

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.001

端氨基丁腈橡胶与纳米 SiO_2 粒子增韧环氧树脂性能

卢亚汝,张森,刘源仁,周影影

(西安航空学院材料工程学院,西安 710000)

摘要:采用端氨基液体丁腈橡胶(ATBN)、纳米 SiO_2 粒子对环氧树脂体系进行增韧,研究了两种增韧剂的加入对树脂体系凝胶时间的影响。结果表明,随着 ATBN 用量的增加,体系的凝胶时间在同等温度下都明显减小;制备了不同增韧剂添加量的树脂浇注体并对其力学性能进行测试,结果表明,当 ATBN 的添加量为 10 份,纳米 SiO_2 粒子添加量为 1.5 份时,增韧效果最为明显,与未增韧体系相比,浇注体冲击强度、弯曲强度、拉伸剪切强度分别提高 68%, 18%, 90%;应用差示扫描量热仪进行固化反应活性以及固化产物动力学研究,确定了当 ATBN、纳米 SiO_2 粒子的添加量分别为 10 份、1.5 份时,树脂体系进行固化反应的表现活化能为 63.99 kJ/mol,反应级数为 0.90;应用增韧后树脂体系制备了复合材料并对其力学性能进行了测试,结果表明增韧后复合材料弯曲强度达到 681.82 MPa,比未增韧树脂体系制备的复合材料提高了 28%。

关键词:环氧树脂; 纳米 SiO_2 粒子; 端氨基丁腈橡胶; 增韧; 力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0001-05

Performance of Modified Epoxy Resin with Amine Liquid NBR and Nano SiO_2

Lu Yaru, Zhang Sen, Liu Yuanren, Zhou Yingying

(Institute of Material Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710000, China)

Abstract: Using amine liquid NBR (ATBN) and nano SiO_2 to improve the toughness of epoxy resin, the influence of adding ATBN on the gel time was investigated. The results show that with the increase of ATBN, the gel time decrease obviously at the same temperature. The cured epoxy resin with different toughening agent was prepared and its mechanical properties was tested. The results indicate that when 10 phrs of ATBN and 1.5 phrs of nano SiO_2 is added, the curing system shows the most obvious toughening effect. Compared with the epoxy without ATBN and nano SiO_2 , the impacted strength, the bending strength and the tensile shear strength of cured epoxy resin are 68%, 18% and 90% higher respectively. Differential scanning calorimetry was utilized to study the curing reaction kinetics of epoxy resin. When the addition of ATBN and nano SiO_2 are 10 phrs and 1.5 phrs, the apparent activation energy of the curing reaction is 63.99 kJ/mol, the reaction series is 0.90. The composites with toughed resin were prepared and their mechanical properties were tested. The results show that the bending strength of composite laminate is 681.82 MPa, 28% higher than the composite laminate without ATBN and nano SiO_2 .

Keywords: epoxy resin ; nano SiO_2 ; amine liquid NBR ; toughening ; mechanical property

环氧树脂 (EP) 在固化过程中,会形成高度交联的三维网状结构,这种网状结构会导致分子链滑动困难,使得固化后产物表现出韧性较差的缺点,因此研制高韧性 EP 一直是人们特别关注的课题^[1-3]。目前 EP 的增韧途径主要有:改变 EP 交联网络结构来增韧 EP;在 EP 中添加橡胶弹性体、热塑性树脂、

液晶聚合物、互穿网络聚合物、超支化聚合物、无机刚性粒子等^[4]。其中应用橡胶弹性体对 EP 进行增韧的方法有较为深厚的理论基础,并在生产实践中得到广泛应用^[5],但是弹性体增韧后的体系经常表现出弯曲弹性模量减小的现象。使用纳米粒子增韧树脂的方法与橡胶增韧有类似的原理,还具备自有

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51701148), 西安航空学院 2018 年校级科研项目 (2018KY1224)

通讯作者: 卢亚汝,助教,主要从事环氧树脂、聚合物基复合材料研究 E-mail: 244849613@qq.com

收稿日期: 2018-03-05

引用格式: 卢亚汝,张森,刘源仁,等. 端氨基丁腈橡胶与纳米 SiO_2 粒子增韧环氧树脂性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5):1-5.

Lu Yaru, Zhang Sen, Liu Yuanren, et al. Performance of modified epoxy resin with amine liquid NBR and nano SiO_2 [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):1-5.

的优势,即纳米粒子与环氧基团在界面上的作用力远大于范德华力,使得界面处于非常稳定的状态并在受力时能够引发微裂纹、吸收一定能量^[6]。刚性的纳米粒子能起到补强作用,使得增韧同时不损失弯曲弹性模量。目前两种增韧方法相关研究较多,但是对橡胶和纳米粒子结合进行增韧的研究目前并不多见。笔者以端氨基丁腈橡胶(ATBN)与纳米SiO₂粒子相结合增韧EP,测定了增韧后树脂体系的固化反应活性以及固化产物动力学、凝胶时间,确定了增韧体系的配方以及固化工艺,并对固化物进行了力学性能测试。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: CYD-128,工业级,湖南岳阳巴陵石化有限公司;

酚类固化剂: PSG-05,工业级,西安大禾化工材料有限公司;

固化促进剂: 2-MI,工业级,西安大禾化工材料有限公司;

端氨基丁腈橡胶: ATBN-1300*16,工业级,深圳佳迪达化工有限公司;

纳米SiO₂: 工业级,浙江弘晨材料科技股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH550,工业级,广州市中杰化工有限公司;

丙酮: 工业级,西安化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热(DSC)仪: TA2910型,美国TA公司;

万能试验机: CMT57204型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4800型,日本日立公司;

真空干燥箱: DZ-2A II型,天津泰斯特实验仪器有限公司;

高速分散均质机: FJ-200型,上海标本模型厂。

1.3 试样制备

(1) 胶液的配制。

首先称取纳米SiO₂质量1%的KH550,用一定量的丙酮进行稀释,充分搅拌后,加入纳米SiO₂粒子,将混合物加热至100℃,用均质分散机进行20 min的高速搅拌。同时,将经过干燥的EP和ATBN进行混合,使用高速分散均质机搅拌

15 min。随后,将处理后的纳米SiO₂与EP/ATBN混合物在搅拌状态下进行混合,随后加入固化剂、促进剂,用均质分散机进行20 min的高速搅拌,使树脂体系混合均匀,抽真空脱除气泡。

(2) 树脂浇注体制备。

将混合均匀的树脂放入真空干燥箱内,利用真空干燥箱的负压除去树脂胶液内的气泡,待胶液无气泡溢出时,将胶液缓慢地注入到模具内并在烘箱中进行固化。

(3) 复合材料制备。

将混合均匀的树脂胶液放入真空干燥箱后抽真空直至气泡完全消除,然后浸渍玻璃纤维布,将浸透树脂胶液的纤维层层铺贴,放入提前预热好的模具中进行热压成型。将冷却后的复合材料板在切割机上进行裁剪制样。

1.4 性能测试

凝胶时间测试: 使用平板小刀法测定树脂体系凝胶时间,将树脂体系从加热到拉不出丝的时间确定为凝胶时间。

浇注体冲击性能测试: 按照GB/T 2571-1995对标准试样进行弯曲性能测试。

浇注体弯曲性能测试: 按照GB/T 2570-1995对标准试样进行弯曲性能测试。

复合材料拉伸性能测试: 按照GB/T 7124-1986对标准试样进行测定,拉伸速率5 mm/min。

SEM分析: 将冲击实验得到的试样进行断面喷金处理,然后采用SEM进行断口形貌分析。

DSC测试: 在N₂气氛下,分别以5,10,15℃/min的升温速率从室温升到300℃,再以相同速率降温。

2 结果与讨论

2.1 ATBN含量对凝胶时间的影响

对每个实验样品均添加了1.5份纳米SiO₂粒子^[7],然后分别加入4,7,10,13份的ATBN,树脂基体成分主要为EP树脂CYD-128、固化剂PSG-05、固化促进剂2-MI,固化剂和促进剂的用量分别为10~15份和2~5份。对添加ATBN后的配方进行凝胶时间测试,所得结果如图1所示。从图1中可见相同温度条件下随着ATBN用量增加,树脂体系的凝胶时间有明显缩短现象。产生这种现象的主要原因是ATBN中的活性端氨基能够与环氧基团发生反应,起到促进环氧基团开环、加快固化交联反应的效果。

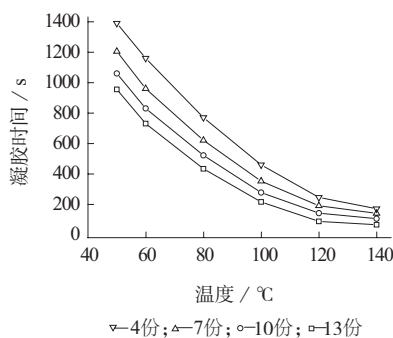


图1 不同 ATBN 添加量时 EP/PSG-05 体系凝胶时间

2.2 ATBN 添加量的确定

橡胶弹性体的加入能够明显地影响树脂体系的力学性能,随着橡胶含量的增加,力学性能通常呈现出先增后减的趋势,对纳米 SiO₂ 粒子添加量为 1.5 份, ATBN 添加量分别为 4, 7, 10, 13 份的体系进行浇注体力学性能测试,并与未增韧体系进行对比,研究 ATBN 添加量对体系力学性能的影响,测试结果见表 1。

表1 ATBN 添加量对 EP/PSG-05 体系力学性能的影响

试样编号	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	拉伸剪切强度 / MPa
1 [#]	7.27 ± 0.08	63.87 ± 1.50	1.12 ± 0.01	11.38 ± 0.03
2 [#]	9.98 ± 0.05	68.41 ± 1.12	1.20 ± 0.02	16.91 ± 0.05
3 [#]	10.86 ± 0.07	72.17 ± 1.26	1.20 ± 0.02	19.36 ± 0.06
4 [#]	12.19 ± 0.05	75.87 ± 1.31	1.18 ± 0.01	22.17 ± 0.05
5 [#]	9.72 ± 0.09	69.76 ± 1.16	1.17 ± 0.02	20.23 ± 0.07

以上测试结果表明,将 ATBN 添加量分别为 4, 7, 10, 13 份的 EP/PSG-05 体系与未添加 ATBN 的空白样品比较,冲击强度分别提升 37%, 49%, 68%, 33%, 弯曲强度分别提升 7%, 13%, 18%, 10%, 拉伸剪切强度分别提升 48%, 70%, 90%, 78%, 可以看出当添加 10 份 ATBN 时,各项力学性能均得到最明显提升,如果继续增加 ATBN 含量,各项力学性能开始下降,因此,选择 ATBN 添加量为 10 份的体系进行后续实验。

结合目前对弹性体增韧 EP 理论研究来看^[8-9],当 ATBN 与树脂共混时,会发生相分离现象,形成类似“海-岛”结构的分散大颗粒,并且 ATBN 中的端氨基能与环氧基团反应,形成能够起到增韧作用的柔性嵌段聚合物。当固化后体系受外力作用时,小的橡胶颗粒能够通过空穴产生剪切带提高体系韧性,而发生相分离的大颗粒在树脂体系中则起到“铆钉”作用,同时柔性嵌段聚合物的存在使得体系受力变形时所受束缚减少,易于引起塑性变形,由于以上几点综合作用,使得固化物韧性得到提升^[10]。

通过计算弯曲弹性模量,发现对于增韧后的树脂体系,弯曲弹性模量随着橡胶的添加并无降低,说明树脂在韧性提升的同时保持了刚度,体系抵抗变形的能力并未下降(这里关于浇注体弯曲性能的规律与后文中复合材料弯曲性能结果相符合),但在只应用弹性体进行增韧的时候,弯曲弹性模量降低的情况较为常见,说明适量使用处理后的纳米 SiO₂ 粒子对树脂体系进行补强,作用是较为明显的。这是由于纳米尺度下的刚性粒子与树脂体系有较好的混合状态,类似于合金化现象,均匀分布在体系中的纳米粒子能够在受力时与基体间产生微裂纹,并引发应力集中效应,从而吸收部分能量,达到了增韧的效果,但纳米粒子的添加量过大时,会起到反效果,引发微裂纹宏观开裂,因此需在一定范围内进行添加。根据目前对纳米 SiO₂ 粒子补强橡胶增韧树脂体系的研究,这种补强作用类似于橡胶增韧塑料的逾渗现象^[11-12]。

2.3 固化工艺的确定

在实际生产应用中,固化工艺的确定对树脂基体的性能影响较大,为了得到最佳的固化工艺,测试了不同升温速率(β)下的 DSC 曲线,得到了 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min 三种升温速率下树脂体系固化反应放热曲线图像的峰始温度(T_i)、峰顶温度(T_p)和峰终温度(T_f)^[13-14],外推至升温速率为 0 时的对应温度即为固化温度。

图 2 为 EP/PSG-05 体系在升温速率分别为 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min 下的 DSC 曲线。随着 β 的提高,固化反应的 T_i , T_p , T_f 均呈升高趋势,对应的放热峰也越来越高, T_i , T_p , T_f 与升温速率基本呈线性关系。这是因为随着 β 的提高导致单位时间内产生的温度差变大^[15]。

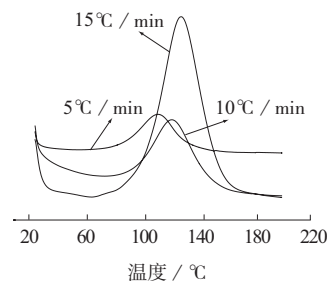


图2 EP/PSG-05 体系在不同升温速率条件下的 DSC 曲线

将三种升温速率 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min 的 T_i , T_p , T_f 分别对升温速率作图,如图 3 所示。采用 T - β 外推法求得固化工艺温度的近似值,从图 3 可知, EP/PSG-05 体系在 63 °C 开始初步固化,因

此胶液固化时的起始温度应该大于 63℃,此时胶液内部才能开始固化,快速提升体系交联度。对预浸料的制备应该在 63℃以下进行,避免提前发生固化交联,影响胶液对玻璃布的浸渍效果。同时固化温度应该在 107℃左右,此时固化反应最为明显,放热量最大,有利于加快固化速率,提高固化质量。综上所述,可确定 EP/PSG-05 体系的固化工艺为: 65℃/1 h+90℃/1 h+110℃/1 h,不同升温速率下体系的 DSC 曲线的相关参数见表 2。

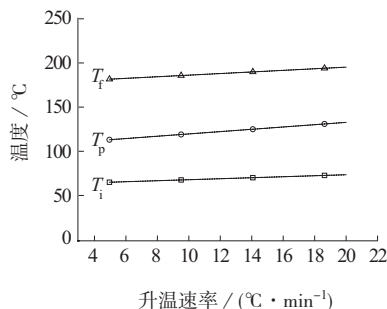


图3 EP/PSG-05 体系固化反应的 T_i , T_p , T_f 与 β 的关系图

表2 不同升温速率下树脂体系的 DSC 曲线参数

项目	升温速率/(°C·min ⁻¹)		
	5	10	15
T_i	59	76	86
T_p	112	121	129
T_f	168	178	187

2.4 固化反应动力学研究

除了对固化工艺的制定外, DSC 测试分析中树脂固化过程中放热量的变化,可以进一步用来分析整个反应过程的特征。应用动力学方程进行计算,可以得到相关固化反应的动力学参数。通过对这些参数的分析,可以了解树脂固化的反应过程和反应机理。一般可以利用 Kissinger^[16] 方程和 Crane^[17] 方程对树脂体系固化反应的表观活化能、反应级数进行计算,所得参数见表 3。

$$\text{Kissinger 方程: } \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R T_p}$$

$$\text{Crane 方程: } \frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p\right)$$

其中: β , °C/min; T_p , K; E_a 为表观活化能, kJ/mol; A 为频率因子, s⁻¹; R 为 8.314; n 为反应级数。

表3 两种配方 Kissinger 和 Crane 方程中的参数

项目	升温速率/(°C·min ⁻¹)		
	5	10	15
$\ln\beta$	1.61	2.30	2.71
$-\ln(\beta/T_p^2)$	10.30	9.65	9.29
$10^3 T_p^{-1}$	2.60	2.54	2.49

根据 Kissinger 方程中的函数关系,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $10^3/T_p$ 作图并进行一次线性拟合,如图 4 所示。Crane 方程中若 E_a/nR 远大于 $2T_p$, Crane 方程可以简化为 $d(\ln\beta)/d(1/T_p) = -E_a/nR$,此时以 $\ln\beta$ 对 $10^3/T_p$ 作图并进行一次线性拟合,所得图像如图 5,计算得到的固化体系动力学参数为: E_a 为 63.99 kJ/mol, A 为 4.71×10^7 , n 为 0.90。

由此可知,反应级数并不是整数,这是因为加入增韧剂后,固化反应的机理变得复杂。

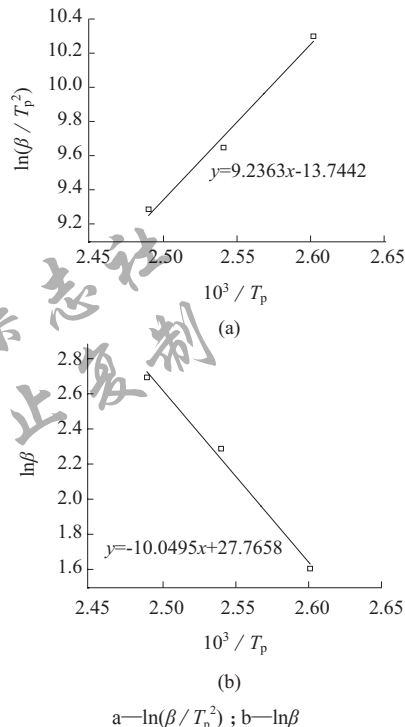


图4 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln\beta$ 对 $10^3/T_p$ 的关系曲线

2.5 复合材料力学性能

EP/PSG-05 体系中加入 ATBN 和纳米 SiO₂ 进行增韧改性后,向其加入玻璃布进行复合材料的制备,并测试了其力学性能,与未增韧体系进行对比,结果见表 4。

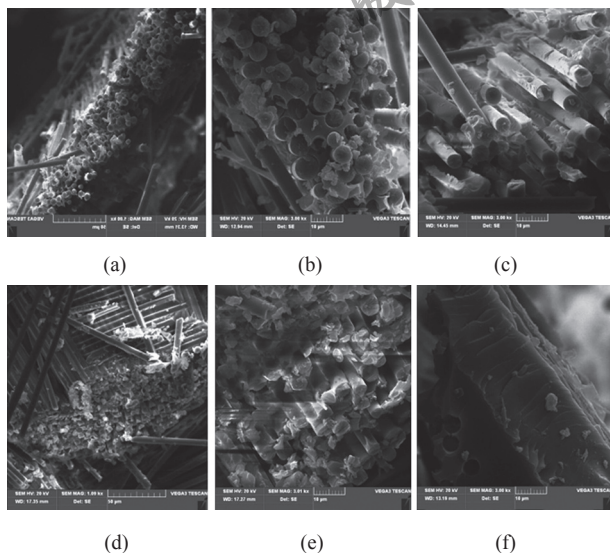
表4 玻璃布增强复合材料力学性能

树脂体系	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa
增韧前	532.14 ± 7.79	26.21 ± 0.28
增韧后	681.82 ± 9.17	30.47 ± 0.38

由表 4 可以看到, EP/PSG-05 体系中加入 ATBN 和纳米 SiO₂ 进行增韧改性后,所制成的复合材料相比未增韧的体系弯曲强度提升 28%,弯曲弹性模量提升 16%,与之前浇注体力学性能测试结果进行比对,规律是相符合的。说明通过 ATBN 和纳米 SiO₂ 粒子的适当使用,在增强树脂体系韧性的同时,能够使树脂体系保持较好的刚度。

2.6 复合材料断面形貌

为进一步研究树脂体系增韧效果和机理,对增韧前后的复合材料进行了弯曲断面形貌观察,如图 5 所示。其中图 5a、图 5b、图 5c 为未增韧的复合材料断面图像,图 5d、图 5e、图 5f 为增韧后的复合材料断面图像,其中图 5a 和图 5d 为放大 1 000 倍时的形貌图,图 5b、图 5c 和图 5e、图 5f 为放大 3 000 倍时的形貌图。从图 5a、图 5b 中可以看出,断面较为松散、树脂基体中有拔出纤维留下的孔洞,从图 5c 中可以看到,纤维和树脂间存在较为明显的缝隙,这些现象说明树脂基体韧性较差,所以在断裂处出现纤维拔丝的情况,存在着富树脂区。而从图 5d 中可以看到增韧后得树脂断面较为密集,树脂与纤维紧密排列,从图 5e 中可以看到增韧后复合材料断面整体较为规整,没有出现破坏、松动和分离,纤维断裂截面上有较明显的断裂纹路,这些现象说明纤维丝束与 EP 基体共同起到了承载、吸收能量的作用,然后同时断裂,将纤维的增强作用最大化。同时增韧剂的加入有效增强了基体的韧性,起到了分散、吸收冲击力的作用,从图 5f 中还可以看到明显的冲击的断裂源,其周围的纹路为试样开始断裂的标志,从断口处看以看出,断面表面不平整、纹路明显,说明断裂时吸收了较多能量,进一步验证了 ATBN 和纳米 SiO₂ 粒子对 EP 体系的增韧补强作用。



a, b, c—树脂体系增韧前; d, e, f—树脂体系增韧后

图 5 玻璃纤维增强复合材料的断面形貌

3 结论

(1) 向含有纳米 SiO₂ 粒子的树脂体系加入 ATBN 进行增韧时,同等加热条件下,凝胶时间会随着 ATBN 含量的增多而减小。

(2) 对树脂体系 EP/PSG-05, 当 ATBN 的含量为 10 份时,力学性能表现最好,体系在室温下的冲击强度、弯曲强度、拉伸剪切强度最佳,分别为 12.19, 75.87, 22.17 MPa, 同时由于适量纳米 SiO₂ 的添加,体系弯曲弹性模量并未损失。

(3) 当 ATBN、纳米 SiO₂ 粒子的添加量分别为 10 份、1.5 份时,树脂体系进行固化反应的表现活化能为 63.99 kJ/mol, 反应级数为 0.90。

(4) 当 ATBN、纳米 SiO₂ 粒子的添加量分别为 10 份、1.5 份时,复合材料的弯曲强度达到 681.82 MPa, 弯曲弹性模量达到 30.47 GPa, 较未增韧体系分别提升 28%, 16%。

参考文献

- [1] 樊勋, 张广成, 李建通, 等. CTBN 增韧环氧树脂微孔发泡研究 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4): 53-58.
Fan Xun, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, et al. Study on microcellular foaming of CTBN toughened epoxy resin [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4): 53-58.
- [2] 郑亚萍, 郑国兵, 陈超, 等. 一种韧性固化剂的制备及其性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014(4): 162-167.
Zheng Yaping, Zheng Guobing, Chen Chao, et al. Preparation and properties of a flexible curing agent [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(4): 162-167.
- [3] 徐仿海, 陈志成. 有机硅改性剂的制备及其对环氧树脂的增韧改性 [J]. 有机硅材料, 2017, 31(1): 23-26.
Xu Fanghai, Chen Zhicheng. Preparation of a new silicone modifier and its study on toughening modification of epoxy resin [J]. Silicone Material, 2017, 31(1): 23-26.
- [4] 张胜佳, 刘松杭, 王二国. 环氧树脂增韧的研究进展 [J]. 宁波化工, 2015(1): 1-6.
Zhang Shengjia, Liu Songhang, Wang Erguo. Research process of toughening epoxy resin [J]. Ningbo Chemical Industry, 2015(1): 1-6.
- [5] 徐丰, 郭伟国, 付昆昆, 等. 不同应变速率下纳米橡胶颗粒对环氧树脂的增韧特性与机理分析 [J]. 高分子学报, 2015(9): 1 092-1 099.
Xu Feng, Guo Weiguo, Fu Kunkun, et al. Toughening mechanism of nano-rubber particles in epoxy resin under different strain rates [J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(9): 1 092-1 099.
- [6] 朱德智. 增强增韧的环氧树脂/二氧化硅纳米复合材料的制备与研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(6): 66-69.
Zhu Dezhi. Preparation and study of reinforced and toughened epoxy/nanosilica nanocomposites [J]. China Plastic Industry, 2017, 45(6): 66-69.
- [7] 郑亚萍, 樊文迪, 杨睿璐, 等. 单分散无溶剂纳米 SiO₂ 流体对环氧树脂的改性 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1 212-1 218.
Zheng Yaping, Fan Wendi, Yang Ruilu, et al. Modified epoxy with monodispersed solvent-free nano SiO₂ fluid [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1 212-1 218.

(下转第 11 页)

- their technology [J]. Speed Reading, 2017(1):247.
- [12] 王蕊,冯莉莉,张引引,等. 纳米材料的制备和应用 [J]. 化学世界, 2017, 58(7):433-441.
- Wang Rui, Feng Lili, Zhang Yinyin, et al. Preparation and application of nanomaterials[J]. Chemical World, 2017, 58(7):433-441.
- [13] 郭艳艳,吴杏华,王殿元,等. 稀土发光纳米材料发光特性的研究进展 [J]. 九江学院学报: 自然科学版, 2010, 25(4):105-108.
- Guo Yanyan, Wu Xinghua, Wang Dianyuan, et al. Research progress of luminescence properties of rare earth luminescent nanomaterials[J]. Journal of Jiu Jiang University (natural sciences), 2010, 25(4):105-108.
- [14] 王占红,侯贵华,何文平,等. 高比热容膨润土增强聚合物基摩擦材料性能研究 [J]. 润滑与密封, 2015(9):72-77.
- Wang Zhanhong, Hou Guihua, He Wenping, et al. Effect of bentonite of high specific heat on properties of polymer matrix friction materials[J]. Lubrication Engineering, 2015(9):72-77.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2017 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 18 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2017 年 18 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 400 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>

(上接第 5 页)

- [8] Dadfar M R, Ghadami F. Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites[J]. Materials & Design, 2013, 47(9):16-20.
- [9] Vijayan P P, Pionteck J, Huczko A, et al. Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties[J]. Composites Science & Technology, 2014, 102(4):65-73.
- [10] 赵江涛,蒋德意,周权,等. 端环氧基丁腈橡胶增韧环氧树脂的力学性能及微观形貌 [J]. 合成橡胶工业, 2015(6):447-451.
- Zhao Jiangtao, Jiang Deyi, Zhou Quan, et al. Mechanical properties and morphology of epoxy resin toughened with epoxy-terminated butadiene-acrylonitrile rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2015(6):447-451.
- [11] 刘军,王振华,吴丝竹,等. 橡胶纳米补强中的逾渗机理和界面相互作用的研究 [J]. 橡胶工业, 2011, 58(3):133-140.
- Liu Jun, Wnag Zhenhua, Wu Sizhu, et al. Percolation mechanism and interfacial interaction in filler-reinforced rubber[J]. China Rubber Industry, 2011, 58(3):133-140.
- [12] Zainol I, Ahmad M I, Zakaria F A, et al. Modification of epoxy resin using liquid natural rubber[J]. Materials Science Forum, 2006, 517:272-274.
- [13] 赵敏,高俊刚,李刚. 纳米 SiO₂/邻甲酚醛环氧树脂复合材料的性能与固化特性 [J]. 塑料工业, 2004, 32(9):11-13.
- Zhao Min, Gao Jungang, Li Gang. Property and curing characteristics of nano-meter SiO₂/o-CFER composite[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(9):11-13.
- [14] 吴一蔚,郑亚萍,李沛沛,等. 氢化双酚 A 型环氧树脂的固化性能研究 [J]. 中国塑料, 2014(12):60-66.
- Wu Yiwei, Zheng Yaping, Li Peipei, et al. Curing properties of hydrogenated bisphenol a epoxy resin[J]. China Plastics, 2014(12):60-66.
- [15] 张思思,周茗萱,李文翔,等. 芳香胺固化环氧树脂非等温 DSC 动力学的研究 [J]. 粘接, 2017(11):17-22.
- Zhang Sisi, Zhou Mingxuan, Li Wenxiang, et al. Non-isothermal DSC kinetics of curing of epoxy resin with aromatic amine[J]. Adhesion, 2017(11):17-22.
- [16] Kissinger H E, Chem A. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 2002, 29(11):1 702-1 706.
- [17] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition, 1973, 11(8):533-540.