

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.007

低苯乙烯挥发不饱和聚酯树脂的制备及性能

黄新辉¹, 陆昶²

(1. 河南科技大学化学化工学院, 河南洛阳 471023; 2. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南洛阳 471023)

摘要: 针对不饱和聚酯树脂(UPR)中苯乙烯易挥发, 对操作人员身体健康造成危害的不足, 采用在UPR中添加有机蒙脱土(OMMT)的方法, 抑制苯乙烯挥发, 从而制备出低苯乙烯挥发的UPR。研究表明, OMMT可以明显降低UPR中的苯乙烯挥发, 在1%质量分数的添加量下, 即可将UPR在静置和固化阶段的苯乙烯挥发量降低73%和88.5%。与UPR中直接添加OMMT的工艺相比, 采用将苯乙烯与OMMT混合后, 再与不饱和聚酯(UP)混合的工艺, 更有利于抑制苯乙烯挥发。X射线衍射和透射电子显微镜测试表明: UPR分子链可进入OMMT片层间, 使其层间距增大, 甚至剥离。OMMT通过吸附苯乙烯, 并延缓其扩散, 抑制UPR中苯乙烯挥发。系统研究了OMMT对UPR加工性能和力学性能的影响, 发现1%的OMMT不仅对UPR的可加工性能、透光性影响较小, 还可提高UPR拉伸强度和冲击强度。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 有机蒙脱土; 苯乙烯; 挥发; 性能

中图分类号: TQ323.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0045-06

Preparation and Properties of Unsaturated Polyester Resin With Low Styrene Volatility

Huang Xinhui¹, Lu Chang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Polymer Composites Engineering Technology Research Center of Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract : In response to the drawback that styrene in unsaturated polyester resin (UPR) is prone to volatilization and thus poses a health hazard to operators, a low styrene volatilization UPR was prepared by adding organic montmorillonite (OMMT) to UPR to suppress styrene volatilization. It is shown that OMMT could significantly reduce styrene volatilization in UPR. The addition of OMMT at 1 wt% reduces the styrene volatilization in UPR by 73% and 88.5% at the resting and curing stages respectively. The process of mixing styrene with OMMT followed by unsaturated polyester is more beneficial to suppress styrene volatilization than the process of direct addition of OMMT to UPR. X-ray diffraction and transmission electron microscopy tests show that UPR molecules can enter between OMMT sheets, making their layer spacing increase and even peel off. OMMT suppresses styrene volatilization in UPR by adsorbing styrene and retarding its diffusion. The effects of OMMT on the processability and mechanical properties of UPR were systematically investigated, and it is found that 1wt% of OMMT not only has less effect on the processability and light transmission of UPR, but also improves the tensile strength and impact strength of UPR.

Keywords : unsaturated polyester resin; organic montmorillonite ; styrene ; volatilization ; property

不饱和聚酯树脂(UPR)是由在不饱和聚酯(UP)中加入一定量的苯乙烯混溶制得。因其有优良的力学性能、电性能和耐化学腐蚀性能, 加工工艺简便, 被广泛应用于玻璃纤维增强材料(即玻璃钢)、化工防腐、洁具、工艺品等行业^[1-2]。因苯乙烯具有价格低廉、与UP反应活性高以及混溶性好的优势, 使

其成为UPR的理想稀释剂和交联剂。目前, 苯乙烯是UPR中用量最大的活性单体, 占UPR总量的30%~50%。苯乙烯在室温下的蒸气压较高, 使其容易挥发。在采用手糊或喷射成型制备玻璃钢制品的胶衣层和背衬增强层过程中, 苯乙烯更容易挥发。苯乙烯蒸气具有刺激性和麻醉作用, 会对操作

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673059)

通信作者: 黄新辉, 硕士, 讲师, 主要研究方向为热固性高分子复合材料

收稿日期: 2023-03-04

引用格式: 黄新辉, 陆昶. 低苯乙烯挥发不饱和聚酯树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5):45-50.

Huang Xinhui, Lu Chang. Preparation and properties of unsaturated polyester resin with low styrene volatility[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):45-50.

人员身体健康造成危害。因此,许多国家制订了相应的法规,对使用UPR制造产品的生产场所里苯乙烯蒸气的可允许浓度作了规定,而且具体要求日趋严格^[3-4]。因此,降低UPR中苯乙烯的挥发成为行业亟待解决的现实问题。

目前,被普遍采用的降低UPR苯乙烯挥发的方法有三种。(1)添加成膜添加剂^[5-6]。成膜添加剂可迁移到UPR表面,形成抑制苯乙烯挥发的屏障膜。然而,在施工过程中,该屏蔽膜会被破坏,导致该方法只能在静止的固化阶段才有效;并且,屏蔽膜还会影响玻璃钢二次成型中的层间黏合^[7-8]。上述不足限制了该方法的使用范围。(2)降低UPR中苯乙烯含量。一般降低UPR中1%(质量分数)的苯乙烯含量,在固化阶段苯乙烯的挥发将减低5%。因此,设法降低UPR中苯乙烯含量可有效降低其挥发^[9-10]。然而,低的苯乙烯含量会导致UPR黏度过高,影响其加工性能^[11-12]。(3)用低挥发性单体替代苯乙烯^[13-14]。采用低蒸气压的单体,如对甲基苯乙烯或乙烯基甲苯,代替UPR中的苯乙烯,可制得低苯乙烯挥发的UPR^[15-16]。但上述单体存在价格明显高于苯乙烯,毒性尚不明确的不足。因此,急需开发出对UPR可加工性、成本影响小的降低苯乙烯挥发的方法。

有机蒙脱土(OMMT)作为一种价格较低的层状纳米材料,因其大的比表面积,可用于吸附材料,也可利用其片状结构提高聚合物的阻隔性能^[17-18]。笔者利用OMMT的吸附作用和阻隔性能,用于降低UPR中的苯乙烯挥发。首先,采用不同的工艺,将少量的OMMT加入到未固化的UPR中,研究了树脂静置和固化阶段的苯乙烯挥发。然后,采用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等手段研究了OMMT减低苯乙烯挥发的机理。最后,系统研究了OMMT对UPR加工性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

OMMT:DK4,浙江丰虹粘土化工有限公司;
通用型UP:191,河南新郑树脂厂;
苯乙烯:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;
过氧化甲乙酮:工业品,宜兴市宏达塑化有限公司;
异辛酸钴:工业品,上海鑫神工贸有限公司;

1.2 仪器及设备

TEM:TECNAI-G20型,美国FEI公司;
XRD仪:X Perl MPD Pro型,荷兰PANalytical公司;
紫外-可见分光光度计:HD-UV90型,山东霍德尔电子科技有限公司。

1.3 试样制备

UPR的制备:将35.0 g苯乙烯加入到65.0 g UP,采用低速搅拌的方式混合均匀,充分溶解后,即可制得UPR树脂。

一步法制备UPR/OMMT树脂:将相对UPR质量1%~5%的OMMT加入到UPR中,在室温下搅拌1 h,即可制得UPR/OMMT树脂。采用UPR/OMMT(P1)命名一步法制备的树脂。

两步法制备UPR/OMMT树脂:首先,在35.0 g苯乙烯中加入0.5 g的催化剂异辛酸钴,混合均匀后,再加入相对UPR质量1%~5%的OMMT,在室温下搅拌1 h;然后,再将混合液加入65.0 g UP,充分溶解后,即可制得UPR/OMMT树脂。采用UPR/OMMT(P2)命名两步法制备的树脂。

树脂的固化:对于UPR树脂和一步法制备的UPR/OMMT树脂,首先加入0.5 g的催化剂异辛酸钴,搅拌混合均匀后,再加入1.0 g的引发剂过氧甲乙酮,搅拌2 min。对于两步法制备的UPR/OMMT树脂,加入1.0 g的引发剂过氧甲乙酮,搅拌2 min。将加入引发剂和催化剂的树脂放入恒温干燥箱,在40℃下固化3 h。

1.4 测试与表征

苯乙烯挥发量:为测定UPR以及分别采用一步法和两步法制得的UPR/OMMT树脂在静置阶段苯乙烯的挥发量,将50 g树脂装在直径为12 cm的培养皿中,并置于室温环境中,每天测量树脂减少量;采用Hernande法测试固化阶段苯乙烯的挥发量^[19-20]。

凝胶时间:按GB7193.6-1987进行测试。

XRD:采用XRD仪测试UPR/OMMT固化样品。其中,辐射源为CuK α 靶,Ni滤波,管电压40 kV,管流100 mA,扫描范围2°~20°(2 θ)。OMMT的层间距采用布拉格公式计算:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

式中: λ 为X射线波长,对于CuK α 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$; d 为层间距; θ 为衍射角。

TEM:用金刚石刀在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下将固化的样品切割成厚度为 70 nm 的超薄切片,在 300 kV 的加速电压下,使用TEM观察切片中的OMMT。

黏度:按GB7193.1-1987测试树脂的黏度。

触变性:采用触变指数(T_i)表征树脂的触变性大小,触变指数计算公式为:

$$T_i = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (2)$$

式中: T_i 为触变指数, η_1 和 η_2 分别为树脂在最低转速和最高转速下的测得的黏度。

力学性能:根据GB/T 1040.1-2018和GB/T 1043.1-2008,分别采用万能材料试验机和冲击试验机测试固化样品的拉伸强度和冲击强度。

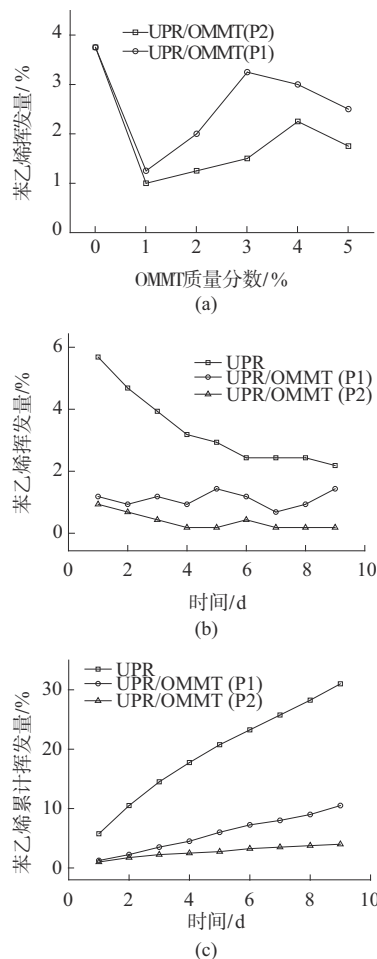
透光率:使用紫外-可见分光光度计在 460 nm 波长下测量厚度为 3.0 mm 的固化样品的透光率。

2 结果与讨论

2.1 UPR及UPR/OMMT树脂的苯乙烯挥发量

图1为OMMT对UPR固化阶段及静置过程中苯乙烯挥发量的影响。图1a显示OMMT可降低UPR固化阶段苯乙烯的挥发量,且OMMT的添加量以及制备工艺都会影响苯乙烯的挥发。其中,采用两步法制备的树脂的苯乙烯挥发量低于一步法制备的树脂。在1%的OMMT添加量下,不同工艺制备的树脂的苯乙烯的挥发量都低于其他的OMMT添加量的树脂。例如,对于一步法制备的树脂,1%的OMMT可将树脂中苯乙烯的挥发量降低60%,而采用两步法制备的树脂的苯乙烯挥发量可降低73%。

UPR除了在固化阶段会发生苯乙烯的挥发,在静置阶段苯乙烯同样也会挥发。在树脂固化阶段,由于1%的OMMT对苯乙烯挥发的抑制作用优于其它含量的树脂,选取了1% OMMT添加量的UPR,研究了其在静置阶段苯乙烯的挥发量(图1b~图1c)。OMMT的加入使得UPR每天的苯乙烯挥发量出现明显下降,且两步法制备的树脂的苯乙烯的挥发量低于一步法(图1b)。室温环境中UPR中的苯乙烯在9天内累计挥发了35%,而一步法和两步法制备的树脂分别挥发了12%和4%的苯乙烯,与UPR相比,苯乙烯挥发量分别减少了65.7%和88.5%。上述实验结果表明,1%的OMMT在固化阶段和静置阶段都可明显降低UPR的苯乙烯挥发,且



a—固化阶段苯乙烯的挥发量;b—静置阶段每天苯乙烯的挥发量;

c—静置阶段苯乙烯的累计挥发量

图1 OMMT对UPR苯乙烯挥发的影响

两步法工艺更有利于抑制苯乙烯的挥发。

2.2 UPR/OMMT固化样品的XRD分析

图2为OMMT以及UPR中添加不同OMMT的XRD图。图2a显示OMMT在 $2\theta=3.7^{\circ}$ 出现强衍射峰,表明其层间距为 1.2 nm 。对于一步法制得的UPR样品,不同OMMT含量样品的衍射峰位置基本都出现在 $2\theta=2.1^{\circ}$ 处,说明聚合物分子链进入到OMMT层间,使其层间距增大到 3.7 nm 。对于两步法制得的OMMT质量分数为2%~5%的样品,其衍射峰位置同样出现在 $2\theta=2.1^{\circ}$ 处;然而,当OMMT的质量分数为1%时,样品中没有出现衍射峰,说明该样品中的OMMT片层发生了剥离。OMMT层间距的增大,甚至发生剥离,说明苯乙烯和UP分子进入到蒙脱土的层间,通过聚合过程中的反应热和反应物体积的增大,使得OMMT片层被撑开,甚至发生剥离。

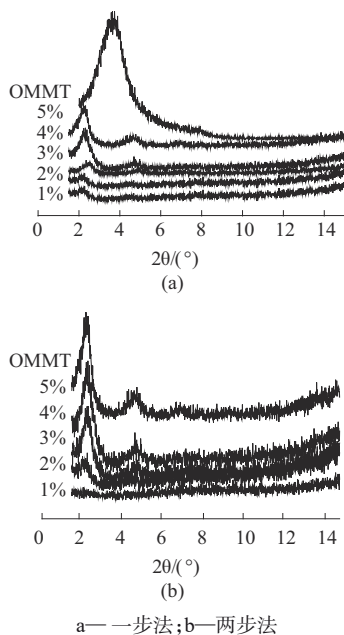


图2 不同OMMT添加量以及不同工艺制备UPR/OMMT的XRD图

2.3 UPR/OMMT固化样品的TEM分析

对于不同工艺制备的1%的OMMT填充UPR体系,采用TEM分别观察一步法和两步法制备的样品中OMMT的剥离情况(图3)。一步法制备的样品中,OMMT主要以层状结构存在,没有发生明显剥离(图3a);而两步法制得的样品中OMMT叠在一起的片层层数明显变少,且可观察到单层结构,说明OMMT发生了剥离(图3b)。该结果与XRD的测试结果一致。

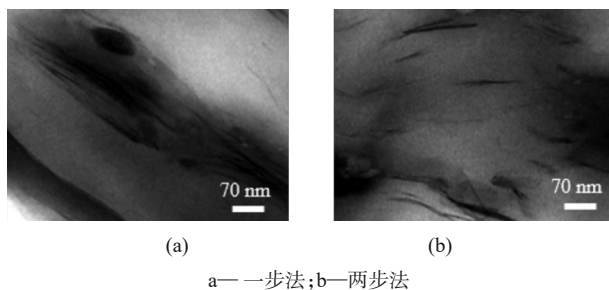


图3 不同工艺制备的UPR/OMMT的TEM图

OMMT对UPR中苯乙烯挥发的抑制可归结于OMMT片层对苯乙烯的吸附和苯乙烯扩散过程的阻隔作用。OMMT的纳米片层结构使其具有大的比表面积,经过有机化改性的蒙脱土与苯乙烯具有良好的亲和力,使得OMMT的层间及层外都可吸附苯乙烯,从而限制苯乙烯的挥发。同时,苯乙烯是从UPR树脂表面挥发,OMMT片层的阻隔作用延长了苯乙烯从树脂内部扩散到表面的路径,从而延缓了苯乙烯的挥发速度。两者的共同作用导致

OMMT在UPR树脂的静置及固化阶段都可有效降低苯乙烯的挥发。

研究结果也表明两步法工艺更有利于降低苯乙烯的挥发。一步法是直接将OMMT加入到UPR树脂中,而两步法是首先让OMMT吸附苯乙烯后,再与UP混合。苯乙烯作为低分子物质,相比大分子的UP,更容易扩散到OMMT的层间。因此,与一步法相比,两步法更有利于提高OMMT对苯乙烯的吸附量,从而使其能更有效降低UPR树脂中苯乙烯挥发。对于两步法制备的OMMT含量为1%的样品,由于OMMT片层发生了剥离,使得更多的OMMT片层能阻隔苯乙烯向表面扩散,从而进一步降低了其在固化阶段的挥发。

2.4 树脂的凝胶时间

虽然OMMT能够通过吸附和阻隔作用,降低UPR树脂中的苯乙烯挥发,但苯乙烯的挥发量并非随着OMMT含量的增加而下降。其中1% OMMT对苯乙烯挥发的抑制作用优于更高的OMMT添加量。为了解释该现象,研究了OMMT添加量的变化对UPR凝胶时间的影响,见图4所示。

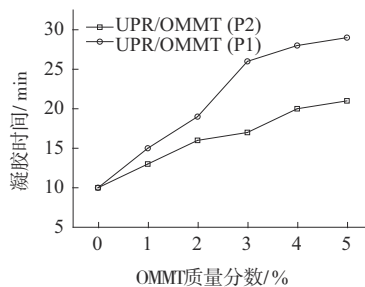


图4 OMMT对UPR凝胶时间的影响

由图4可知,OMMT的加入延长了UPR的凝胶时间,且OMMT含量越高,凝胶时间越长。与一步法相比,同样OMMT添加量下两步法制得样品的凝胶时间更低。上述结果表明OMMT对UPR具有阻聚作用。苯乙烯和UP的反应属于自由基反应,有机化改性的蒙脱土会与自由基结合,消耗反应体系中的自由基,从而降低反应速率;同时,OMMT增加了反应体系黏度,降低自由基扩散速度,也会导致反应速率下降;最后,相比UP和引发剂,小分子苯乙烯进入OMMT层间的能力更强,导致片层间引发剂浓度更低,也会造成体系反应速率下降。OMMT对UPR的阻聚,延缓了苯乙烯消耗速率,进而延长了苯乙烯在固化阶段挥发时间,导致苯乙烯挥发量增加。

因此,对于添加OMMT的UPR,一方面OMMT的吸附和阻隔作用,抑制了苯乙烯的挥发;另一方面,OMMT的阻聚也延长了苯乙烯的挥发时间,两者的相互竞争决定了树脂固化阶段的苯乙烯的挥发量。对于1%的OMMT添加量的树脂,低的OMMT添加量对固化反应的阻聚作用较小,使其具有较好的苯乙烯抑制作用。随着OMMT添加量的增加,延长了树脂的固化时间,导致对苯乙烯的抑制作用弱于低OMMT含量的体系。

2.5 UPR/OMMT的加工性能和力学性能

由于采用两步法制备的UPR/OMMT具有良好的苯乙烯抑制效果,选取该树脂,研究了其加工性能、力学性能和透光率。用于胶衣树脂的UPR要求具有适宜黏度和触变性。图5显示,树脂的黏度和触变性都随着OMMT添加量增大而增大。OMMT与UP分子链的相互作用,使其形成类似于“物理交联点”的结构,造成体系的黏度和触变性增大。其中,1%的OMMT导致树脂的黏度提高了4.3%,触变性增大了42.9%。1%的OMMT导致体系黏度的小幅增大,对其可加工性能影响较小。触变性的明显增大,更有利于胶衣树脂的涂刷。上述结果表明1%的OMMT对UPR的加工性能影响较小。

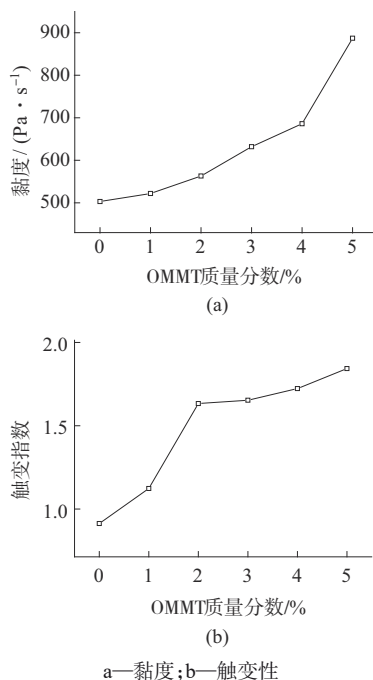


图5 OMMT含量对UPR黏度和触变性的影响

图6为不同OMMT添加量对树脂拉伸强度和冲击强度的影响。随着OMMT添加量的增大,树脂的拉伸强度和冲击强度都出现先增大后下降的趋

势。该结果表明在适宜的OMMT添加量下,OMMT可同时增强和增韧UPR。由于剥离的OMMT与UP分子链之间大的接触面积,已经两者良好的界面作用,使得刚性的OMMT片层在增强基体的同时,还可以终止冲击过程中产生的裂纹,从而同时实现增强和增韧。然而,过高的OMMT添加量导致UPR的交联程度下降,从而导致其力学性能变差。其中,1 wt%的OMMT导致树脂的拉伸强度由33.5 MPa提高到35.7 MPa,冲击强度由2.2 kJ/m^2 提高到2.6 kJ/m^2 。

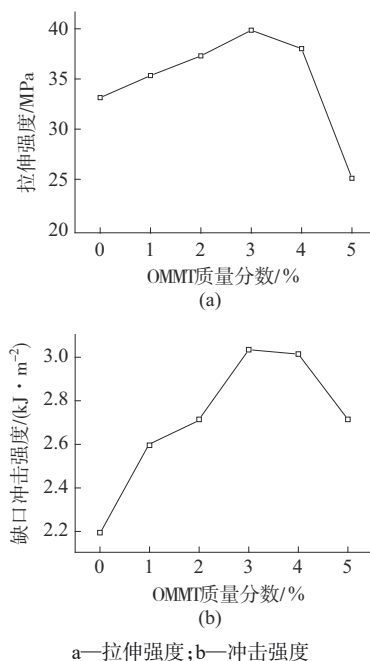


图6 OMMT含量对UPR力学性能的影响

部分使用场景要求UPR具有较好的透光性。研究不同添加量的OMMT对树脂透光率的影响,发现树脂的透光率随着OMMT用量的增大而下降,见图7所示。鉴于OMMT在基体中良好的分散性,使得在低的添加量(质量分数 $\leq 2\%$)下,其对UPR的透光性影响较小。但OMMT添加量过高时($\geq 3\%$),容易发生团聚,导致树脂透光率明显下降。

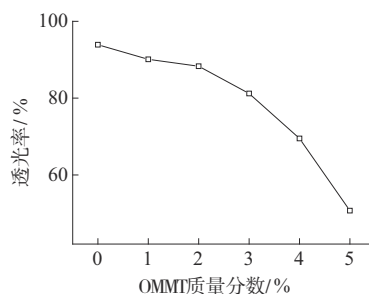


图7 OMMT含量对UPR透光率的影响

上述研究结果表明1%的OMMT不仅可以明显降低UPR中苯乙烯的挥发量,还对UPR的可加工性影响较小,能够增强增韧基体,且基本不影响其良好的透光性。

3 结论

(1) UPR中添加1%的OMMT即可显著降低其在静置和固化阶段的苯乙烯挥发。

(2) 相比UPR中直接添加OMMT,将苯乙烯与OMMT混合后,再与UP混合的方法,更有利于抑制苯乙烯挥发。

(3) OMMT通过对UPR中苯乙烯的吸附和阻隔,抑制苯乙烯挥发。

(4) 1%的OMMT对UPR的可加工性能、透光性影响较小,还可提高UPR拉伸强度和冲击强度。

参考文献

- [1] Liu S, Chen J R, Zhang Y. End-cap modified unsaturated polyesters with low styrene emission[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 359(1):67-72.
- [2] Wu S, Wang L, Wu L, et al. Unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites with improved mechanical and thermal properties fabricated by in situ polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(35). DOI: 10.1002/app.45251.
- [3] Jeffrey P Youngblood, Andrew B Sellars, Andrew J Clark, et al. Replacing styrene with bioderived alternatives in polyesters[J]. Green Materials, 2015, 3(1). DOI: 10.1002/app.45251.
- [4] 曾雪琦, 徐国敬, 王玉鹏, 等. 低挥发不饱和聚酯涂料的固化[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2020(1): 29-36.
Zeng Xueqi, Xu Guojing, Wang Yupeng, et al. Curing of low volatile unsaturated polyester coatings[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2020(1): 29-36.
- [5] 黎旦光, 苏伟麟, 黎罗王. 环保型模压用不饱和聚酯树脂的性能研究[J]. 广东化工, 2022(24): 18-20.
Li Danguang, Su Weilin, Li Luowang. Study on the properties of unsaturated polyester resin for environmental protection molding [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022(24): 18-20.
- [6] Neumann J. Styrene suppressed unsaturated polyester resin compositions[D]. US: Missouri University of Science and Technology, 1981(5): 26-27.
- [7] 张衍, 陈锋, 刘力. 新型不饱和树脂苯乙烯挥发性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(6): 30-33.
Zhang Yan, Chen Feng, Liu Li. Study on styrene emission of new unsaturated polyesters[J]. Composites Science and Engineering, 2010(6): 30-33.
- [8] 刘华, 吕晓平, 茆凌峰, 等. 不饱和聚酯树脂低苯乙烯挥发助剂的研究与应用[J]. 热固性树脂, 2016(6): 37-39.
Liu Hua, Lyu Xiaoping, Mao Lingfeng, et al. Research and application of low styrene volatile additives for unsaturated polyester resins[J]. Thermosetting Resin, 2016(6): 37-39.
- [9] 陈杰, 马春柳, 刘邦, 等. 热固性树脂及其固化剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2019(2): 97-99.
- [10] Chen Jie, Ma Chunliu, Liu Bang, et al. Research progress of thermosetting resins and their curing agents[J]. Plastics Science and Technology, 2019(2): 97-99.
- [11] Hino T, Taniguchi S, Kuramoto N. Novel cationic thermally latent initiators: Ring-opening polymerization of an oxirane with polyaniline doped with a perfluoro surfactant as a novel pseudo-non-salt-type initiator showing a color changing before and after initiation[J]. Macromolecules, 2006, 39(6): 2 036-2 038.
- [11] 于同福, 肖淑红. 双环戊二烯型苯乙烯挥发抑制剂的制备及应用[J]. 热固性树脂, 2002(6): 23-25.
Yu Tongfu, Xiao Shuhong. Preparation and application of a dicyclopentadiene type of vaporization inhibitor for styrene[J]. Thermosetting Resin, 2002(6): 23-25.
- [12] 崔晨, 谷成玉, 邵紫龙, 等. 通用型苯乙烯挥发抑制剂的制备及其应用[J]. 山东化工, 2022(51): 16-18.
Cui Chen, Gu Chengyu, Shao Zilong, et al. Preparation and application of general styrene volatilization inhibitors[J]. Shandong Chemical Industry, 2022(51): 16-18.
- [13] 邓睿, 周飞, 唐江. VOC的排放以及控制措施和建议[J]. 材料导报, 2014(2): 380-382.
Deng Rui, Zhou Fei, Tang Jiang. Emission and control measures and suggestions of VOC[J]. Materials Reports, 2014(2): 380-382.
- [14] Chaeichian S, Wood-Adams P M, Hoa S V. Fracture of unsaturated polyester and the limitation of layered silicates[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(6): 1 303-1 309.
- [15] 胡孙林, 李艳莉. 低苯乙烯散发不饱和聚酯树脂的研究[J]. 化学与粘合, 2002(6): 152-157.
Hu Sunlin, Li Yanli. Study on low styrene emission unsaturated polyester resins[J]. Chemistry and Adhesion, 2002(6): 152-157.
- [16] 黄发荣, 焦扬声, 郑安呐. 塑料工业手册: 不饱和聚酯树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Huang Farong, Jiao Yangsheng, Zheng Anna. Plastics industry manual: unsaturated polyester resins[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [17] 陈宇飞, 楚洪涛, 汪波涛. 改性蒙脱土/双马来酞亚胺复合材料微观形貌及力学性能[J]. 复合材料学报, 2018(6): 1 407-1 412.
Chen Yufei, Chu Hongyue, Wang Botao. Micromorphology and mechanical properties of modified montmorillonite/bismaleimide composite[J]. Acta Materia Compositae Sinica, 2018(6): 1 407-1 412.
- [18] Liu W, Qiu R, Li K. Effects of fiber extraction, morphology, and Surface modification on the mechanical properties and water absorption of bamboo fibers-unsaturated polyester composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(5): 1 612-1 619.
- [19] 郭妍婷, 黄雪, 尹垚骐, 等. 蒙脱土增强二聚酸改性不饱和聚酯树脂的制备及性能[J]. 材料导报, 2018(9): 3 249-3 253.
Guo Yanting, Huang Xue, Yin Yaoqi, et al. Preparation and properties of unsaturated polyester resin modified by montmorillonite and dimer fatty acid[J]. Materials Reports, 2018(9): 3 249-3 253.
- [20] Williams J, Blurton M, Beebe M. DCPD expertise cuts styrene in polyesters[J]. Reinforced Plastics, 1996, 40(10): 36-39.