

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.026

抗氧化剂对不饱和聚酯树脂及其人造石英石复合材料性能影响

王翔宇¹, 姚军龙¹, 钟国秀², 朱海祥¹, 弯琳³, 祁耀斌⁴

(1. 武汉工程大学, 武汉 430073; 2. 湖北省机电研究设计院, 武汉 430070; 3. 湖北钊晟新材料科技有限公司, 湖北麻城 438300; 4. 湖北宏钊建材有限责任公司, 湖北麻城 438300)

摘要: 分别向不饱和聚酯树脂 (UP) 和 UP 基人造石英石复合材料 (简称人造石) 中添加不同用量的亚磷酸酯类抗氧化剂 3010, 研究了抗氧化剂 3010 用量对 UP 和人造石耐黄变、力学等性能的影响。UP 的性能测试结果表明, 抗氧化剂 3010 用量从 0 份增至 0.7 份时, 150℃热氧老化 2 h 的黄色指数从 47.2 降低到 30.2, 降幅达 36%, 然而拉伸强度由 42.08 MPa 下降至 37.98 MPa (下降 9.7%), 冲击强度从 8.14 kJ/m² 下降至 6.11 kJ/m² (下降 24.9%)。人造石的性能测试结果表明, 当抗氧化剂 3010 的用量从 0 份增至 4 份时, 150℃热氧老化 8 h 的黄色指数从 37.6 降低到 25, 下降 33.5%, 线性热膨胀系数也降至 25.9 × 10⁻⁶ °C⁻¹ (下降 23.4%), 冲击强度未发生明显变化、弯曲强度和弯曲弹性模量分别下降 22.3% 和 11.4%。抗氧化剂 3010 能够明显改善 UP 的耐黄变性能, 但降低了力学性能, 而对于人造石, 抗氧化剂 3010 在显著改善其耐黄变性能和尺寸稳定性的同时保持了良好的综合力学性能, 从而提升了产品品质, 延长了产品使用寿命。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 抗氧化剂; 耐黄变; 人造石; 力学性能

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0150-07

Effect of Antioxidants on Properties of Unsaturated Polyester Resin and Its Artificial Quartz Stone Composites

Wang Xiangyu¹, Yao Junlong¹, Zhong Guoxiu², Zhu Haixiang¹, Wan Lin³, Qi Yaobin⁴

(1. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. Hubei Province Mechanical and Electrical Research and Design Institute, Wuhan 430070, China; 3. Hubei Zhaosheng New Material Technology Co., Ltd., Macheng 438300, China; 4. Hubei Hongzhao Building Material Co., Ltd., Macheng 438300, China)

Abstract: Different contents of phosphite antioxidant 3010 were added to the unsaturated polyester resin (UP) and UP-based artificial quartz stone composite (artificial stone), respectively, and the influences of the contents of antioxidant 3010 on the yellowing resistance and mechanical properties of UP and artificial stone were studied. The performances test results of UP show that when the content of antioxidant 3010 increases from 0 phr to 0.7 phr, the yellow index after thermal-oxidative aging at 150℃ for 2 h decreases from 47.2 to 30.2, which decreases by 36%, however, the tensile strength decreases from 42.08 MPa to 37.98 MPa (a decrease of 9.7%), and the impact strength decreases from 8.14 kJ/m² to 6.11 kJ/m² (a decrease of 24.9%). The performances test results of artificial stone show that when the content of antioxidant 3010 increases from 0 phr to 4 phr, the yellow index after thermal-oxidative aging at 150℃ for 8 h decreases from 37.6 to 25 (a decrease of 33.5%), and the linear thermal expansion coefficient decreases to 25.9 × 10⁻⁶ °C⁻¹ (a decrease of 23.4%), the impact strength has no significant change, and the bending strength and bending modulus decrease by 22.3% and 11.4% respectively. Antioxidant 3010 can significantly improve the yellowing resistance of UP, but reduce the mechanical properties. For artificial stone, antioxidant 3010 significantly improves its yellowing resistance and dimensional stability while maintaining its good comprehensive mechanical properties, which improves product quality and extends product life.

Keywords: unsaturated polyester resin; antioxidant; yellowing resistance; artificial stone; mechanical property

基金项目: 科技部“科技助力经济 2020”重点专项 (2020YFF0406126), 武汉工程大学研究生第十三届研究生教育创新基金, 武汉工程大学教学研究项目 (X2018028)

通信作者: 姚军龙, 博士, 副教授, 主要从事高分子复合材料以及材料改性技术研究

收稿日期: 2021-04-30

引用格式: 王翔宇, 姚军龙, 钟国秀, 等. 抗氧化剂对不饱和聚酯树脂及其人造石英石复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 150-156.

Wang Xiangyu, Yao Junlong, Zhong Guoxiu, et al. Effect of antioxidants on properties of unsaturated polyester resin and its artificial quartz stone composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 150-156.

随着全球建筑行业的蓬勃发展,具有节约资源、绿色环保特点的人造石材需求量日益增加,引起了研究者的广泛关注^[1-5]。人造石是一种树脂基复合材料,由于树脂易发生黄变现象,故其黄变和老化问题一直是人造石行业存在的痛点和急需解决的问题。若要解决该类问题,除对人造石用树脂的黄变和老化现象进行研究外^[6],还应对树脂基人造石复合材料的抗老化、耐黄变等问题进行研究。

目前国内外大部分人造石复合材料均以不饱和聚酯树脂(UP)为基体,许多文献关注于UP的各种改性^[7-10],但较少关注UP耐黄变性能的改善。由于亚磷酸酯类抗氧剂作为一种无色透明的树脂添加剂,能够保持树脂自身颜色不发生明显变化,同时能够在热固性树脂固化前后通过捕捉自由基,抑制UP等树脂的老化分解和黄变;为了解决人造石复合材料的外观黄变和性能老化问题,通过在人造石中加入无色透明的亚磷酸酯类抗氧剂,既能够避免抗氧剂带来的外观颜色变化,同时也可以抑制树脂老化和力学性能下降等缺陷,从而制备出具有优异耐黄变性能的人造石复合材料,有效延长人造石材使用寿命,拓宽应用领域,对于节约天然石材资源、减少环境污染和降低成本具有重要意义。

笔者通过对不同抗氧剂及其用量与UP耐黄变性能关联性进行分析,选择具有耐黄变效果较好的亚磷酸酯类抗氧剂,并进一步研究其用量对UP力学性能的影响;同时,以耐黄变UP树脂为基体制备系列人造石英石复合材料,考察了亚磷酸酯类抗氧剂用量对人造石耐黄变性能和力学性能的影响,制备出具有耐黄变、抗老化的UP基人造石英石复合材料(以下简称人造石)。

1 实验部分

1.1 主要原料

UP: 7938, 新阳科技集团有限公司;

过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(OT中温固化剂): 3006-82-4, 广州市长盛和化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH570, 武汉市华昌应用技术研究;

受阻酚类抗氧剂: LK-1081, 成都贝斯特试剂有限公司;

受阻胺类光稳定剂 HALS 770: 52829-07-9, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

亚磷酸酯类抗氧剂: 3010, 广东志一化工有限公司;

石英粉料, 碎玻璃: 市售。

1.2 主要仪器及设备

电子天平: FA-2004 型, 上海恒平科学仪器有限公司;

恒温鼓风干燥箱: WGL-65B 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

真空干燥箱: YZF-6020 型, 上海姚氏仪器设备厂;

真空振动压机: SC125 型, 莱州市腾源化工机械厂;

全自动色差计: SC-80C 型, 北京康光光学仪器有限公司;

简支梁式摆锤冲击试验机: XJFD 型, 湘潭湘仪仪器有限公司;

悬臂梁式摆锤冲击试验机: XJUD-22 型, 承德研瑞精密试验机有限公司;

万能试验机: ICS-2000 型, 东莞高铁检测仪器有限公司;

动态力学分析(DMA)仪: DMAQ800 型, 美国TA公司;

高温卧式膨胀仪: PCY-III 型, 湘潭华丰仪器制造有限公司;

紫外老化试验箱: ZN-T 型, 北京利辉试验仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) UP 试样的制备。

分别向一定量的UP中加入不同用量的抗氧剂(以UP为基准)并搅拌均匀,再加入0.7份的OT固化剂搅拌均匀后置入真空干燥箱中,抽真空至相对真空度为 -0.09 MPa ,待气泡完全除尽后注入模具,然后置入烘箱中以 85°C 固化2 h,待冷却后脱模取出试样。

(2) 人造石试样的制备。

称取定量的硅烷偶联剂(质量分数0.8%),石英粉料(质量分数80%),碎玻璃(质量分数10%)及不同用量的抗氧剂3010(以UP为基准)等颗粒及粉料倒入料筒中搅拌均匀,另取一定量的UP(质量分数8%),OT固化剂(质量分数1.2%)并搅拌均匀;将UP/固化剂混合物与混合粒/粉料在料筒中搅拌均匀后倒入模具;置入真空振动压机中抽真空至相对真空度为 -0.09 MPa ,压实振动1 min后取出脱模,将人造石置入烘箱中以 85°C 固化2 h,冷却后取出常温储存3 d完成树脂的后固化;最后对人造石进行切割打磨,制备所需的各种大小规格的试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

UP试样力学性能测试:拉伸强度按GB/T 1040.2-2006测试,制备哑铃型拉伸样条,拉伸速率为50 mm/min,夹具间距为50 mm,标距为20 mm;冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,制备80 mm×10 mm×4 mm的长方形样条,采用悬臂梁式摆锤冲击试验机进行测试。

人造石试样力学性能测试:按照GB/T 2567-2008制备规格为120 mm×15 mm×10 mm和100 mm×15 mm×4 mm的样条,分别采用万能试验机和简支梁式摆锤冲击试验机测试弯曲性能以及冲击性能。

(2) 黄色指数测试。

根据HG/T 3862-2006,采用全自动色差计分别测试各个试样的三刺激值X, Y, Z,黄色指数YI由式(1)计算得出。

$$YI=[100 \times (1.28 \times X - 1.06 \times Z)] / Y \quad (1)$$

(3) 耐热氧化性能测试。

参照GB/T 7141-2008,在150℃下的恒温鼓风干燥箱中进行一定时间的加速热氧老化实验,分时间段取出试样待冷却后进行三刺激值测试并计算黄色指数。

(4) 耐紫外光老化性能测试。

将试样放置于紫外老化试验箱,采用4个40 W的UV340型紫外光灯管,依次间隔时间取出试样进行三刺激值测试并计算黄色指数。

(5) 线性热膨胀系数测试。

按照JCT 908-2013,采用高温卧式膨胀仪对人造石试样的热膨胀系数进行测试,试样规格50 mm×6 mm×6 mm,游标卡尺的精度为0.02 mm。试样先在干燥箱中干燥24 h,然后以3℃/min的速率从室温加热到130℃,并记录初始温度和不同温度下的试样长度,精确到0.01 mm,最后按照JCT 908-2013中的相关公式计算线性热膨胀系数。

(6) 动态力学性能测试。

制备尺寸规格为6 cm×6 mm×3 mm的长方形试样,使用单悬臂夹具,测试温度为30~200℃,升温速率为3℃/min,采用DMA仪测试试样的动态力学性能。

2 结果与讨论

2.1 UP试样的性能分析

(1) 抗氧剂用量与UP耐黄变性能关系分析。

为了提高UP的耐黄变性能,首先加入不同用量的抗氧剂3010,所制备试样在150℃条件下热氧老化不同时间的黄色指数变化如图1所示。

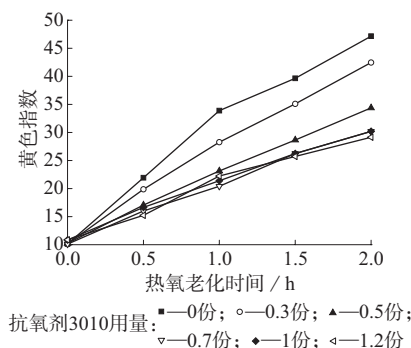


图1 不同抗氧剂3010用量的UP在150℃热氧老化过程中的黄色指数

从图1可以看出,抗氧剂3010用量为0,0.3,0.5,0.7,1,1.2份时,UP在热氧老化2 h后的黄色指数分别为47.2,42.5,34.4,30.2,30.2,29.2,即随着抗氧剂3010用量的增加UP的黄色指数逐渐变小,当其用量超过0.3份时,UP的黄色指数降低幅度变大,当其用量达到0.7份时,黄色指数下降了36%,而当其用量超过0.7份时,继续增加抗氧剂3010的用量对UP黄色指数的影响不大,抗氧剂3010用量为1.2份的UP在热氧老化2 h后的黄色指数为29.2,仅比用量为0.7份的降低了1。数据表明抗氧剂3010的加入可以改善UP的耐黄变性能,这是由于抗氧剂3010在UP的老化过程中产生了作用,减少了因氢过氧化物分解时产生的自由基的数量,另一方面,聚合物变色的酚氧化物与抗氧剂反应生成无色或者白色的磷酸酯类化合物,提高了材料的耐黄变性能^[11]。

另外,还探究了紫外光对加入不同用量抗氧剂3010的UP黄变指数的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,抗氧剂3010用量为1.2份时,UP在

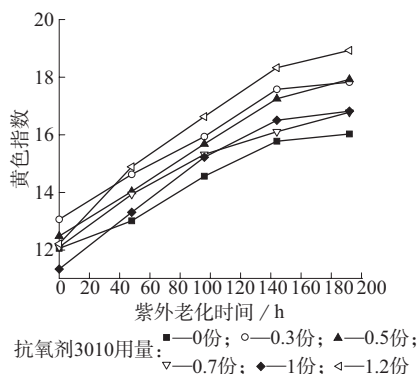


图2 不同抗氧剂3010用量的UP在紫外老化过程中的黄色指数

紫外老化 192 h 后,其黄色指数最大,从老化前的 12.2 上升到 18.9,而纯 UP 的黄色指数从老化前的 12.0 上升至 15.9。对比纯 UP 的紫外老化和热氧老化过程,前者在 192 h 的紫外老化过程中黄色指数上升 3.9,后者在 150℃ 的条件下热氧老化 2 h 后的黄色指数上升 37。以上现象表明紫外光老化对 UP 黄变现象影响相对较小,并且抗氧剂 3010 会降低 UP 耐紫外光老化性能,但总体来看,抗氧剂 3010 对 UP 耐紫外光老化性能的影响相对较小。

考虑到紫外光老化对 UP 黄变现象影响相对较小,因此在 UP 树脂中分别加入用量为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 份的受阻胺类光稳定剂 HALS 770,研究了添加不同用量 HALS 770 的 UP 试样在 150℃ 热氧老化条件下的黄色指数变化,如图 3 所示。实验发现,将 HALS 770 加入到 UP 中没有发生着色现象,但是由图 3 可以看出,随着 HALS 770 的用量上升,热氧老化后的 UP 的黄色指数总体上逐渐变大。经过 2 h 的热氧老化,添加 1 份 HALS 770 的 UP 的黄色指数达到了 69.5,比未加 HALS 770 的试样高 20.6。与抗氧剂 3010 相比,HALS770 到不起防热氧老化作用;受阻酚类抗氧剂(LK-1081)加入 UP 中会导致 UP 无法固化,呈黄色液体状。综上所述,故采用抗氧剂 3010 做进一步探究实验。

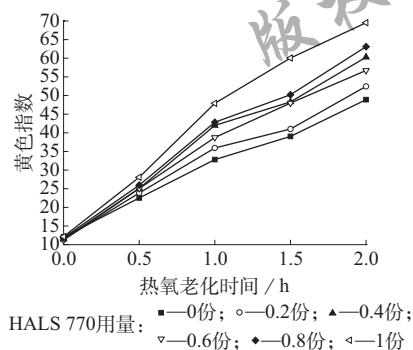


图 3 不同 HALS 770 用量的 UP 在 150℃ 热氧老化过程中的黄色指数

(2) 抗氧剂 3010 用量与 UP 力学性能关系分析。

图 1 中,当抗氧剂 3010 用量为 0.3 份时,黄色指数下降相对较小,所以将该用量排除,对抗氧剂 3010 用量分别为 0, 0.5, 0.7, 1, 1.2 份的 UP 进行力学性能测试,测试结果见表 1。

表 1 不同抗氧剂 3010 用量的 UP 力学性能

性 能	抗氧剂用量 / 份				
	0	0.5	0.7	1	1.2
拉伸强度 / MPa	42.08	40.26	37.98	29.93	18.92
冲击强度 / (KJ · m ⁻²)	8.14	6.84	6.11	5.44	4.42

从表 1 中可以看到,随着抗氧剂 3010 用量从 0 份增加到 0.5 份,UP 的拉伸强度下降幅度较小,但当抗氧剂 3010 用量增加到 0.7, 1, 1.2 份时,UP 的拉伸强度由纯 UP 的 42.08 MPa 分别下降到 37.98, 29.93, 18.92 MPa (下降幅度为 9.7%, 28.9%, 55.0%),冲击强度从纯 UP 的 8.14 kJ/m² 分别下降到 6.11, 5.44, 4.42 kJ/m² (下降幅度为 24.9%, 33.2%, 45.7%)。这表明,随着抗氧剂 3010 的用量增加,UP 的力学性能逐渐降低,所以抗氧剂 3010 的加入会影响 UP 的力学性能。由于抗氧剂 3010 是在 UP 固化之前加入的,而在 UP 固化过程中需要 OT 固化剂分解产生引发 UP 交联固化的自由基,所以抗氧剂 3010 的加入就会导致这部分高活性自由基反应成低活性自由基,其用量超过一定量时,低活性自由基大幅增加,就会影响 UP 的凝胶和固化,随着 UP 的固化程度降低,其力学性能也随之降低。

(3) UP 动态力学性能分析。

DMA 是表征材料动态力学性能的试验方法之一,通过在温度和交变应力场的作用下测试材料动态力学性能的变化^[12-13]。考虑到抗氧剂 3010 用量达到 0.7 份后,UP 的耐黄变性能基本稳定,故测试了纯 UP 和抗氧剂 3010 用量为 0.7 份的 UP 的储能模量及损耗因子随温度变化的曲线,如图 4 所示。从图 4a 可知,抗氧剂 3010 的加入导致材料的储能模量下降,由图 4b 可知,纯 UP 的玻璃化转变温度

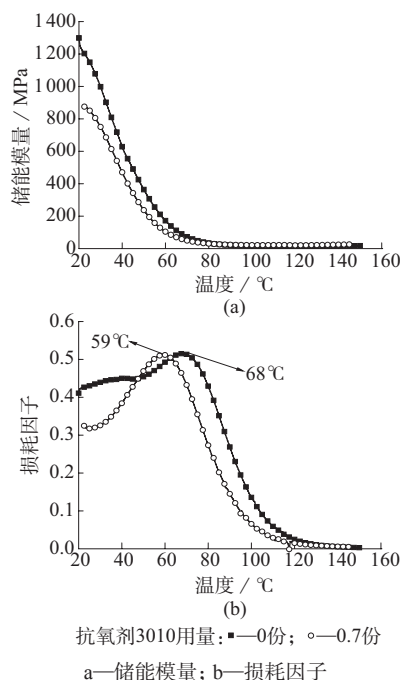


图 4 纯 UP 及添加 0.7 份抗氧剂 3010 的 UP 动态力学性能

为 68℃, 聚合物基体的分子链段松弛发生在玻璃化转变温度附近, 所以表现出损耗峰, 而加入 0.7 份抗氧剂 3010 后 UP 的玻璃化转变温度降低到 59℃, 这是由于抗氧剂 3010 的加入消耗掉 UP 固化所需的活性自由基, 导致 UP 的固化程度下降, 降低了 UP 的交联度, 交联度低材料刚度变差, 所以其储能模量下降。而且交联度较低条件下, 聚合物中的链段更容易运动, 同时导致材料的玻璃化转变发生在较低的温度下。

2.2 人造石试样的性能分析

(1) 抗氧剂 3010 用量对人造石黄色指数的影响。

通过加入不同用量的抗氧剂 3010, 观察人造石英在 150℃ 热氧老化过程中的黄色指数变化, 测试结果如图 5 所示。

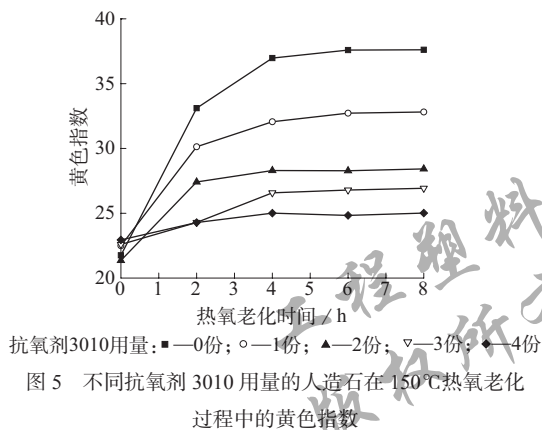


图 5 不同抗氧剂 3010 用量的人造石在 150℃ 热氧老化过程中的黄色指数

由图 5 可以看出, 随着抗氧剂 3010 用量从 0 份增至 4 份, 人造石的黄色指数总体呈降低趋势, 在抗氧剂 3010 的用量达到 4 份后, 试样的黄色指数基本稳定。随抗氧剂用量增加, 黄色指数随老化时间增加而变大的趋势越来越小, 当抗氧剂用量为 4 份时, 黄色指数最低, 为 25, 相比用量为 0 份时 (37.6) 降低了 33.5%。实验中发现, 在抗氧剂 3010 的用量达到 4 份后, 继续增大抗氧剂 3010 的用量对于人造石黄色指数的变化影响不明显。以上说明抗氧剂 3010 的加入可以明显抑制人造石的黄变现象, 并且在一定范围内用量越高, 人造石的耐黄变性能越好。产生这种情况的原因同 UP 相同。抗氧剂在人造石中的用量要高于其在 UP 中的用量, 这是由于在人造石中, 树脂基体被石英等颗粒完全分散, 减少了抗氧剂与树脂基体的接触面积, 所以需要提高抗氧剂的含量以改善其与树脂基体的接触面积, 从而保证人造石的耐黄变性能得到提高。

(2) 抗氧剂 3010 用量对人造石力学性能的影响。

分别对抗氧剂 3010 用量为 0, 1, 2, 3, 4 份的人造石进行了冲击强度, 弯曲强度及弯曲弹性模量的测试, 结果见表 2。

表 2 添加不同用量抗氧剂 3010 的人造石的力学性能

抗氧剂用量 / 份	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
0	3.597 5	44.69	11 366
1	3.640 0	44.57	11 325
2	3.542 0	42.68	10 811
3	3.462 5	43.20	10 956
4	3.217 5	34.70	10 074

从表 2 可以看到, 随着抗氧剂 3010 用量不断增加, 人造石的力学性能总体呈下降趋势, 但当抗氧剂 3010 用量不超过 3 份时, 力学性能下降幅度很小。在 4 份抗氧剂用量下, 人造石的冲击强度下降幅度较小, 弯曲强度和弯曲弹性模量则分别下降了 22.3% 和 11.4%, 这说明在人造石制备过程中虽然抗氧剂 3010 也会影响树脂的固化, 但其对人造石力学性能的不利影响相对于 UP 来说要小很多, 仅在用量高达 4 份时才使得人造石的弯曲强度发生明显变化。

(3) 抗氧剂 3010 对人造石线性热膨胀系数的影响。

图 6 为耐黄变性能最佳的人造石 (抗氧剂用量为 4 份) 与纯 UP 人造石 (未加抗氧剂) 的线性热膨胀系数。根据 JC/T 908-2013, 人造石的平均线性热膨胀系数应不高于 $35 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。从图 6 可以看到, 随着温度升高, 两种人造石的线性热膨胀系数逐渐趋于稳定, 纯 UP 人造石稳定后的线性热膨胀系数是 $33.8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 而加入 4 份抗氧剂 3010 的人造石的线性热膨胀系数是 $25.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 相比纯 UP 人造石降低了 23.4%。这说明加入 4 份抗氧剂 3010 会增强人造石的尺寸稳定性, 在高温下的膨胀率更小。这是由于抗氧剂 3010 的加入减少了材料高温氧化反应所需的活性自由基, 从而减少了

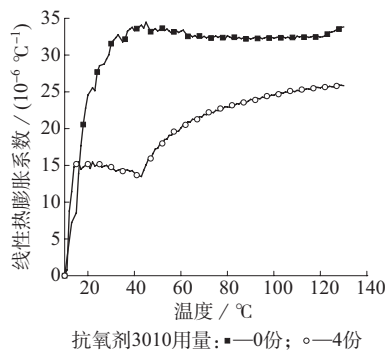


图 6 纯 UP 人造石及添加 4 份抗氧剂 3010 的人造石线性热膨胀系数

这类活性自由基在高温下引起的膨胀热反应从而维持了材料的稳定性^[14]。

(4) 人造石动态力学性能分析。

图7为耐黄变性能最佳的人造石(抗氧剂用量为4份)与纯UP人造石(未加抗氧剂)的储能模量与损耗因子随时间变化的曲线。由图7a可以看出,纯UP人造石的储能模量为12418 MPa(常温20℃下),而加入4份抗氧剂3010的人造石储能模量为10185 MPa(常温20℃下)。从图7b可以看出,纯UP人造石的玻璃化转变温度为90.5℃;加入4份抗氧剂3010的人造石的为68℃,这是由于抗氧剂3010消耗了UP固化所需的自由基,降低了UP的交联度从而影响UP人造石的整体刚度,进而导致了材料储能模量和玻璃化转变温度降低。

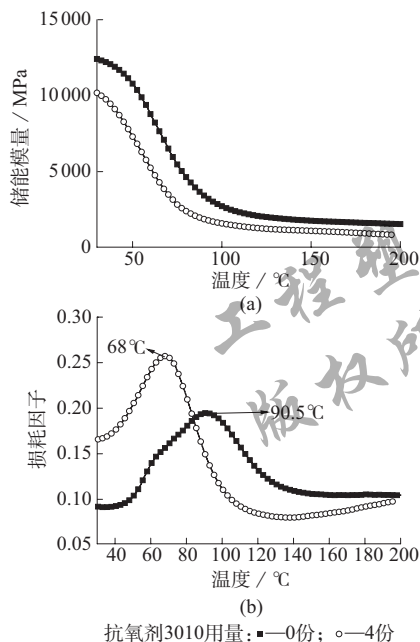


图7 纯UP人造石及添加4份抗氧剂3010的人造石动态力学性能

3 结论

(1) 当抗氧剂3010用量达到0.7份时,UP的耐黄变效果较好,在150℃热氧老化2h的黄色指数从纯UP的47.2降低到30.2,降幅达36%,此后继续增加抗氧剂3010用量,黄色指数基本保持稳定,然而UP力学性能发生显著下降,拉伸强度由纯UP的42.08 MPa下降至37.98 MPa;冲击强度从纯UP的8.14 kJ/m²下降至6.11 kJ/m²。

(2) 在人造石中添加4份的抗氧剂3010时,150℃热氧老化8h的黄色指数从未加抗氧剂的37.6降低到25,线性热膨胀系数由未加抗氧剂的33.8 × 10⁻⁶ °C⁻¹降低到25.9 × 10⁻⁶ °C⁻¹,人造石的

耐黄变性能和尺寸稳定性显著提高,同时其力学性能下降幅度相对UP较小。

(3) 抗氧剂3010能够显著改善UP的耐黄变性能,但是力学性能也发生迅速下降;而在人造石中添加抗氧剂3010,能够显著提高人造石的耐黄变性能,同时其冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量等力学性能下降幅度相对较小,从而延长了产品使用寿命,拓宽了人造石户外应用范围。

参考文献

- [1] 雷文,凌志达. 树脂基人造石[J]. 上海建材,2001(1):14-15.
Lei Wen, Ling Zhida. The synthetic resin-stone[J]. Shanghai Building Materials, 2001(1):14-15.
- [2] 彭瑛,刘建华,刘敏,等. 不饱和聚酯型人造大理石的力学性能[J]. 热固性树脂,2009,24(2):39-41.
Peng Ying, Liu Jianhua, Liu Min, et al. Mechanical properties of artificial marble based on unsaturated polyester resin[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):39-41.
- [3] 汪泽森. 树脂基人造石[J]. 玻璃钢,2009(1):8-10.
Wang Zelin. The synthetic resin-stone[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2009(1):8-10.
- [4] 黄华波. 耐黄变(老化)人造石材关键技术及其产业化[D]. 武汉: 武汉工程大学,2017.
Huang Huabo. Key technology and industrialization of anti-yellowing (aging) artificial stone[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [5] 杨武,晏辉. 谈谈人造石存在的质量问题[J]. 石材,2014(7):34-36.
Yang Wu, Yan Hui. Talk about the quality problems of artificial stone[J]. Stone, 2014(7):34-36.
- [6] 姚军龙,朱海祥,袁金,等. 人造石用聚甲基丙烯酸甲酯耐黄变及老化性能研究[J]. 化肥设计,2019,57(2):4-7,29.
Yao Junlong, Zhu Haixiang, Yuan Jin, et al. Study on yellowing and aging resistance property of polymethyl methacrylate used for artificial stones[J]. Chemical Fertilizer Design, 2019, 57(2):4-7, 29.
- [7] 刘方方,袁学会,冯倩男. 一种不饱和聚酯树脂固化体系的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(03):70-72,34.
Liu Fangfang, Yuan Xuehui, Feng Qiannan. Study on an unsaturated polyester resin curing system[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(3):70-72, 34.
- [8] 苗冰杰,王春红,俞伟鹏,等. 苯乙烯对植物纤维渗透性及UP复合材料成型质量影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(2):14-21.
Miao Bingjie, Wang Chunhong, Yu Weipeng, et al. Effects of styrene on permeability of plant fiber and molding quality of UP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):14-21.
- [9] 施立钦,张永春,李来福. 双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(12):83-86.
Shi Liqin, Zhang Yongchun, Li Laifu. Preparation and properties

- of unsaturated polyester resin modified by dicyclopentadiene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):83–86.
- [10] 陈旭, 张虎, 刘燕峰, 等. 苧麻纤维 / 玻璃纤维混杂增强不饱和聚酯复合材料的力学性能研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(11):47–52.
Chen Xu, Zhang Hu, Liu Yanfeng, et al. Mechanical properties of ramie fiber and glass fiber reinforced unsaturated polyester composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(11):47–52.
- [11] 王刚, 王鉴, 王立娟, 等. 抗氧化剂作用机理及研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2):38–42.
Wang Gang, Wang Jian, Wang Lijuan, et al. Mechanism and research on antioxidant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(2):38–42.
- [12] Akay M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites[J]. Composites Science & Technology, 1993, 47(4):419–423.
- [13] Zhao Yao, Barrera E V. Asymmetric diamino functionalization of nanotubes assisted by boc protection and their epoxy nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(18):3 039–3 044.
- [14] 马昱吉, 方梅, 李贵勋, 等. 石墨增强 TPU 材料耐磨性能及热稳定性研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1):1–3.
Ma Yuji, Fang Mei, Li Guixun, et al. Study on wear resistance and thermal stability of graphite reinforced TPU materials[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(1):1–3.
-
- (上接第 139 页)
- [7] Wang Yong, Kang Wendong, Zhang Xiaoyu, et al. Chemical modification of alkyd resin by a DOPO derivative and its flame retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(1). doi:10.1002/app.45643.
- [8] Sdergrd A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(6):1 123–1 163.
- [9] Chen Xilei, Zhuo Jinlong, Jiao Chuanmei. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(11):2 143–2 147.
- [10] Cesarino I, Dias O A T, Negrão D R, et al. Deterioration of wood plastics composites by the white-rot fungus *Pycnoporus sanguineus*[J]. Journal of Composites Science, 2019, 3(1). doi:10.3390/jcs3010024.
- [11] Jiménez-López L, Martín-Sampedro R, Eugenio M E, et al. Co-production of soluble sugars and lignin from short rotation white poplar and black locust crops[J]. Wood Ence & Technology, 2020, 54(6):1 617–1 643.
- [12] Pellis A, Comerford J W, Weinberger S, et al. Enzymatic synthesis of lignin derivable pyridine based polyesters for the substitution of petroleum derived plastics[J]. Nature Communications, 2019, 10(1).doi:10.1038/s41467-019-09817-3.
- [13] Shan Xueyin, Jiang Kuanyu, Song Yan, et al. Flame resistance of polylactic acid with cyclophosphazene derivative and NiAl layered double hydroxide doped Zn[J]. Polymer Composites, 2018, 39(11):3 994–3 999.
- [14] Long Lijuan, Chang Qifeng, He Wentao, et al. Effects of bridged DOPO derivatives on the thermal stability and flame retardant properties of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139:55–66.
- [15] Yu Tao, Tuerhongjiang T, Sheng Cong, et al. Phosphorus-containing diacid and its application in jute / poly(lactic acid) composites: Mechanical, thermal and flammability properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97:60–66.
- [16] Wei Lianlian, Wang Deyi, Chen Hongbing, et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease of ignition of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(9):1 557–1 561.
- [17] 张通, 龙丽娟, 何文涛, 等. 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物阻燃聚乳酸的性能研究 [J]. 高分子学报, 2019, 50(1):71–81.
Zhang Tong, Long Lijuan, He Wentao, et al. Flame-retardant properties of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide derivatives in poly(lactic acid)[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1):71–81.
- [18] 覃康培, 庞永艳, 刘引烽, 等. DOPO 改性环氧化聚丁二烯的制备及其在 PLA 阻燃改性中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):129–136.
Qin Kangpei, Pang Yongyan, Liu Yinfeng, et al. Preparation of epoxidized polybutadiene modified by DOPO and its application in flame retardant modification of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):129–136.