

2002年我国热固性工程塑料进展

张 振 赵志鸿 李桂珍

(《工程塑料应用》杂志社, 济南 250031)

摘要 依据2002年国内公开发表的文献,综述了我国科研人员对热固性树脂及塑料的研究进展。研究的重点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,而纳米粒子改性热固性塑料的研究,给热固性塑料的发展带来新的活力。

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,2002年我国科研人员对热固性工程塑料的研究仍然主要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。就改性环氧树脂而言,有关环氧树脂纳米复合材料的研究较多,取得了许多令人瞩目的成果。为赋予环氧树脂新的功能,对新型改性剂的研究逐渐形成新的研究“热点”;在酚醛树脂研究方面,仍以多功能酚醛树脂的研究为主,更加注重酚醛树脂在耐热、耐烧蚀、耐磨损等领域的实际应用;对不饱和聚酯树脂的改性研究主要以提高其力学性能兼顾其功能性为主线;对聚氨酯的研究方向主要是开发具有实用价值的聚氨酯泡沫塑料和粘接材料;对双马来酰亚胺树脂的研究则有逐步减少的趋势,但对新型热固性塑料的研究则比2001年明显增多,但这些研究成果真正达到工业化、实用化的较少。笔者现按材料类型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(EP)及塑料

多官能EP复合材料 北京航空材料研究院^[1]以氯代四官能EP为基体树脂,二氨基二苯砜(DDS)为固化剂,碳纤维为增强材料,制备了多官能EP/DDS复合材料。材料的固化工艺为120℃/1h+150℃/2h+175℃/3h;该复合材料的力学性能与美国Narmco公司的同类材料相当。

高韧性低吸湿EP预浸料 信息产业部第39研究所^[2]用湿法缠绕技术制作了高模量、高强度石墨纤维增强高韧性低吸湿EP(M40J/EC)预浸料,并对热压罐固化的M40J/EC复合材料的室温、高温干态和湿态力学性能进行了研究。与高模量石墨纤维/酚醛EP(M40/4211)复合材料相比,M40J/EC复合材料的各项力学性能均有很大程度的提高。在130℃干、湿态下,其弯曲强度、弯曲弹性模量和层间剪切强度的保持率较高。

含联苯结构二缩水甘油醚型EP 吉林大学特种工程塑料研究中心^[3]以3,3',5,5'-四甲基联苯二酚、环氧氯丙烷为原料,通过两步法反应,合成了3,3',5,5'-四甲基联苯二酚二缩水甘油醚。它在常温下为固体,是一种结晶性EP。其 T_m 为102℃,熔程为80~107℃,237℃时热失重为5%,相对分子质量为354,环氧值为0.56~0.59,在 T_m 以上、分解温度以下具有良好的流动性,可在110~237℃固化。

EP/纳米SiO₂复合材料 湘潭大学高分子材料研究

所^[4]通过原位分散聚合法制得EP/纳米SiO₂复合材料。采用超声波和偶联剂使纳米SiO₂均匀地分散在EP基体中,有效地增加了复合材料的力学强度和韧性,提高了其耐热性;超声波的作用优于偶联剂。西北工业大学^[5]研究了不同纳米SiO₂含量对EP/纳米SiO₂复合材料性能的影响。当纳米SiO₂含量为3%时,自由体积浓度最小,材料的性能最佳。

有机蒙脱土/改性EP体系 湘潭大学高分子研究所^[6]利用离子交换反应制备了有机蒙脱土(MMT),并用插层聚合法制得了改性EP/纳米MMT复合材料,有效地提高了EP基体的力学性能。天津城市建设学院等^[7]采用熔融插层法制备了EP/MMT复合体系,与EP/PA基体相比,其剪切强度提高2倍以上,热稳定性能略有提高,并具有良好的耐水及其它介质的性能。中国科学技术大学等^[8]通过阳离子交换的方法先将MMT进行有机化处理,使MMT由亲水性变成亲油性且层间距扩大。采用浇模固化成型法制备EP/桐油酸酐/纳米MMT复合材料。加入桐油酸酐固化剂后,粘土被剥离而得到剥离型纳米复合材料,EP的玻璃化转变温度(T_g)随着MMT的加入而降低,而工艺条件的变化并不明显改变剥离的效果。

EP/凹凸棒土复合材料 天津大学^[9]选用十六烷基溴化铵(HDTMAB)对凹凸棒土表面进行有机化处理,并借助超声波,用溶液共混的方法使凹凸棒土在EP中均匀地分散,制备出EP/凹凸棒土复合材料。材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均有不同程度的提高。

高岭土改性EP 岳阳师范学院^[10]先用硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂处理高岭土,用来填充EP,使EP的弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度都有不同程度的提高。

EP/纳米 α -Al₂O₃复合材料 西北工业大学^[11]以纳米 α -Al₂O₃为增强材料,制备了纳米复合材料,研究了不同处理方法及不同的纳米 α -Al₂O₃质量分数对纳米复合材料性能的影响。当纳米 α -Al₂O₃的质量分数为2%时,复合材料的拉伸强度为61.1MPa,拉伸弹性模量为3.42GPa, T_g 为137.97℃。

聚酯酰亚胺改性 EP 复旦大学^[12]以新合成的聚酯酰亚胺(PEsI-A)增韧 EP。这种改性 EP 的相结构明显依赖于 PEsI-A 的用量, 当其质量分数从 10% 增加到 40% 时, 改性体系的相结构从分散相变为双连续相, 再到反转相。与纯 EP 相比, 40% PEsI-A 改性体系呈反转相结构, 粘结力提高 1.4 倍, 剪切强度提高 1.7 倍。改性 EP 在保持耐热性的同时, 提高了粘结性能。

端羧基四氢呋 聚酯改性 EP 晨光化工研究院^[13]以含芳环的脂肪族多元胺改性物为固化剂, 在双酚 A 型 EP 中加入端羧基四氢呋 聚酯(CTPTHF), 采用预反应方式, 有效地改善了 EP 的脆性, 提高了其冲击强度和粘接性能。当 CTPHF 的添加量(以每 100 g 树脂中添加的质量计)为 10%~20% 时, 环氧固化物的热性能、力学性能下降较少, 而冲击强度、粘接性能则大幅度增加, 当 CTPHF 的添加量大于 30% 时, 环氧固化物的热性能、力学性能下降幅度较大, 而冲击强度、粘接性能仍处于高峰期。

EP/液晶聚合物体系 湘潭大学等^[14]合成了一种端基含有活性基团的热致性液晶聚合物(LCPU), 用其改性 EP CYD-128/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)固化体系。LCPU 的加入可使固化物的力学性能和热稳定性提高, 随着 LCPU 含量的增加, 改性材料断裂面的形态逐渐呈现韧性断裂特征。

EP/环氧端基聚芳醚酮复合体系 中科院广州化学研究所等^[15]研究了 E-44/含二氮杂萘酮结构的环氧端基聚芳醚酮(E-PAEK)/DDM 复合体系的微观结构和热力学性能。加入一定量的 E-PAEK 可大幅度提高 EP 的韧性, 而不降低 EP 的弹性模量和耐热性。

EP/反应性 PC 体系 上海交通大学^[16]研究了 EP/反应性 PC 体系的固化特性、热性能和力学性能。胺化 PC 的加入, 增加了体系的反应活性, 形成一均相网络结构。在 350℃ 无任何分解, 具有较好的耐热性, 韧性也有所提高。

高频、低介电常数改性 EP 体系 华北工学院^[17]以高溴化 EP、酚醛 EP、改聚苯醚、酸酐固化剂、咪唑促进剂配制胶粘剂体系, 经偶联剂处理的 E 型无碱玻璃布为增强材料, 采用通用上胶与压制工艺, 研制了一种适用于高频电路的介电性能优异、成本低的高频覆铜板。

EP/空心玻璃微珠复合体系 北京化工大学^[18]采用空心玻璃微珠填充 EP, 可有效地改善其热性能和力学性能, 尤其加入较小粒径的空心玻璃微珠, EP 体系的 T_g 可提高 5℃; 用偶联剂对空心玻璃微珠表面进行处理, 并同时加入表面活性剂可获得最佳效果; 加入少量空心玻璃微珠可降低 EP 的吸水性, 但随着空心玻璃微珠含量的增加, 体系的吸水性会随之增大。加入表面活性剂后, 体系保持低吸水率。

含聚醚间隔链的扩链脲改性 EP/双氰双胺固化体系 南开大学等^[19]合成了一系列含不同相对分子质量聚环氧丙烷(PPG)柔性间隔链的扩链脲, 利用扩链脲改性 EP E-51/双氰双胺固化体系。改性体系的固化反应活性明显提高, 固化反应峰顶温度从 190℃ 降至 140℃, 固化反应的表观活化

能由 145.5 kJ/mol 降至 70~80 kJ/mol; 含 PPG 柔性链相对分子质量为 1000 的扩链脲改性的 E-51/双氰双胺体系的冲击强度较未改性的 E-51/双氰双胺体系提高了 8 倍, 其冲击试样断裂面的形态具有明显的韧性断裂特征。

EP/三乙硫醇胺体系 吉林大学等^[20]对双酚-A 环氧(DGEBA)/三乙硫醇胺自催化固化体系的固化反应过程进行了分析。确定了最佳固化反应工艺条件: $T_{凝胶}$ 为 80℃, $T_{固化}$ 为 120℃, $T_{后处理}$ 为 160℃。

四溴双酚 A EP/二氨基二苯砜固化体系 河北大学^[21]研究了二氨基二苯砜固化四溴双酚 A 型 EP 的固化过程。随着固化时间的延长, 固化产物的 T_g 逐渐升高, 体系在固化初始阶段 T_g 为一个值, 到固化中间阶段为两个值, 到固化末期又为一个值, 显示出固化产物的结构有所不同; 适当增加固化剂的用量, 可有效地提高固化产物的 T_g 值; 选择不同的固化剂, 可获得具有不同 T_g 的固化产物。

苯乙烯改性 EP 中国地质大学^[22]讨论了苯乙烯用量对顺丁烯二酸酐固化 EP 复合材料性能的影响。苯乙烯能有效改善 EP 复合材料的性能。当苯乙烯添加量在 10~12 份时, 弯曲强度为未加苯乙烯的 1.45 倍, 冲击强度为 1.66 倍, 马丁耐热为 1.05 倍, 而绝缘性能变化不大。

EP/碳纤维复合材料 山东大学碳纤维中心^[23]以 E-51/METHPA 和 DMP-30 组成的树脂体系为基体树脂, 以碳纤维和玻璃纤维为增强材料, 采用拉挤成型工艺, 研制了 EP/碳纤维复合材料, 该复合材料的性能与纤维排布、原料配比、固化温度、牵引速度等因素密切相关。

耐热 EP 灌注胶 天津微山电器化工材料厂^[24]采用酚醛 EP、双酚 A 型 EP、液体酸酐固化剂及改性促进剂等研制出一种耐热环氧灌注胶, 该耐热环氧胶的凝胶时间长, 固化温度低, 固化时间短, 固化物有较高的热变形温度、良好的力学性能及电性能, 能够满足在 150℃ 使用的电器灌注工艺和技术性能的要求。

有机硅改性糠醛丙酮环氧灌浆材料 中科院广州化学研究所^[25]采用氨基硅油与双酚 A 型 EP(E-44)反应, 制备了一种新型糠醛丙酮环氧灌浆材料。有机硅的引入对糠醛丙酮环氧灌浆材料的性能产生显著的影响, 材料的韧性、断裂伸长率以及耐热性能都有很大提高。氨基硅油的质量分数为 20% 时, 所制备的改性糠醛丙酮环氧灌浆材料的韧性最好, 耐热性能较佳。

2 酚醛树脂(PF)及塑料

PF/MMT 纳米复合材料 合肥工业大学等^[26]利用自制的有机 MMT, 采用浇模固化成型法, 制备出 PF/六次甲基四胺/MMT 纳米复合材料。热固性 PF 与 MMT 复合, 得到的是插层型纳米复合材料。

无氯阻燃酚醛塑料 哈尔滨绝缘材料厂^[27]以液态自固化 PF 为基体, 无机纤维、矿物粉为增强材料, 并加入其它助剂制备了无氯阻燃酚醛塑料。该塑料具有优异的耐漏电起痕指数和阻燃性能, 可注射、压制成型, 工艺性好。

抗烧蚀 PF 山东大学^[28]采用不同的甲醛(F)/苯酚(P)比和复合碱性催化剂合成了邻对位羟甲基比例不同的PF。通过适当调整PF在烧蚀发生炭化时的交联密度,可提高PF抗烧蚀性能。当F/P比为1.6~1.8时,纯PF的炭化率与玻璃纤维/PF复合材料的质量烧蚀率变化较小,烧蚀形貌显著改善。

PF/碳纤维摩擦材料 山东大学^[29]用PF与混杂纤维制备摩擦材料。PF中混入丁腈橡胶可大大提高摩擦材料的冲击性能,其中,液态丁腈橡胶与PF混合制作的纤维增强摩擦材料的冲击性能较高,用质量分数28%~29%的粘合剂与28%的混杂纤维制得的摩擦材料冲击性能最佳。

PF/GF预浸料 中国兵器工业集团第五三研究所^[30]测定了PF/GF预浸料在25℃、相对湿度约50%的储存条件下的化学变化,研究了预浸料中树脂羟甲基指数、不可溶含量以及挥发分与储存时间的关系。为实现对预浸料实施有效的质量控制提供了依据。

PF/石英复合材料 航天材料及工艺研究所^[31]采用先进的树脂传递模塑(RTM)工艺进行了PF/2.5D石英复合材料的复合成型,该材料不但具有较好的整体力学性能,而且是一种优良的抗烧蚀、隔热材料。

钼PF摩擦材料 武汉科技学院等^[32]用DSC和热重分析法分析了钼PF的热稳定性,确定了摩擦材料的工艺流程和工艺条件,制备了以钼PF为基体的摩擦材料。该钼PF具有良好的热稳定性,热分解温度为522℃,600℃下失重率仅为17.5%,用其制成的摩擦材料的高温摩擦系数稳定,热恢复性好。

PF泡沫塑料 河北科技大学^[33]讨论了酚/醛比、催化剂对树脂性能的影响及树脂固含量、固化剂、密度对泡沫塑料性能的影响。取酚/醛摩尔比为1.4~2.0,采用复合催化剂时,树脂性能较好,固含量较高时,泡沫塑料性能好,密度增大,强度提高,但保温性能变差,所研制的PF泡沫塑料耐燃、少烟、无毒,可用作石油化工管道保温材料。

环保型耐磨PF模塑料 西北工业大学^[34]在自制的环保型耐磨PF基础上,对该PF的玻璃纤维、碳纤维、棉布增强模塑料的模压工艺进行了研究。模压前合理的预热可以显著地提高PF塑料的电性能及力学性能;选择合适的偶联剂也可提高PF塑料的电绝缘性能及力学性能。

丁腈橡胶共聚改性PF 北京化工大学^[35]研究了丁腈橡胶用量对PF冲击强度、软化点、凝胶时间的影响。当丁腈橡胶的用量仅为2%时,可使PF的冲击强度提高100%,增加丁腈橡胶的用量,冲击强度进一步提高。随丁腈橡胶用量的增加,PF的软化点提高,凝胶时间缩短。

腰果壳油-三聚氰胺改性PF 华东理工大学^[36]采用悬浮法合成了腰果壳油-三聚氰胺改性PF。该树脂兼具了腰果壳油三聚氰胺改性PF优异的耐高温性能和悬浮法合成树脂的良好工艺性,其性能优于通用型2123PF,而工艺性优于传统的本体合成法,可满足制动系统摩擦材料基体树脂的

需求。

3 不饱和聚酯树脂(UP)及塑料

封装用改性UP模塑料 桂林电器科学研究所^[37]通过封端剂对UP进行改性,配以适宜的固化体系、增塑剂,研制出一种改性UP模塑料,该改性UP模塑料能满足家电用温控元器件及电磁线圈对绝缘材料的要求,其性能与日本同类产品相当。

RTM专用端羟基低粘度UP 武汉理工大学^[38]通过控制二元醇物质的量,选择合适的封端二元醇得到一系列端羟基、低粘度新型UP,该树脂的固体含量为65%时,粘度为80~100 mPa·s。该共混方法能有效地降低树脂的粘度,大幅度提高其力学性能。

烯丙基醚改性UP 北京师范大学^[39]以乙酸锌为催化剂,用对苯二甲酸二甲酯、丙二醇、马来酸酐以及三羟甲基丙烷二烯丙基醚合成了空干性UP。采用滴加烯丙基醚,加入H₃PO₄催化剂及通入N₂等方法,可提高反应速度。随着烯丙基醚含量的增大,其封端率减小。当烯丙基醚的物质的量为对苯二甲酸二甲酯的0.3时,封端反应近于100%。

纳米CaCO₃增韧增强UP 青岛化工学院^[40]对纳米CaCO₃填充UP的性能进行了研究。用偶联剂处理的纳米CaCO₃含量为4份,复合材料的综合性能最佳,材料的冲击强度比未加纳米粒子和加入未处理的纳米粒子分别提高了370%和170%,拉伸强度分别提高了170%和150%。

UP/Na-MMT纳米复合材料 河北工业大学^[41]制备了UP/Na-MMT纳米复合材料。X射线衍射试验结果表明,有机MMT晶层已被树脂撑开,达到纳米级分散,复合材料的耐热性能得到明显改善,其冲击强度和拉伸强度均有较大提高。

硅灰石/UP复合体系 中国地质大学^[42]针对针状硅灰石进行提纯,并用硅烷偶联剂进行表面处理后,填充于UP中。改性后的硅灰石可显著改善UP的性能。粒径为15 μm(800目)的硅灰石比45 μm(325目)硅灰石对UP的性能改善效果更好。当粒径为15 μm硅灰石的添加量为30%~40%时,填充UP复合体系的拉伸强度比纯UP增加1.95倍,弯曲强度增加1.47倍。

UP微乳液 北京师范大学^[43]探讨了过氧化物/抗坏血酸组成的氧化-还原引发聚合体系对磺酸盐UP及其油包水型微乳液的固化特性。磺酸盐UP的凝胶时间和固化时间都比相应的微乳液长。能在30 s内凝胶,7 min内固化,达到快速固化的目的。

高反应性二甲苯UP 济南456有限责任公司^[44]合成出高反应性二甲苯UP。用含氧量较高的二甲苯甲醛树脂合成的二甲苯UP的反应性、放热峰温度、固化度和硬度均较高。当二甲苯甲醛树脂的含量为60%时,合成的UP具有较高的反应性和耐腐蚀性能。

UP/EP嵌段共聚树脂 河南大学^[45]选用适当配比的UP与EP反应制得光固化树脂。该树脂兼具UP和EP的特

性, 其光固化膜的耐碱性大大提高, 表面硬度由 2 H 提高到 4 H, 固化体积收缩率由 7% 下降到 0.8%, 对底材的附着力明显增加, 且热失重率降低了 6.8%。

阻燃 UP 哈尔滨玻璃钢研究所^[46]用适量的阻燃剂对 UP 进行改性, 确定了优化的配方和工艺流程, 使产品具有良好的阻燃性能(氧指数超过 31%) 和力学性能, 拓宽了 UP 的应用领域。

4 聚氨酯树脂(PUR)及塑料

PUR/GF 体系 中国工程物理研究院^[47]研究了经不同偶联剂处理的玻纤(GF)增强 PUR 体系的力学性能。PUR 类偶联剂在 GF 上覆盖的均匀性优于硅烷偶联剂。经 PUR 类偶联剂处理的 GF 增强 PUR-R 的力学性能较好。

PUR/MMT 纳米复合材料 哈尔滨玻璃钢研究所^[48]采用 MMT 纳米材料改性 PUR, 得到了理想的预期效果。纳米 MMT 不仅提高了 PUR 复合材料的弹性模量, 同时又使其强度不下降, 密度不增大, 这是加入其它刚性粒子所达不到的。

硬质 PUR 泡沫塑料 中国工程物理研究院^[49]采用正交实验初步探索了模具温度、原料温度、催化剂用量、发泡剂用量、匀泡剂用量、异氰酸酯指数对硬质 PUR 泡沫塑料模塑成型时发泡压力的影响规律。进一步研究了密度不同时发泡剂对发泡压力的影响, 用回归分析法获得了硬质 PUR 泡沫塑料模塑成型发泡压力、泡沫塑料模腔内发泡密度和发泡剂用量三者之间的数学关系。

透明 PUR 北京航空材料研究院^[50]合成了透明 PUR 浇铸料, 并用 3 种不同的方法成型 PUR 胶片。离心浇铸法制出的胶片综合性能最好。将 PUR 胶片用于制造防弹玻璃, 其防弹效果优于传统的以聚乙烯醇缩丁醛为粘接层的纯无机层合防弹玻璃。

硬质 PUR 灌封料 中国兵器工业集团第五三研究所^[51]以聚醚多元醇和异氰酸酯为主要原材料, 制备了硬质 PUR 灌封料。所研制的 PUR 灌封料理化性能和工艺性能基本达到进口料 PU200 的水平。

PUR 阻尼材料 中国工程物理研究院等^[52]从组分、微观组成及填料对 PUR 阻尼材料性能的影响, PUR 阻尼材料性能的测试与评价方法, 以及 PUR 阻尼材料的应用等方面介绍了近年来 PUR 阻尼材料的研究进展。指出目前这一领域的研究已逐步走向形态结构和机理方面。但对结构、功能一体化的高阻尼材料的研究开发尚有待突破。

木素-聚醚型 PUR 华南理工大学等^[53]利用麦草氧碱木素、聚乙二醇和二异氰酸酯为原料, 采用溶液浇注法合成了木素-聚醚型 PUR, 当异氰酸酯指数为 1.8~2.4 时, 合成的木素-聚醚型 PUR 的 T_g 、拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均随着异氰酸酯指数的增加而提高, 达到一定值后趋于恒定; 当异氰酸酯的指数相同时, 合成的木素-聚醚型 PUR 的 T_g 、拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均随木素含量的增加而提高。

全水发泡硬质 PUR 泡沫塑料 江苏省化工研究所^[54]

研制了低粘度聚醚 PE600 系列和具有良好流动性的全水发泡硬质 PUR 泡沫塑料组合聚醚, 制备的硬质 PUR 泡沫塑料具有良好的尺寸稳定性、优异的粘接性能和较低的导热系数, 已达到或超过汽车、建筑行业对全氟泡沫塑料的要求。

网状 PUR 泡沫塑料 沈阳航空工业学院^[55]介绍了飞机燃油箱防火抑爆用的网状 PUR 泡沫塑料的发展状况及性能指标, 分析了网状 PUR 泡沫塑料的防火抑爆机理, 给出了抑爆模型和填充设计。

空心玻璃微珠复合 PUR 泡沫塑料 中国工程物理研究院等^[56]研究了加入空心玻璃微珠后硬质 PUR 泡沫塑料的泡孔结构、压缩性能及阻尼性能。随着空心玻璃微珠用量的增加, 硬质 PUR 泡沫塑料的泡孔减小, 压缩强度提高, 而材料的阻尼因子无明显变化。

弹性条缝筛网用 PUR 弹性体 青岛科技大学^[57]采用预聚法常压浇注制备了煤矿用 PUR 筛网。采用聚四氢呋二醇与聚氧化丙烯二醇的混合二醇(质量比为 80/20), 制得的预聚体中 NCO 质量分数控制在 4.5% 左右, 再以 MOCA 和一种 3 官能度扩链剂进行扩链, 制得的浇注型 PUR 弹性体可满足洗煤用筛网的性能要求。

5 双马来酰亚胺树脂(BMI)及塑料

聚氨酯弹性体改性 BMI 武汉理工大学^[58]研究了聚醚-甲苯二异氰酸酯(TDI)对 4,4'-二苯甲烷 BMI/3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷(MOCA)的增韧作用。MOCA 可用于 BMI 的扩链改性, 提高 BMI 的韧性。当 BMI 与 MOCA 的摩尔比为 2/1 时, 树脂体系的冲击强度为 4.3 kJ/m², 热变形温度为 261℃。在聚醚-TDI 改性 BMI/MOCA 体系中, 当聚醚-TDI 的加入量为 15% 时, 树脂体系有较好的化学反応性, 冲击强度为 15.8 kJ/m², 热变形温度为 203℃。

BMI/DDM/EP 绝缘复合材料 武汉理工大学^[59]以单胺为封端剂制得 BMI/DDM/EP 树脂, 再用该树脂和高硅氧纤维制备复合材料。该树脂能湿法成型, 在 120℃下可进行固化反应, 复合材料具有良好的力学性能和介电性能, 热变形温度可达 252℃, 冲击强度达 224 kJ/m², 工频下的介电常数为 3.8, 介电损耗角正切为 0.0044, 高频(1 MHz)下的介电损耗角正切为 0.0051, 可用作宽频段、耐高温绝缘材料。

新型 BMI 桂林电器科学研究所等^[60]合成出一种新型具有耐热结构的改性 BMI。该树脂可作为 EP 的固化剂。用该树脂改性的 EP 固化产物具有优异的电气性能、耐热性能和热态力学强度。

树脂膜熔渗工艺用 BMI 膜 西北工业大学^[61]以热塑性聚酯砜(PESU)和聚酰亚胺(PI)改性 4508 树脂, 制得了适用于树脂膜熔渗工艺的高性能树脂基体膜。该树脂膜室温性质稳定, 发粘点高, 任意弯曲不脆裂。其固化物的力学性能、耐热性和耐湿热性能优良, 所制得的玻璃布复合材料综合性能优异。

端氨基亚胺齐聚物改性 BMI 华北工学院等^[62]研究了端氨基亚胺齐聚物改性 BMI 的固化反应过程和粘度特性。

树脂在 130 ~195℃存在一个宽广的低粘度平台区,固化反应过程中的吸热和放热的共同作用使得固化反应仅有一个平缓的放热峰,固化反应级数为 1.02 级,反应活化能为 107 kJ/mol。

6 其它

聚氧硫杂蒽树脂 江西师范大学^[63]研制出一种新型耐高温的聚氧硫杂蒽甲醛树脂(POSPF),并研究了其固化特性。用六次甲基四胺/间二氯苄作固化剂,加热至 105 ~ 225℃能使 POSPF 树脂固化,在固化过程中,树脂中的活性羟甲基和固化剂参与反应生成亚甲基桥,从而形成网状体型结构。用 $T - \beta$ 外推法确定其凝胶温度为 100.0℃、固化温度为 181.5℃、后固化温度为 225.7℃。固化后树脂具有优良的耐热性,失重 5% 时,热分解温度高达 403℃。

氰酸酯树脂 北京化工大学^[64]介绍氰酸酯树脂(CE)的发展史、合成方法、性能、改性体系及其在微电子工业上的应用,展望了 CE 的发展方向。

参考文献

- 1 乌云其其格. 工程塑料应用,2002,30(4):8
- 2 李志君,等. 工程塑料应用,2002,30(4):5
- 3 张春玲,等. 热固性树脂,2002,17(1):1
- 4 刘竞超,等. 合成树脂及塑料,2002,19(1):30
- 5 郑亚萍,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(5):148
- 6 傅万里,等. 工程塑料应用,2002,30(5):1
- 7 杨学稳,等. 材料工程,2002(4):3
- 8 徐卫兵,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(2):183
- 9 康文韬,等. 中国塑料,2002,16(10):29
- 10 喻新平,等. 工程塑料应用,2002,30(3):9
- 11 郑亚萍,等. 塑料工业,2002,30(1):28
- 12 罗炎,等. 热固性树脂,2002,17(5):1
- 13 田晓蕾,等. 热固性树脂,2002,17(4):30
- 14 韦春,等. 高分子学报,2002(2):187
- 15 宣英男,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(2):134
- 16 郝冬梅,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(1):107
- 17 王严杰,等. 工程塑料应用,2002,30(4):35
- 18 杨庆泉,等. 中国塑料,2002,16(11):52
- 19 石可瑜,等. 高分子学报,2002(5):582
- 20 崔占臣,等. 高分子学报,2002(2):149
- 21 姚兴芳,等. 热固性树脂,2002,17(2):11
- 22 胡珊,等. 塑料工业,2002,30(6):25
- 23 刘建军,等. 工程塑料应用,2002,30(5):32
- 24 刘文. 热固性树脂,2002,17(3):22
- 25 张斌,等. 热固性树脂,2002,17(2):8
- 26 徐卫兵,等. 高分子学报,2002(4):457
- 27 银贵晨,等. 工程塑料应用,2002,30(7):7
- 28 魏化震,等. 材料工程,2002(7):36
- 29 董抒华,等. 工程塑料应用,2002,30(1):9
- 30 冀克俭,等. 工程塑料应用,2002,30(10):40
- 31 李杰,等. 宇航材料工艺,2002,32(1):35
- 32 刘晓洪,等. 工程塑料应用,2002,30(9):4
- 33 唐二军,等. 工程塑料应用,2002,30(9):31
- 34 张亚娟,等. 工程塑料应用,2002,30(10):12
- 35 李新明,等. 热固性树脂,2002,17(3):11
- 36 顾澄中,等. 热固性树脂,2002,17(1):17
- 37 刘庆,等. 绝缘材料,2002,35(2):10
- 38 王钧,等. 玻璃钢/复合材料,2002(3):19
- 39 周菊兴,等. 热固性树脂,2002,17(2):1
- 40 叶林忠,等. 中国塑料,2002,16(7):67
- 41 王立新,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):181
- 42 胡珊,等. 中国塑料,2002,16(5):21
- 43 张伟民,等. 热固性树脂,2002,17(5):6
- 44 孙友梅,等. 热固性树脂,2002,17(2):22
- 45 高青雨,等. 高分子学报,2002(2):245
- 46 王兴华,等. 纤维复合材料,2002,19(3):29
- 47 徐涛,等. 工程塑料应用,2002,30(12):21
- 48 贾丽霞. 纤维复合材料,2002,19(2):10
- 49 周秋明,等. 工程塑料应用,2002,30(9):19
- 50 陈宇宏. 工程塑料应用,2002,30(3):35
- 51 于钦亮,等. 工程塑料应用,2002,30(3):16
- 52 王建华,等. 工程塑料应用,2002,30(10):51
- 53 刘全校,等. 中国塑料,2002,16(3):37
- 54 柏松,等. 聚氨酯工业,2002,17(4):32
- 55 郑双忠,等. 工程塑料应用,2002,30(6):26
- 56 周秋明,等. 聚氨酯工业,2002,17(2):13
- 57 赵菲,等. 聚氨酯工业,2002,17(2):21
- 58 黄志雄,等. 玻璃钢/复合材料,2002(2):16
- 59 黄志雄,等. 玻璃钢/复合材料,2002(1):21
- 60 周健,等. 绝缘材料,2002,35(3):10
- 61 王东,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(1):67
- 62 李玲,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(3):85
- 63 刘晓玲,等. 高分子学报,2002(3):297
- 64 李齐方,等. 工程塑料应用,2002,30(12):34

ADVANCE IN THE ENGINEERING THERMOSETS OF CHINA IN 2002

Zhang Zhen, Zhao Zhihong, Li Guizhen

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

ABSTRACT According to the public articles at home in 2002, the main research field of the thermosets & plastics is introduced. The key points of the research focused on the modification, fine chemicals, functionalization and special application of the main resins. The research of the modification of thermosets with nanoparticles provided a new chance for the development of the thermosets.

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