

2003 年我国热固性工程塑料进展

张 振 赵志鸿 柳洪超

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 根据 2003 年国内公开发表的文献, 分类叙述了我国在热固性树脂及塑料方面的研究进展。热固性塑料的研究仍然集中在热固性大品种树脂的改性、精细化、功能化和专用化方面。用纳米粒子、晶须材料改性环氧树脂以提高其力学性能、热性能, 改进酚醛树脂的烧蚀、阻燃、耐磨性能, 改善聚氨酯材料的阻燃性、力学性能及抗静电性能等, 成为 2003 年我国热固性塑料行业的研究重点。

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

根据国内公开发表的文献, 2003 年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的改性、精细化、功能化及专用化方面。对环氧树脂 (EP) 改性研究较多的是添加 SiO_2 、 CaCO_3 、膨润土、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等纳米材料, 四脚状氧化锌 (T-ZnO)、硼酸铝、钛酸钾、硫酸钙等晶须材料。在酚醛树脂 (PF) 研究方面, 仍以改进 PF 的耐热性、阻燃性、烧蚀性、耐磨性为主, 已有科研人员开始进行防霉性 PF、油性 PF 等功能性材料的研究。对不饱和聚酯树脂 (UP), 今年的文献报道量比去年少一些, 研究方向主要集中在不饱和聚酯纤维复合材料方面。对聚氨酯 (PUR) 的研究主要目标是提高 PUR 硬泡的阻燃性、力学强度、抗静电性能等。笔者按材料类型分别叙述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

微波固化 EP/ SiO_2 复合材料 四川大学^[1] 采用微波固化制得了 EP/ SiO_2 复合材料, 其弹性模量和线性热膨胀系数随微波辐射时间的增加而变化, 并在一定时间内趋于定值, 而热导率随微波辐射时间的增加而减少。

纳米 SiO_2 - x 改性 EP 复合材料 北京理工大学^[2] 采用偶联剂处理 SiO_2 - x 表面, 通过超声波震荡使纳米 SiO_2 - x 在 EP 中分散, 制得了 EP/纳米 SiO_2 - x 复合材料。当纳米 SiO_2 加入比例为 5.25% 时, 拉伸强度达到最大值, 提高了 26%, 当纳米 SiO_2 加入比例为 3.5% 时, 无缺口冲击强度提高了 30%。

EP/纳米 SiO_2 复合材料 浙江大学^[3] 利用超声波和偶联剂处理的方法, 将不同比例的纳米 SiO_2 与 EP 复合, 制备了 EP/纳米 SiO_2 复合材料。纳米 SiO_2 可有效改善 EP 的摩擦性能。当纳米 SiO_2 含量为 6% 时, 磨损率最小, 显微硬度大于纯 EP。

纳米 CaCO_3 填充 EP 北京科技大学^[4] 采用超声波振动和硅烷偶联剂处理两种方法改进 CaCO_3 在 EP 中的分散效果, 制备的复合材料性能得到较大改善。纳米 CaCO_3 的最佳用量为 3%, 此时拉伸强度达到 45 MPa, 断裂伸长率为 4.6%, 冲击强度为 58 J/m²。

EP/膨润土纳米复合材料 哈尔滨理工大学^[5] 利用膨

润土插层方法对 EP 改性, 合成出 EP/膨润土纳米复合材料。X 射线衍射表明, 采用十八烷基铵制备有机膨润土, 经环氧溶胀后有机阳离子以 46.6° 的斜立式存在于硅酸盐片层间, 能够制得部分剥离的 EP/膨润土纳米复合材料。

EP/热致性液晶聚酯共混物 湘潭大学^[6] 通过溶液浓缩法合成了热致性液晶聚酯 (PHDT), 并将 PHDT 与 EP 共混, 制得了 EP/PHDT 共混物。加入 5% 的 PHDT, 可使共混物的冲击强度、弯曲强度及玻璃化转变温度分别增加 80.1%、20.5% 和 15℃。

双酚 A 型含氮 PF 改性 EP 天津大学^[7] 以双酚 A、甲醛和三聚氰胺等为原料合成了含氮 PF, 用它改性环氧树脂, 制得了电性能良好且阻燃性能优异的阻燃环氧树脂。

T-ZnO 晶须增强 EP 复合材料 沈阳工业学院^[8] 以 T-ZnO 晶须为增强剂, EP 为基体制备了 T-ZnO 晶须增强 EP 复合材料。该复合材料具有各向同性的力学性能, 当 T-ZnO 含量为 6% 时, 拉伸强度提高到 169%, 冲击强度提高到 300%, 而压缩强度略有下降。

硼酸铝晶须增强 TDE-85 型 EP 复合材料 西北工业大学^[9] 以硼酸铝晶须为增强剂, 以 4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯 (TDE-185)/甲基纳狄克酸酐 (MNA) 作为基体, 采用浇注成型工艺制备晶须增强 EP 复合材料。晶须可明显改善体系的力学性能和耐热性能, 其弯曲强度随晶须含量的增加而提高, 当晶须含量超过一定量时, 弯曲强度反而呈降低趋势。晶须对体系冲击强度的影响较小, 体系的热变形温度随晶须含量的增加而提高, 当晶须含量为 15% (质量分数) 左右时, 体系的综合性能较好。

钛酸钾晶须及硫酸钙晶须改性 EP 西北工业大学等^[10] 应用硅烷及钛酸酯偶联剂对钛酸钾晶须及硫酸钙晶须进行表面处理, 考察了晶须对 EP 力学性能、工艺性的影响。硅烷的表面处理效果较钛酸酯好。钛酸钾晶须添加到 EP 中后, 材料的弯曲强度随晶须含量的增加逐渐提高, 在晶须含量为 8% 时达到最大值。材料的弯曲弹性模量随晶须含量的增加逐渐增加, 冲击强度稍有降低。体系中添加硫酸钙

晶须后,材料的性能也得到一定程度的提高。硫酸钙晶须对 EP 工艺性的影响较钛酸钾晶须小。

EP/PF 树脂乳液 3240 玻璃布层压板 中国兵器工业集团第五三研究所^[11]采用 EP/PF 乳液制造 3240 玻璃布层压板。采用这种制造方法可节约大量昂贵的有机溶剂,降低成本,减少环境污染。对利用乳液工艺和有机溶剂工艺制造的配比相同的 3240 层压板的性能测试表明,两种层压板性能相当,其物理力学性能及电性能均达到 GB 1303-1977 标准的要求。

EP/微胶囊红磷电子电气封装材料 中南大学^[12]以 EP 为基体,微胶囊红磷为阻燃剂,制备了电子电气封装材料。当微胶囊红磷添加量为 10 份时,材料的阻燃性能为 UL94 V-0 级,氧指数从 19.5% 提高到 28.2%。当添加量为 14 份时,材料拉伸强度从 48.84 MPa 下降到 46.92 MPa,弯曲强度先略有提高而后稍降低,冲击强度从 9.29 kJ/m² 提高到 10.28 kJ/m²。

EP/不锈钢短纤维梯度功能复合材料 秦皇岛电机总厂等^[13]用离心法制备出以不锈钢短纤维为填充材料的 EP 基梯度功能材料。当 EP 的粘度为 35 Pa·s、离心转速为 500~1500 r/min 时,可以制备出不同纤维梯度分布的 EP 基梯度功能材料,梯度可以呈近似线性。不锈钢短纤维含量为 4.5%~5.5% (体积分数) 时,有一导电阈值,高出此值的部分是导体,低于此值的部分是绝缘体。

EP/碳布及碳纤维材料管 国防科技大学^[14]采用硅橡胶热膨胀模塑成型工艺,以 EP648 为基体体系,碳纤维和碳纤维织物为增强体系,采用干法铺层方式,制备出了内、外径尺寸的偏差基本在要求许可范围内的 EP/碳布及碳纤维复合材料管,但在测定其压缩性能时,过早出现压缩屈服现象,致使管的压缩强度偏低。他们建议对硅橡胶芯模材料的选择、热膨胀设计和预浸料纤维的铺层设计等关键环节继续深入研究。

高压电缆附件用真空浇注 EP 郑州电缆(集团)股份有限公司^[15]对 EP 真空浇注绝缘材料的配方体系、工艺特性等进行研究,使用 E-144 EP100 份、苯酐 60 份、增韧剂 5 份及适量偶联剂和填料,在 120℃ 下充分混匀,而后真空浇注,并在 120~150℃ 下固化 12 h,获得了性能优良的高压电缆附件。

EP 灌封材料 航天第四研究院 43 研究所^[16]利用 E-39D 双酚 A 型 EP 与酸酐固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐 (METHPA)、 α -Al₂O₃ 填料及其它添加助剂,经机械共混固化后,得到具有优异电气性能和耐候性能的灌封体系。探讨了影响 EP 灌封材料工艺性的各种因素,通过对填料表面偶联处理实现了填料粒子在 EP 基体中的良好分散,得出了具有良好工艺性的 EP 灌封材料的工艺条件。

聚丙烯酸丁酯/聚甲基丙烯酸甲酯 (PBA/PMMA) 核壳型粒子增韧 EP 四川大学等^[17]采用种子乳液聚合方法制得 PBA/PMMA 核壳型粒子乳液,用破乳法获得了 PBA/PM-

MA 核壳型粒子,并对其进行了红外光谱及乳液相容性表征。PBA/PMMA 核壳型粒子对 EP CYD-128 增韧改性研究表明,当用量为 EP 用量的 2% 时,冲击强度有明显提高。

有机硅改性 EP 体系 西安交通大学^[18]用少量有机硅树脂对 EP 进行改性,然后利用多功能电子能谱研究了复合体系中有有机硅树脂的迁移特性,研究了有机硅与 EP 复合体系的介电温谱和动态力学性能。结果表明,在 EP 复合体系中,有机硅树脂具有表面富集趋势;随着硅树脂浓度的增加,相对介电常数减小,介电损耗因数在低温区无明显改变,而在高温区则有较明显的增大;储能模量随硅树脂浓度的增加而降低,损耗模量峰值随之而升高。

酸酐固化聚二甲基硅氧烷改性 EP 南京工业大学^[19]合成了聚二甲基硅氧烷与 EP 的增容剂,以甲基四氢苯酐为固化剂固化聚二甲基硅氧烷改性 EP 体系。加入增容剂可提高 EP 与聚二甲基硅氧烷的相容性。当聚二甲基硅氧烷的含量为 10% 时,改性 EP 体系的力学性能最好,冲击强度提高 70.2%,断裂伸长率提高 134%,弯曲强度提高 152.6%。加入聚二甲基硅氧烷可提高 EP 体系的热稳定性,在 450℃ 时改性 EP 体系的失重率从原来的 81.66% 降至 69.77%,热分解温度从 528.4℃ 提高到 631.5℃。

咪唑封端扩链脲改性 EP 南开大学^[20]以端羟基聚环氧丙烷 1000、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2-甲基咪唑为原料,合成了扩链脲 (TI)。用 TI 改性 EP/MTHPA,当 TI 含量为 10% 时,体系冲击强度最大,含量为 5% 时 T_g 最大,体系冲击断裂呈韧性断裂。

纳米 Al(OH)₃/磷酸酯阻燃 EP 南京理工大学^[21]以 E-20 型 EP (601[#]) 和邻甲酚醛 EP (CJF-43) 作为基体,用有机硅偶联剂预处理过的纳米 Al(OH)₃ 和磷酸三苯酯作为阻燃剂,双氧胺及咪唑衍生物作为固化剂,制备了环境友好型纳米 Al(OH)₃/磷酸酯阻燃 EP 体系,利用差热分析对 EP 体系进行了研究,求得了固化工艺温度,为确定合理固化工艺提供了依据。固化反应的表现活化能为 58.35 kJ/mol,固化反应级数为 0.88。纳米 Al(OH)₃/磷酸酯对 E-20 型 EP 具有良好的协同阻燃效果。

低粘度 EP 固化体系 武汉理工大学^[22]在酸酐固化的 EP 中,加入低粘度非环氧交联剂,有效地降低了树脂体系的粘度。该树脂体系在室温下具有较长的适用期,加热到 50℃ 以上能快速发生反应,使树脂粘度激增。优选配方为: E-44 型 EP 100 份、酸酐固化剂 75 份、交联剂 30 份,固化温度为 60℃,后固化温度为 150℃。该改性 EP 体系粘度低,反应活性高,力学及物理性能优异,长期使用温度可达 140℃,适合 RTM 成型工艺。

超支化聚酯型 EP 四川大学^[23]用多元酸酐与环氧氯丙烷开环聚合制备了端羟基超支化聚酯,在碱作用下对其进行闭环反应合成了超支化聚酯型 EP,该树脂的环氧值可达 2.3 mmol/g,环氧化反应的转化率达到 57%。

中温固化阻燃 EP/芳纶复合材料 北京航空材料研究

院^[24]研究了 3233 型 EP 体系的粘度-温度关系、凝胶时间-温度关系、热力学性能、垂直燃烧性能和力学性能。结果表明,树脂体系的加压范围宽,工艺适应性强,具有良好的韧性;100℃以下具有较长的贮存期。复合材料的玻璃化转变温度达到 130℃,阻燃性能达到 FV-0 级,物理力学性能和耐热性能较好,夹层结构的滚筒剥离强度高。

EP/碳布复合材料 西安航天复合材料研究所^[25]研究了不同树脂含量下,EP/碳布复合材料的经向拉伸和纬向压缩性能,并初步探讨了树脂含量对复合材料拉伸、压缩性能的影响机理。树脂含量对复合材料力学性能的影响较大,当树脂的质量含量为 42%~45%时,拉伸、压缩性能较好。

辐照改性 EP/聚对苯撑苯并二恶唑(PBO)纤维复合材料 哈尔滨工业大学等^[26]通过纤维浸润试验、NOL 环层间剪切试验和扫描电子显微镜(SEM)分析证明,PBO 纤维经 γ 射线辐照后对纤维浸润性能及 EP/纤维界面性能具有一定影响,经辐照接枝改性的 PBO 纤维与环氧基体的 NOL 环层间剪切强度从 10.2 MPa 提高到 23.1 MPa,提高幅度达 130%。

2 酚醛树脂及塑料

含硼硅 PF 南京理工大学^[27]采用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和乙酸锌为催化剂合成了含硼硅 PF。该树脂具有良好的耐热性和阻燃性,800℃时的热失重低于 30%,氧指数大于 47%,有机硅链段的引入可降低树脂的表面能。

高交联密度 PF 中国兵器工业集团第五三研究所^[28]以较高的甲醛(F)苯酚(P)比(物质的量之比),采用复合催化剂制得高交联密度 PF。当 F/P 为 1.6 和 1.8 时,合成反应过程平衡,PF 炭化率较高,玻纤/PF 复合材料的抗烧蚀性能好。

新型高残碳 PF 华东理工大学^[29]采用热重分析和高效液相色谱法对高残碳 PF 的性能进行了分析。与其它 PF 相比,高残碳 PF 具有较高的热分解温度和表观活化能,700℃残碳率大于 75%,热性能和耐烧蚀性能优于传统耐烧蚀 PF。

苯基苯酚改性 PF 华东理工大学^[30]利用红外光谱对苯基苯酚改性 PF 进行了结构鉴定,并通过分析谱图中羟甲基、醚键含量的变化,研究了缩聚温度、聚合度对树脂结构的影响。选择适当的反应条件可提高树脂残碳率。聚合度大,树脂结构中羟甲基含量下降,醚键含量上升,不利于残碳率提高。缩聚反应温度高,则醚键含量也相对较高,残碳率下降。固化反应主要是羟甲基之间及羟甲基与苯环上邻、对氢的缩合反应。

热塑性树脂增韧 PF 北京航空材料研究所^[31,32]采用聚苯醚酮(PEK-C)为增韧剂制备了 PF 树脂复合材料。随着 PEK-C 含量提高,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度先下降,后升高。断裂韧性随 PEK-C 含量增加而增大。当 PEK-C 含量为 40%时,复合材料的冲击强度达 883 J/m²,弯曲弹性模量、拉伸强度变化不大。PEK-C 增韧 PF 体系形成了

一种独特的相结构,即以热塑性树脂膜和固化后的 PF 膜形成连续相,PF 固化球粒为分散相的“网膜-球粒”结构,这种结构使增韧体系的韧性提高。

聚砜、复合增韧剂改性 PF 模塑料 西北工业大学^[33]采用聚砜、复合增韧剂对 PF 模塑料改性制得了一种耐油性 PF 模塑料。分别在 200℃和 170℃的仪表油中浸泡 24 h 和 100 h,该材料除垂直纤维方向的强度外,各项性能保持率达 95%。浸泡后,除介电强度稍有下降外,其它各项电绝缘性能均有所改善。

橡胶改性 PF 山东大学^[34]考查了丁腈、羧基丁腈、丁苯、丁苯吡四种橡胶对 PF 的改性效果。羧基丁腈橡胶改性 PF 的磨损率最低,其综合性能优于其它三种橡胶改性的 PF。

苯胺衍生物改性 PF 北京航空航天大学等^[35]以苯胺衍生物为改性剂,叔胺类有机碱为催化剂,合成了苯胺衍生物改性 PF。讨论了改性剂用量、甲醛和苯酚摩尔比以及催化剂种类和用量对改性 PF 游离酚含量及环氧酚醛玻璃布板浸水后绝缘电阻的影响,确定了苯胺衍生物改性 PF 的配方和合成工艺。苯胺衍生物改性 PF 的胶化时间为 60~90 s,游离酚含量小于 12%,固体含量约为 60%。用该树脂制造环氧酚醛玻璃布板,其浸水后绝缘电阻符合 IEC 标准。

聚砜改性 PF 西北工业大学^[36]研究了聚砜改性 PF 玻纤增强模塑料在 200℃和 230℃,时间为 500 h 的热老化过程中发生的力学性能变化。老化后,该材料的弯曲强度为 1058.35 MPa,冲击强度为 242.73 kJ/m²,拉伸强度为 389.9 MPa,压缩强度为 160.33 MPa。

聚醚增韧 PF 及其泡沫 华东理工大学^[37]采用聚醚改性剂——聚乙二醇(PEG)和活性聚醚增韧 PF,其各种性能较纯 PF 均有所提高。其中增韧 PF 的断裂伸长率提高尤为明显,PEG 增韧的可达 2.5%,活性聚醚增韧的可达 3.8%。增韧改性的 PF 泡沫与纯 PF 泡沫相比,不仅尺寸稳定性好、压缩强度高、表观密度适中,而且泡孔闭孔率较高、大小均匀、致密,且易加工切割,断面无或少碎屑产生。改性 PF 泡沫的氧指数虽稍有下降,但仍具有优良的阻燃性能。

聚氨酯(PUR)低温固化体系 上海欧亚合成材料有限公司等^[38]将端羟基封端和端羧基封端的 PUR 预聚物分别与 PF 复合,再加入甲苯磺酸(PTSA),在低温下固化,得到 PF/PUR 低温固化体系。经扫描电镜分析,两种 PF/PUR 聚合物试样的冲击断裂断口均呈塑性断裂,且含端羧基 PUR 的复合材料断口变形量大于含端羟基 PUR 的断口变形量, PUR 对 PF 有较好的增韧作用。

纳米碳黑增强 PF 陕西非金属材料工艺研究所^[39]研究了不同的纳米碳黑含量对 PF/纳米碳黑复合材料力学性能的影响。在一定范围内,PF/纳米碳黑复合材料的弯曲强度和压缩强度随纳米碳黑含量的增加而提高,添加 25% 纳米碳黑时的弯曲强度和压缩强度较纯 PF 提高了 1 倍。分析表明,PF/纳米碳黑复合材料具有较高的碳化程度和较好的

碳结构, 由于材料断口表面粗糙, 提高了材料碳化后的力学性能。

有机纤维增强耐热型 PF 模塑料 上海欧亚合成材料有限公司^[40]采用棉纤等纤维含量高的有机纤维作增强材料制备了耐热型 PF, 该塑料热变形温度达 190℃ 以上, 耐漏电起痕指数为 3 级, 阻燃性等级为 UL94 V-0 级。

钼 PF/TiO₂ 纳米复合材料 武汉科技学院^[41]采用原位聚合法, 用经表面处理的纳米 TiO₂ 对钼 PF 进行填充改性, 制备了钼 PF/TiO₂ 纳米复合材料。TiO₂ 用量为 1% 时, 复合材料的 T_g 和冲击强度达到最大值, 分别为 112.6℃, 4.5 kJ/m², TiO₂ 用量为 3% 时, 其拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大值, 分别为 33.7 MPa 和 1.418 GPa。

PF/碳复合材料 中国航天科技集团四院 43 所^[42]研究了在有氧与无氧状态下表面处理对 PF/碳复合材料界面特性的改善, 尤其是在高温环境下的变化。结果表明, 在 500~600℃ 有氧状态下进行表面处理的 PF/碳复合材料层间剪切强度最佳。

纤维增强 PF 模塑料 西北工业大学^[43]考查了玻纤、棉纤、棉布增强自制环保型 PF 的磨损性能以及摩擦界面温度对摩擦性能的影响。其中, 棉布增强的 PF 模塑料耐磨性最好。

聚砜改性 PF 玻纤增强模塑料 西北工业大学^[44]用自制聚砜改性 PF 与玻纤制备了聚砜改性 PF/玻纤增强模塑料。该材料热老化后, 其弯曲强度虽有下降, 但可在 200℃ 条件下长期使用。

混杂纤维增强 PF 基制动闸片 山东大学^[45]以改性 PF 为基体, 碳纤维、钢纤维、矿物纤维等作增强材料制备了制动闸片, 该闸片的摩擦性能能够满足运行速度为 120~160 km/h 的提速列车的使用要求。

摩擦材料用 PF 树脂基体 山东大学^[46]讨论了硼改性 PF、三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 和开环聚合酚醛树脂的改性方法。测试了以上三种改性 PF 为基体的摩擦材料的摩擦性能。结果发现, 三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 适宜作摩擦材料的基体树脂。

防霉性 PF 模塑料 哈尔滨绝缘材料厂^[47]研究了 PF 含量、防霉剂、防霉剂加入量及加入方式对 PF 模塑料防霉性能的影响。使用 PF 含量为 45%~50% 的 PF 模塑料, 以混炼方式加入 0.1%~0.3% 的防霉剂, 可使 PF 模塑料的防霉级别从原来的 3 级提高到 0 级, 防霉剂的加入不影响 PF 模塑料的性能, 还可降低防霉塑料的成本。

改性 PF 摩阻材料 山东大学^[48]研究了碳纤维含量对改性 PF 摩阻材料磨损性能的影响。在一定碳纤维含量范围内, 摩阻材料的摩擦系数和磨损率随碳纤维含量的增加而减少, 研究发现改性 PF 摩阻材料中碳纤维含量一般不宜超过 5%。

3 不饱和聚酯树脂及塑料

用活性端基聚乙二醇增韧高交联度 UP 华南理工大学

等^[49, 50]研究合成了一种含有反应活性端基的聚乙二醇, 并对 UP 交联网络进行改性。含有反应性马来酸酐端基的聚乙二醇参与 UP 的固化反应后, 在交联网络中构成不同长度的柔性链段, 阻止了聚乙二醇链段向 UP 表面的迁移。显著提高了 UP 的韧性, 而其它力学性能保持不变。

纳米 SiO_x 改性 UP 中国航天科技集团第四研究院 43 研究所等^[51]用纳米 SiO_x 粒子对 298[#] UP 进行增强、增韧改性。随着纳米 SiO_x 粒子用量的增加, UP 的凝胶时间延长, 粘度增大。当纳米 SiO_x 粒子的用量为 0.5% 时, UP 有脆韧转变现象, 当纳米 SiO_x 粒子的用量为 3% 时, 树脂的拉伸强度和断裂伸长率分别提高约 33% 和 60%, 用 KH-570 偶联剂进行表面处理有助于提高纳米 SiO_x 粒子在 UP 中的均匀分散。

环保水处理容器缠绕壳体用低成本 UP 中国航天科技集团第四研究院 43 研究所^[52]研究了环保水处理容器缠绕壳体用低成本 UP 配方, 重点阐述了 UP 凝胶期控制、表干时间控制、引发剂用量、树脂选择及增韧方法和纤维缠绕复合层的力学性能。该树脂基体价格低、韧性好, 与玻璃纤维界面粘结好, 所制的复合材料壳体纤维强度转化率高。

液体模塑用 UP 北京玻璃钢研究设计院等^[53]对液体模塑用低温 UP 的工艺性能进行了传统研究。UP 体系(包括加入添加剂的树脂体系)在低温下的粘度适中, 凝胶时间可控, 放热平稳, 能较好地满足液体模塑技术对树脂体系动力学和流变学性能的要求。UP 对纤维织物的浸润性都较好, 其中与方格布的相容性最佳, 复合毡次之, 缝编毡最差。低收缩添加剂在低温 UP 中的最佳含量为 10% 左右。

光固化 UP 北京航空航天大学^[54]选用 TPO、651 两种光引发剂, 分别配制光引发剂浓度为 0.25%、0.5%、1.2% 的 UP 体系。通过测定光固化试样的显微硬度, 分析光引发剂对固化程度的影响。提高光引发剂浓度能抑制氧的阻聚作用, 但对于较厚的试样, 光引发剂浓度过高则会导致固化不完全。

UP/海泡石纤维复合材料 西安交通大学^[55]研究了 UP/海泡石纤维复合材料制备中纤维松解、表面处理、纤维用量、增稠剂和炭黑的加入等因素的影响。海泡石纤维松解可使产品冲击强度提高近 32%, KH-570 处理效果好, 产品绝缘性及硬度高。最佳成型工艺压力 7.2~8.4 MPa, 180℃ 保压 5 min。

有机羧石改性 UP/玻纤复合材料 西北工业大学^[56]采用有机羧石改性 UP, 以改性的 UP 为基体, 以玻璃布为增强材料, 以两个不同凝胶时间的 UP 体系制备了 UP/玻璃纤维复合材料。采用有机羧石改性 UP 所制备的 UP/玻纤复合材料的综合性能优于纯 UP/玻纤复合材料。

4 聚氨酯树脂及塑料

难燃级硬质 PUR 泡沫 南京红宝丽股份有限公司^[57]采用自行研制的聚酯多元醇、阻燃聚醚多元醇与添加型阻燃剂等助剂配制的组合聚醚, 与多异氰酸酯进行反应, 制得低

发烟量、低脆性的难燃型 PUR 泡沫。讨论了聚酯多元醇、阻燃聚醚多元醇、添加型阻燃剂、泡沫稳定剂、异氰酸酯指数及催化剂等对泡沫性能的影响。泡沫的成型密度为 52 kg/m^3 , 氧指数为 32%, 导热系数为 $0.024 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 烟密度为 45%, 压缩强度为 0.300 MPa。

建筑用高阻燃型硬质 PUR 泡沫 兰州华宇创新科技有限公司^[58]以国产聚醚多元醇、聚酯多元醇和泡沫稳定剂、催化剂、发泡剂等助剂为原料,配以液体阻燃剂制备的组合聚醚与多异氰酸酯反应,制得阻燃型 PUR 泡沫塑料,其密度为 50 kg/m^3 ,氧指数为 32%,导热系数低于 $0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,压缩强度为 310 kPa,满足建筑阻燃要求。

难燃 PUR 软质泡沫 青岛科技大学^[59]用新型难燃接枝聚合物聚醚多元醇和聚醚多元醇 3050 的混合物与甲苯二异氰酸酯自由发泡反应,制备了阻燃型 PUR 软质泡沫。随着混合物中难燃接枝聚合物聚醚多元醇用量的增加, PUR 软质泡沫的阻燃性能提高,力学性能也有显著提高,泡沫体的密度降低。

硅烷化 PUR 清华大学^[60]合成了不同结构的硅烷化 PUR 预聚物,其中封端剂 OLJ-3(仲胺类活性硅烷)封端的硅烷化 PUR 优于其它封端剂封端的硅烷化 PUR,不同 NCO/OH 配比和不同分子质量的聚醚可以合成不同分子质量和粘度的硅烷化 PUR,分子质量大,其断裂伸长率高,模量和强度低。

PUR/乙烯基酯树脂互穿聚合物网络(IPN)泡沫 中国工程物理研究院^[61]研究了两种不同固化体系对乙烯基酯树脂(VER)的固化和对 PUR 网络的匹配。当 VER 过氧化二苯甲酰 N,N -二甲基苯胺 = 100/2/3 时, VER 树脂固化速度适中,与 PUR 的匹配性好。增加 IPN 中 PUR 网络的高径值聚醚的添加量, PU/VER IPN 泡沫材料的压缩强度和压缩弹性模量提高,冲击强度降低。

混杂增强 PUR 复合硬质泡沫 复旦大学^[62]采用 KH-550 对 SiO_2 表面进行处理,对尼龙纤维进行高温氧化处理,按一定配比制备了混杂增强 PUR 复合硬质泡沫。当 SiO_2 填充量为 10% 时,其吸水率最高,7% 尼龙纤维与 20% SiO_2 粒子混杂增强 PUR 复合泡沫的力学性能得到较大改善。

PUR/有机蒙脱土纳米复合材料 南京大学等^[63]以溶液插层的方法,制备了 PUR 有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料。研究了 OMMT 片层间距的变化和其在 PUR 基体中的分散情况,以及复合材料的力学性能、热稳定性和吸水性。制备的 PUR/OMMT 纳米复合材料是插层型纳米复合材料,与直接用蒙脱土和 PUR 复合制备的材料相比, PUR/OMMT 纳米复合材料具有较好的力学性能。随着 OMMT 含量的增加, PUR/OMMT 纳米复合材料的吸水率降低。

单宁与淀粉改性 PUR 复旦大学^[64]通过植物原料单宁与淀粉对 PUR 进行改性,提高了 PUR 的力学性能和热性能,单宁成分的导入还有效提高了 PUR 的交联点密度、组分相容性和体系的形态结构均匀性。当单宁含量占投入的植

物原料的 60% 时,单宁和淀粉 PUR 网络互相贯穿,表现出良好的相容性。其拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高到 51.9 MPa 和 308.4 MPa,积分程序分解温度达到 375°C 。同时单宁成分有望在一定范围内调节 PUR 的降解速度。

增强 PUR 硬泡 复旦大学等^[65]研究了纤维与粒子混杂增强 PUR 复合硬泡的压缩性能。着重分析了增强剂 SiO_2 含量及纤维对其性能的影响。增强 PUR 硬泡的压缩性能随着 SiO_2 含量的上升而提高,密度大时,增强效果更佳。玻璃纤维虽然也能提高增强 PUR 硬泡的压缩性能,但增强效果不如 SiO_2 粒子。

半硬质 PUR 整皮泡沫 中国工程物理研究院化工材料研究所^[66,67]选用 BP60 作为半硬质 PUR 整皮泡沫的添加型阻燃剂,成功地添加在聚醚组分中,制备了外观良好的阻燃半硬质 PUR 整皮泡沫,当阻燃剂 BP60 的用量为 5%~10% (相对聚醚) 时,其阻燃效果可达到 GB/T 8332-1987 二级阻燃水平。该所还采用导电炭黑及十六烷基三甲基溴化铵作复合抗静电剂,制备了抗静电半硬质 PUR 整皮泡沫。该泡沫的体积电阻率为 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$,表面电阻为 $1 \times 10^{10} \Omega$,满足抗静电的需求,泡沫贮存 2.5 a 后,电阻率基本趋于稳定。

脂肪族水性 PUR 胶膜 深圳大学^[68]采用异氰酸酯基(TPDI)合成了脂肪族水性 PUR 胶膜,异氰酸酯基/羟基(NCO/OH)比值对胶膜的拉伸强度和断裂伸长率有明显影响。NCO/OH 比值增大,其拉伸强度提高,而断裂伸长率降低。

PUR/VER IPN 阻尼材料 哈尔滨工业大学^[69]采用丙烯酸酯类单体为 VER 共聚单体,制备了 PUR/VER IPN 材料,通过调整两网络的相对聚合速率及组成比,可使材料出现宽温域阻尼。当 PUR 催化剂用量为 0.5%,引发剂用量为 0.67% 时,组成比为 80/20、70/30、60/40 的 PUR/VER IPN 材料的 $\tan \delta > 0.3$,其温域分别是 78°C 、 84°C 和 99°C ,符合高性能阻尼材料的要求。

5 双马来酰亚胺树脂(BMI)及塑料

可溶性 BMI 河南沁阳天益化工有限公司^[70]研究了具有良好溶解性能的 BMI。该树脂由 N,N -亚甲基二苯基双马来酰亚胺、芳香二胺及改性添加剂 A、B 在一定条件下预聚而成,常温下在丙酮中具有优异的溶解性及良好的存储稳定性,并且有较高的反应性能和固化性能,可作为高性能复合材料的候选基体树脂。

RTM 用 BMI 北京航空材料研究院^[71]研究了 RTM 用 BMI 的流变特性,在温度小于 100°C 时, BMI 反应迟缓,初始粘度相对较高,随温度升高,其粘度降低, RTM 成型工艺注胶点在 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

改性 BMI 树脂基复合材料 国营第七〇四厂^[72]以 4,4'-二苯甲烷 BMI、二氨基二苯甲烷、EP 为主要原料,合成了性能优良的改性 BMI 树脂体系,以此树脂为基体,玻璃纤维布为增强材料制作的复合材料具有玻璃化转变温度高、力学强

度高、介电常数低等优异的综合性能,可用于制作耐高温的高强度绝缘材料。

改性 BMI 封装基板 国营第七〇四厂^[73]以 BMI 为主体树脂,采用二氨基二苯甲烷和复合 EP 对 BMI 进行改性,合成了性能优异的改性 BMI 树脂,以该树脂为基体,以芳酰胺无纺布为增强材料,制得了玻璃化温度高、线性热膨胀系数小、介电常数低的覆铜板。

BMI/碳纤维/铝粉复合材料 天津大学^[74]采用对辊挤塑机制备了 BMI/短碳纤维/铝粉复合材料,铝粉加入使脱模容易,短碳纤维的加入可提高材料的力学性能。

6 其它

改性聚芳基乙炔树脂 航天材料及工艺研究所^[75]通过添加改性剂得到了改性聚芳基乙炔树脂。改性聚芳基乙炔树脂固化放热减小,基本不影响树脂的传递模塑工艺性和耐高温性能,可改善与碳纤维的界面性能,该树脂基复合材料的界面剪切强度提高了 40%~50%,层间剪切强度提高近一倍,烧蚀性能与未改性树脂基本相当。

参考文献

- 刘学清,等.热固性树脂,2003,18(2):8
- 张文栓,等.热固性树脂,2003,18(4):10
- 齐陈泽,等.工程塑料应用,2003,31(5):37
- 刘建林,等.工程塑料应用,2003,31(3):27
- 王春艳.纤维复合材料,2003(1):10
- 黄增芳.中国塑料,2003,17(12):32
- 缪爱花,等.热固性树脂,2003,18(1):18
- 陈尔凡,等.高分子材料科学与工程,2003,19(2):111
- 袁莉,等.宇航材料工艺,2003(4):49
- 胡晓兰,等.纤维复合材料,2003(4):8
- 蒋文玲,等.工程塑料应用,2003,31(1):45
- 熊联明,等.工程塑料应用,2003,31(9):12
- 郭艳杰,等.纤维复合材料,2003(1):22
- 杜刚,等.纤维复合材料,2003(2):26
- 牛正.绝缘材料,2003(3):23
- 付东升,等.绝缘材料,2003(6):31
- 张凯,等.绝缘材料,2003(4):7
- 李仰平,等.绝缘材料,2003(3):3
- 屈泽华,等.工程塑料应用,2003,31(12):9
- 何尚锦,等.高分子材料科学与工程,2003,19(2):69
- 金花,等.绝缘材料,2003(6):19
- 段华军,等.玻璃钢/复合材料,2003(1):32
- 赵凌,等.热固性树脂,2003,18(2):12
- 乌云其其格.工程塑料应用,2003,31(11):5
- 李超,等.纤维复合材料,2003(1):15
- 张春华,等.纤维复合材料,2003(4):3
- 杜杨.高分子材料科学与工程,2003,19(4):44
- 魏化震,等.塑料工业,2003,31(2):16
- 张衍,等.宇航材料工艺,2003(5):35
- 张衍,等.玻璃钢/复合材料,2003(6):28
- 刘俊先,等.材料加工,2003(12):36
- 刘俊先,等.玻璃钢/复合材料,2003(5):27
- 杨贵忠,等.工程塑料应用,2003,31(4):7
- 庄光山,等.工程塑料应用,2003,31(2):8
- 杨光,等.绝缘材料,2003(2):1
- 赵小玲,等.工程塑料应用,2003,31(2):46
- 葛东彪,等.玻璃钢/复合材料,2003(6):22
- 刘义红,等.纤维复合材料,2003(4):12
- 杨学军,等.宇航材料工艺,2003(4):34
- 朱永茂,等.塑料工业,2003,31(10):46
- 刘晓洪,等.工程塑料应用,2003,31(2):5
- 薛宁娟,等.纤维复合材料,2003(3):12
- 张亚娟.塑料工业,2003,31(1):38
- 赵小玲,等.塑料工业,2003,31(6):38
- 庄光山,等.塑料工业,2003,31(2):36
- 陈海燕,等.工程塑料应用,2003,31(3):2
- 王艳萍,等.绝缘材料,2003(5):14
- 张西奎,等.工程塑料应用,2003,31(4):10
- 朱立新,等.绝缘材料,2003(4):3
- 朱立新,等.绝缘材料,2003(5):7
- 周文英,等.纤维复合材料,2003(4):14
- 周文英,等.纤维复合材料,2003(2):16
- 高国强,等.玻璃钢/复合材料,2003(5):23
- 黄达,等.玻璃钢/复合材料,2003(3):19
- 刘开平,等.中国塑料,2003,17(6):48
- 袁莉,等.中国塑料,2003,17(12):28
- 邢益辉,等.聚氨酯工业,2003,18(4):39
- 闫格,等.聚氨酯工业,2003,18(2):31
- 张立英,等.聚氨酯工业,2003,18(4):14
- 史小萌,等.热固性树脂,2003,18(1):10
- 尚蕾,等.热固性树脂,2003,18(2):5
- 秦桑路,等.工程塑料应用,2003,31(4):1
- 程爱民,等.高分子学报,2003(4):591
- 戈进杰,等.高分子学报,2003(6):809
- 赵斌,等.纤维复合材料,2003(3):3
- 田春蓉,等.塑料科技,2003(1):24
- 田春蓉,等.塑料工业,2003,31(12):55
- 吕维忠.合成树脂及塑料,2003,20(2):54
- 秦川丽,等.材料工程,2003(1):36
- 崔红霞,等.绝缘材料,2003(1):9
- 李小刚,等.材料工程,2003(6):11
- 严小雄,等.纤维复合材料,2003(4):6
- 严小雄,等.绝缘材料,2003(5):20
- 梁崇,等.热固性树脂,2003,18(2):20
- 汪明,等.宇航材料工艺,2003(4):43

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2003

Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Liu Hongchao

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

ABSTRACT According to the public articles at home in 2003, the research development of thermosetting resins plastics was narrated sortly. The key points of research focused on the modification, fine chemicals, functionalization and special application of the main thermosetting resins. The research of the modification of epoxy resin, ablation, flame retardance and wear resistance of phenolic resin, as well as flame retardance, mechanical property and antistatic property of polyurethane with nanoparticles or whisker became the research emphases of thermosetting resins in 2003.

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

塑料管道将在五大领域担当重任

在物流业日趋重要的今天,管道输送已成为仅次于水运、公路、铁路和航空运输的物质输送手段,对于一个现代化国家,遍布城乡的各种管道网将成为保障社会正常生产和人民生活,促进经济发展的重要基础设施。世界各国的经验告诉我们,在现代化的进程中,塑料管的发展速度都超过了同期经济发展的速度,用塑料管代替传统管材是历史发展的必然趋势。

21 世纪中国的塑料管产业将面临前所未有的历史性大发展机遇。塑料管比传统铸铁管、钢管、水泥管有更多无法比拟的优点,如内壁光滑、阻力小、密封性好,能够最大限度地保证不泄漏;耐腐蚀、使用寿命长;塑料管接头少、连接方便、施工快捷。尽管塑料管的单价比水泥管略高,但总的工程造价却比水泥管低 30%。如今塑料管的优势正在被越来越多的用户所认识。根据国家建设部的资料,未来 10 年国内的塑料管道市场值高达 8000 亿元,其中五大应用领域引人关注。

排水管网 据国家环保总局提供的数据表明,到 2010 年所有城市的污水处理率不低于 60%,“污水资源化”对城市排水、雨水管网提出更高的要求。建设一个大中城市的污水处理厂约需资金 2 亿元,而完善污水厂的管网建设则需 4 亿元。北京市为了迎接 2008 年奥运会,计划建设 15 座污水处理厂,需建设资金 30 亿元,而污水厂的管网建设却要投资 60 亿元。由此可见,在 21 世纪前 20 年中国大口径塑料排水管的生产与应用将处于快速发展期。

给水管网 中国是水资源严重短缺的国家,由于生产造成的环境污染问题更加尖锐,解决城乡居民饮用水已成为首要难点。在这样的形势下给水工程已成为各地基础建设的热点。国家也将大型的水利设施建设列为工作重点。据专家预测,到 2010 年城市供水量达 700 亿 m^3 。给水工程将是塑料管业历史性大发展的第二大机遇。

燃气管网 进入 21 世纪的中国能源结构正发生转变,天然气将成为我国能源的首选。按照国家发展计划,在本世纪前 20 年中国要开工建设四大天然气管网。输送天然气的高压主干线目前还是采用大直径、高强度的涂塑钢管,而天然气进入城市后就要铺设分送到用户的 PE 中压燃气管网。以西气东输工程为例,如果主干线钢管使用量是 172 万 t,那么铺设到各个城市的 PE 燃气管就需要近 200 万 t 的 PE 管材。

光缆护套管网 21 世纪发展最快的当属信息产业,光缆是信息传递中最快捷最安全的通路。全球性的光缆网络建设高潮,带来了塑料光缆护套管发展的历史机遇。我国塑料光缆护套管的发展也超过人们预先的设想。中国塑料光缆护套管从 1995 年起步,应用很快普及到各个领域。预计到 2005 年光缆护套管的年用量可从原先预计的 6 ~8 万 t 提高到 10 万 t 以上。

埋地电力管网 我国对于 21 世纪城市建设的另一重大标志性规划是要把城市现在马路两边林立的所有电力、通讯线统统从天上埋入地下。目前我国使用的电力保护管普遍采用水泥石棉管,少数场合采用 PVC 或 PE 实壁管或波纹管作过路导管,施工养护周期长,封路大开挖给交通造成很大的压力。近年来一种新型的 PVC-C 电力保护套管由于具有高强度、高耐温性、可阻燃和高绝缘性及耐老化、耐化学腐蚀等优秀的综合性能,而且施工方便、工期短,被建设部和电力部重点推广用于城市电力电缆的改造工程,需求量巨大。据统计,从 2003 年起,每年将使用 1 万 km 以上,国内目前 PVC-C 电力保护套管产量远远不能满足市场需求。

2004 年建设部发表公告明确要求在市政工程公用管网中给水和排水领域推广使用塑料管材,禁用铸铁管和镀锌管。目前中国正在掀起一股以大口径塑料埋地管和 PE 双壁波纹管为代表的塑料管材的发展高潮。然而面对 21 世纪塑料需求的大好局面,塑料管材企业生产必须牢固树立质量意识,努力做好各项工作,使塑料管的研发、生产和应用发展建立在科学、健康的基础上。

塑料管材使用寿命一般要求 50 年以上,这期间一旦出现问题,造成的损失巨大。进入市场的塑料管必须保证质量,作为塑料管材的生产企业应加强质量意识,重视产品的检验检测工作。同时塑料管网是一个系统工程,因而所有与塑料管材有关的环节,管件、连结包括密封圈、扩口承插、套筒、热熔接、热收缩带等都不应忽视,设计和铺设施工时更要按照规范要求操作。

符合标准和规范是产品进入市场的必要条件,国家相关部门应重视塑料管道生产与施工的标准和规范的制定与宣传工作,把严格遵守标准和规范作为保护正规企业合法权益的依据,使塑料管材产品从一起步就建立在科学管理的基础上,引导企业规范操作,避免低价竞争,使市场始终处于有序的运作之中。

(刘伯元)