa 和 12.58 kJ/m², 热变形温度仅下降 8℃。水煮对氰酸酯树脂/碳纤维复合材料的层间剪切强度有较大影响, 对弯曲性能影响较小。该材料适合作为长期在太空环境中使用的结构材料。

芳基乙炔聚合物 上海新天和树脂有限公司等^[82]合成了具有耐高温性能的芳基乙炔聚合物 (PAA), 该材料的室温储存稳定性较差, 可在高温下直接固化, 在 300℃ 时可完全固化。PAA 固化物的 T_g 为 316.3℃, 起始热分解温度高达 503℃, 最大热分解温度为 663℃, 900℃ 时成碳率为 84%。PAA 可以作为新型耐烧蚀材料使用。

聚醚酰亚胺树脂和聚氨基酰胺树脂 四川大学^[83]采用自制的 2,2'-(1,3-苯) 双(4,5-二氢) 恶唑分别与热塑性 PF 树脂或 DDM 进行聚合反应制得了聚醚酰亚胺树脂 (PEAR) 和聚氨基酰胺树脂 (PAAR)。PEAR 的冲击强度达到 6 kJ/m² 以上, 弯曲强度达到 100 MPa 以上, 且电绝缘性能优良, 可作为 H 级绝缘材料使用; PAAR 的冲击强度最高达到 22 kJ/m², 弯曲强度达到 202 MPa, 电绝缘性能较 PEAR 稍差, 但仍可作为 H 级绝缘材料使用。

热固性双亲聚合物 合肥工业大学等^[84]以自制聚合大分子表面活性剂 HTP 与丙烯酸酯类单体进行无皂微乳液五

元共聚制备了可热固化双亲(亲水、亲油) 聚合物。讨论了微乳液形成的条件, 以及聚合温度和水溶性丙烯酸酯类单体含量对双亲聚合物形态和结构的影响。

新型苯并恶 北京化工大学^[85]以双酚 A、多聚甲醛和烯丙基胺为原料, 采用无溶剂法合成出具有反应性烯丙基基团的新型苯并恶, 所得产物的结构与组成与预期产物相当符合; 在恶分子中引入烯丙基基团能够有效增大固化产物的交联度, 阻止胺单元的热分解, 有利于提高恶的动态力学性能和耐热性能。

含尿素的苯并恶 华中科技大学^[86]以尿素、苯酚、甲醛等为原料, 采用无溶剂法和有溶剂法分别合成了新型苯并恶预聚体。并以苯并恶预聚体为胶液、无碱玻璃布为基材, 经浸胶、烘焙、压制制得玻璃布层压板, 该材料具有优良的力学、耐热、电绝缘、耐水及耐化学药品性能。可作为结构及电绝缘材料使用。

参考文献

- 1 王金涛, 等. 中国塑料, 2004, 18(9): 22
- 2 王金涛, 等. 绝缘材料, 2004(5): 10
- 3 苏祖君, 等. 纤维复合材料, 2004, 21(3): 6
- 4 刘学清, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 111
- 5 王金涛, 等. 热固性树脂, 2004, 19(6): 15
- 6 胡波年, 等. 中国塑料, 2004, 18(10): 28
- 7 宣宣宁, 等. 合成树脂及塑料, 2004, 21(5): 35
- 8 侯文龙, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1): 140
- 9 初增泽, 等. 热固性树脂, 2004, 19(3): 1
- 10 周东辉, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 122
- 11 张铭, 等. 塑料工业, 2004, 32(5): 11
- 12 周洪青, 等. 绝缘材料, 2004(3): 20
- 13 惠雪梅, 等. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 18
- 14 张之圣, 等. 材料工程, 2004(10): 50
- 15 赵敏, 等. 塑料工业, 2004, 32(9): 11
- 16 周莹, 等. 中国塑料, 2004, 18(1): 25
- 17 李莘红, 等. 塑料工业, 2004, 32(3): 44
- 18 盛磊, 等. 宇航材料工艺, 2004, 34(2): 62
- 19 王娜, 等. 材料工程, 2004(9): 60
- 20 鹿海军, 等. 中国塑料, 2004, 18(5): 51
- 21 韦春, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 19(4): 129
- 22 黄先威, 等. 中国塑料, 2004, 18(12): 8
- 23 黎艳, 等. 中国塑料, 2004, 18(8): 40
- 24 罗炎, 等. 绝缘材料, 2004(3): 12
- 25 韩永芹, 等. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 10
- 26 赵伟, 等. 热固性树脂, 2004, 19(5): 11
- 27 陈大柱, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 182
- 28 郭亚林, 等. 材料工程, 2004(9): 42
- 29 雷雨, 等. 热固性树脂, 2004, 19(2): 9
- 30 杜扬, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 19(4): 44
- 31 伏传龙, 等. 热固性树脂, 2004, 19(5): 17
- 32 银贵晨. 工程塑料应用, 2004, 32(12): 35
- 33 范宏, 等. 中国塑料, 2004, 18(2): 63
- 34 孙明宙, 等. 宇航材料工艺, 2004, 34(6): 33

35 刘俊先,等. 热固性树脂,2004,19(1):5

36 刘俊先,等. 热固性树脂,2004,19(2):12

37 程珏,等. 塑料工业,2004,32(1):7

38 刘晓洪,等. 塑料工业,2004,32(7):18

39 李智,等. 工程塑料应用,2004,32(3):20

40 才红,等. 工程塑料应用,2004,32(3):28

41 余剑英,等. 材料工程,2004(4):20

42 张衍,等. 宇航材料工艺,2004,34(2):30

43 刘运学,等. 玻璃钢/复合材料,2004(5):44

44 张玉军,等. 工程塑料应用,2004,32(5):7

45 周文英,等. 热固性树脂,2004,19(1):1

46 葛曷一,等. 玻璃钢/复合材料,2004(3):25

47 蔡碧琼,等. 热固性树脂,2004,19(4):5

48 肖淑红,等. 热固性树脂,2004,19(6):8

49 李英,等. 中国塑料,2004,18(7):64

50 杨睿,等. 高分子材料科学与工程,2004,20(1):108

51 袁莉,等. 塑料工业,2004,32(2):12

52 徐颖,等. 高分子材料科学与工程,2004,20(3):129

53 张毅,等. 中国塑料,2004,18(2):35

54 牟秋红,等. 塑料工业,2004,32(3):36

55 孟舒献,等. 中国塑料,2004,18(3):44

56 王娟,等. 聚氨酯工业,2004,19(1):29

57 赵培仲,等. 聚氨酯工业,2004,19(5):23

58 方志薇,等. 工程塑料应用,2004,32(6):40

59 陈海良,等. 聚氨酯工业,2004,19(2):31

60 邓建国,等. 聚氨酯工业,2004,19(5):19

61 邓建国,等. 工程塑料应用,2004,32(11):28

62 彭采宇,等. 塑料工业,2004,32(4):10

63 邹德荣,等. 聚氨酯工业,2004,19(2):14

64 倪平,等. 聚氨酯工业,2004,19(2):6

65 赵菲. 聚氨酯工业,2004,19(3):32

66 陈精华,等. 聚氨酯工业,2004,19(1):12

67 宋晓艳,等. 高分子学报,2004(5):640

68 秦桑路,等. 玻璃钢/复合材料,2004(1):18

69 王娟,等. 聚氨酯工业,2004,19(2):37

70 邹军. 工程塑料应用,2004,32(8):19

71 高四,等. 材料工程,2004(2):3

72 张勇,等. 聚氨酯工业,2004,19(1):26

73 卢子兴,等. 中国塑料,2004,18(3):67

74 贾志刚,等. 玻璃钢/复合材料,2004(6):20

75 黄新东. 绝缘材料,2004(4):7

76 宫兆合,等. 宇航材料工艺,2004,34(3):27

77 葛曷一,等. 工程塑料应用,2004,32(6):37

78 颜红侠,等. 材料工程,2004(2):29

79 赵成,等. 绝缘材料,2004(2):11

80 杨洁颖,等. 中国塑料,2004,18(2):16

81 任鹏刚,等. 中国塑料,2004,18(5):38

82 丁学文,等. 合成树脂及塑料,2004,21(5):50

83 沈红,等. 宇航材料工艺,2004,34(2):33

84 方治齐,等. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):70

85 张炳伟,等. 热固性树脂,2004,19(2):1

86 吴迎春,等. 工程塑料应用,2004,32(9):39

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2004

Luan Weitao, Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Zhang Rui, Liu Hongchao

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

ABSTRACT The research and development of thermosetting resins and plastics in 2004 were listed respectively. 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, the synthesis of main thermosetting resins with new structure and new type thermosetting plastics became the re-search emphases gradually.

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

塑料饮用水桶面临四大困惑

最近统计数据显示,去年全国塑料饮用水桶的产销量达到2 000万只。在快速发展的同时,塑料饮用水桶的原料国产化不足、质量参差不齐、行业标准缺失、回收利用不力等4大困惑也日益显露。原料配套是首先要解决的问题。从上世纪90年代广东珠海中富工业集团公司率先进国外聚碳酸酯(PC)饮用水桶生产线开始,10年内我国已拥有塑料饮用水桶生产线100条,年生产能力超过2 000万只。但由于国产的食品级PC在性能上尚难完全满足塑料水桶生产的要求,因此几乎所有生产企业都饱受原料不足的困扰。产品质量不稳定是第二大发展瓶颈。虽然目前市场上正规厂家生产的塑料水桶还是占绝大多数,但由于直饮市场竞争加

剧,而且近年来PC价格居高不下,一些小型水厂为追求低成本开始使用废塑料桶料甚至垃圾塑料生产塑料饮用水桶。另外,行业标准的缺失也直接制约了塑料水桶市场的发展。虽然目前已有2000年开始实施的《聚碳酸酯(PC)饮用水罐》标准,部分省市也制定了地方标准,但PET桶等其它材料加工制作的饮用水桶尚没有国家或行业产品标准规范,也没有不允许生产使用的禁令,使得部分产品极易产生质量问题。而废旧塑料饮用水桶回收利用的不力也使整个行业存在隐患。尽管塑料饮用水桶可重复使用,但也有使用期限。但目前对损坏、淘汰的PC饮用水桶尚没有特别的回收再利用措施,更没有限制其回收品再次被用于食品包装容器中的相关政策和标准。(周成)