

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.022

磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响

陈国辉,周立生,李冬,李鹏,杨士山

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘要:以不饱和聚酯树脂为基体,添加磷腈阻燃剂六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈,研究磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层力学性能、耐烧蚀性能、热稳定性能的影响,同时考察了磷腈阻燃剂对于包覆层浆料工艺性能的影响。结果表明,随着磷腈阻燃剂含量增加,浆料黏度急剧升高,工艺性能变差;当磷腈阻燃剂含量为8份时,不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度降低至14.1 MPa,而断裂伸长率达到最大值,为31.0%,继续增加磷腈阻燃剂含量,拉伸强度没有显著变化,而断裂伸长率显著降低;热重分析结果表明,当磷腈阻燃剂含量为8份时,包覆层在450℃时的残炭率从纯不饱和聚酯树脂的6.3%提高至25.3%;耐烧蚀性能分析结果表明,包覆层的线烧蚀率随磷腈阻燃剂增加明显下降,当磷腈阻燃剂含量达到40份时,包覆层的线烧蚀率从纯不饱和聚酯树脂的0.75 mm/s降为0.36 mm/s,降幅达52%。

关键词:磷腈阻燃剂;不饱和聚酯树脂;包覆层

中图分类号:TQ333.93;V512 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)04-0129-05

Influences of Polyphosphazene Flame Retardant on Properties of UP Coating Layers

Chen Guohui, Zhou Lisheng, Li Dong, Li Peng, Yang Shishan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Hexa-(4-hydroxymethyl-phenoxy)-cyclotriphosphazene was added to unsaturated polyester resin (UP) as flame retardant, and the influences of polyphosphazene flame retardant on the mechanical properties, ablative-resistance, thermal stability of UP coating layers were studied, the influence of the polyphosphazene flame retardant on processing property of coating layer was investigated as well. The results show that with the increase of polyphosphazene flame retardant content, the viscosity of coating layer increases sharply, the processing property of coating layer is deteriorated. When polyphosphazene flame retardant content is up to 8 phr, the tensile strength of coating layer reduces dramatically to 14.1 MPa, the elongation at break reaches the maximum value of 31.0%. With the increase of the content of the polyphosphazene flame retardant, the tensile strength do not change significantly, and the elongation at break decreases significantly. Thermogravimetric analysis results show that when polyphosphazene flame retardant content is up to 8 phr, the char yield rate of the coating layer at 450℃ is increased from 6.3% of pure UP to 25.3%. Ablative-resistance analysis results show that the linear ablation rate of coating layer decreases with the increase of the flame retardant content. When the content of polyphosphazene flame retardant reaches 40 phr, the linear ablation rate of the coating layer is decreased from 0.75 mm/s for the pure UP to 0.36 mm/s, which decreases by 52%.

Keywords: polyphosphazene flame retardant; unsaturated polyester resin; coating layer

不饱和聚酯树脂由于可在室温下快速固化,固化过程无挥发物,且具有良好的力学性能、电性能、耐化学腐蚀性、抗疲劳性能,在航空航天、建筑、电子等领域有着广泛的应用^[1-3]。此外,由于不饱和聚酯树脂与双基推进剂具有良好的粘接性能,使其成

为一种常用的固体推进剂包覆材料,应用在国内、外多种型号发动机装药中^[4-5]。但不饱和树脂通常容易燃烧,难以满足推进剂装药耐烧蚀要求,因此需要添加耐烧蚀填料对其进行改性。随着近年来武器装备性能要求的提升,对包覆层材料的各种相关性能

通讯作者:杨士山,博士,研究员,从事装药包覆层、衬层研究 E-mail: border_chen@126.com

收稿日期:2020-01-17

引用格式:陈国辉,周立生,李冬,等.磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(4):129-133,138.

Chen Guohui, Zhou Lisheng, Li Dong, et al. Influences of polyphosphazene flame retardant on properties of UP coating layers[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 129-133, 138.

也提出更高要求,传统添加剂难以满足新型推进剂装药的需求,因此,有必要探究和开发性能更加优异的耐烧蚀添加剂^[6]。

磷腈阻燃剂是一类以 P, N 元素交替排列为骨架的化合物,由于磷氮杂化结构,使其具有天然的阻燃协同效应,因此磷腈材料通常都具有良好的热稳定性,是天然的阻燃剂^[7-9]。这主要是由于磷腈化合物在燃烧过程中产生无机固相在包覆层表面沉积,形成高强度的残炭层,隔绝推进剂火焰对包覆层的烧蚀,从而降低了包覆材料在高温、高冲刷条件下的分解程度。美国于上世纪 90 年代末就已经公布了磷腈在火箭发动机内绝热材料、喷管、绝热包覆层上的应用研究。国内由于技术条件的限制,仅有北京化工大学^[10-11]、西安近代化学研究所^[12-15]、兵科院宁波分院^[16]等研究机构对其在包覆层、绝热层中的应用进行了初步的研究。

笔者研究了磷腈阻燃剂六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈对不饱和聚酯树脂包覆层性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

不饱和聚酯树脂: 79-Ⅲ, 常州华科聚合物股份有限公司;

环烷酸钴: E1, 常州华科聚合物股份有限公司;

过氧化环己酮: HS-1, 常州天马集团有限公司;

六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈: 其结构式如图 1 所示, 自制。

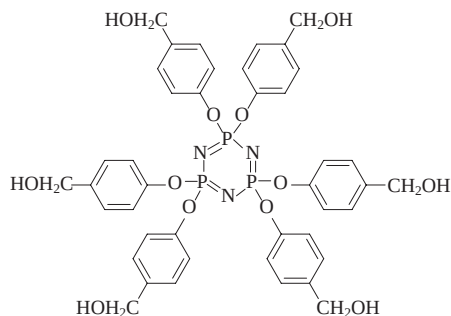


图 1 六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈结构式

1.2 主要设备与仪器

三辊研磨机: S-150 型, 上海第一化工机械厂;

氧乙炔烧率测试仪: 自制;

数字式黏度计: NDJ-5S 型, 上海衡平仪器仪表厂;

扫描电子显微镜 (SEM): VEGA3 LMH 型, 捷克 TESCAN 公司;

万能材料试验机: 6022 型, 英国 Instron 公司;

热失重 (TG) 分析仪: TA Q50 型, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

称取 100 份不饱和聚酯树脂, 在其中分别加入 8, 16, 24 份和 40 份的磷腈阻燃剂。

浆料预混: 将磷腈阻燃剂进行预烘后, 按照一定配比加入到不饱和聚酯树脂中, 进行搅拌, 然后采用三辊研磨机进行研磨, 反复三遍, 每次 10 min, 待填料研磨均匀一致后, 下辊待用。

样品制备: 称取相应质量的预混浆料, 在其中加入 0.4 份加入促进剂环烷酸钴, 搅拌均匀, 然后加入 4 份引发剂过氧化环己酮, 搅拌均匀后, 放入真空干燥箱中, 抽空除去工艺气泡 5 min 后, 在室温、常压条件下, 浇入模具制备测试所需样品, 固化时间 12 h, 退模, 进行样品测试。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按照 GJB 770B-2005 中的 413.1 测试, 拉伸速率为 10 mm/min。

线性烧蚀率按照 GJB 323B-2018 测试, 样品尺寸为直径 30 mm, 高度 10 mm, 将氧-乙炔火焰冲烧到样品上, 通过试验前后样品厚度变化计算线烧蚀率。

SEM 分析: 将拉伸断面或烧蚀后残渣表面经过喷金处理, 用 SEM 进行形貌表征。

TG 分析: 称取 5 mg 样品, 置于开放的三氧化铝坩埚中, 从 80℃ 开始, 在氮气氛围下以 20℃/min 升温至 500℃。

黏度按照 GB/T 2794-2013 测试。

2 结果和讨论

2.1 磷腈阻燃剂对包覆层拉伸性能的影响

将磷腈阻燃剂六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈添加到不饱和聚酯树脂包覆层中, 研究不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度和断裂伸长率, 结果如图 2 所示。

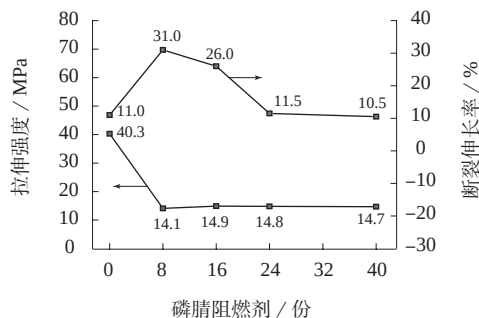
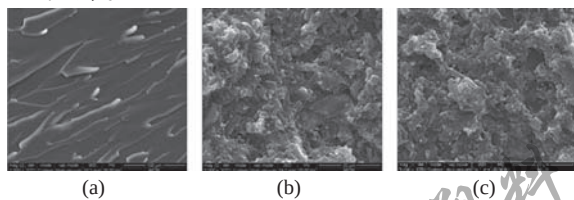


图 2 不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸性能

由图2可以看出,磷腈阻燃剂的加入对不饱和聚酯树脂包覆层拉伸性能具有明显的影响,当磷腈阻燃剂含量为8份时,包覆层材料的拉伸强度由空白树脂的40.3 MPa,快速降至14.1 MPa,降幅达65%,推测可能是磷腈阻燃剂在不饱和聚酯树脂中相容性不佳造成的。随着磷腈阻燃剂含量进一步增加,包覆层材料的拉伸强度变化不明显,而断裂伸长率随着磷腈阻燃剂含量的增加呈现先升高后降低的趋势,当磷腈阻燃剂含量为8份时,断裂伸长率达到最大值,为31.0%。

为进一步明确磷腈阻燃剂的加入对不饱和聚酯树脂拉伸性能改变的原因,对拉伸破坏后试样断面通过SEM进行了微观形貌表征,图3为不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层拉伸断面的SEM照片。



磷腈阻燃剂: a—0份; b—8份; c—40份

图3 不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层拉伸断面的SEM照片

从图3可以看出,纯不饱和聚酯树脂拉伸断裂后断面光滑整齐,呈长条状,属于典型的热固性树脂脆性断裂。添加磷腈阻燃剂后,材料的断面形貌与纯树脂明显不同,断面变得杂乱不平,裂纹伸展方向也不再单一,说明不饱和聚酯树脂材料拉伸断裂过程中,裂纹的伸展需要消耗更多的功,提高了材料的韧性,断裂伸长率增大。添加磷腈阻燃剂的不饱和聚酯树脂包覆层断面形貌中还可以看到较小颗粒物,推测可能是磷腈阻燃剂,表明经过三辊研磨机研磨,即使磷腈阻燃剂已被研磨成粒度微小的粉末,但仍以颗粒状分散于树脂基体中,且磷腈阻燃剂颗粒表面光滑,说明磷腈阻燃剂粒子界面与树脂基体没有强有力的结合,直接导致了不饱和聚酯树脂包覆层拉伸强度急剧的恶化。

2.2 磷腈阻燃剂对包覆层材料黏度的影响

研究过程中发现,不饱和聚酯树脂包覆层浆料预混时随着磷腈阻燃剂含量的增加,浆料的黏度急剧增加,因此,对混合后浆料进行了黏度表征,结果如图4所示。

由图4可以看出,随着磷腈阻燃剂添加量的增加,不饱和聚酯树脂包覆层浆料的黏度几乎呈

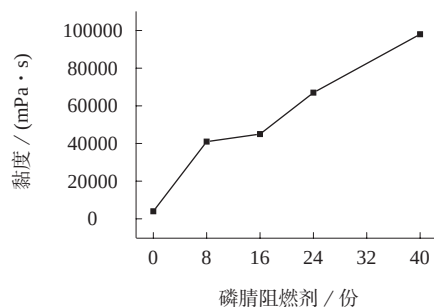


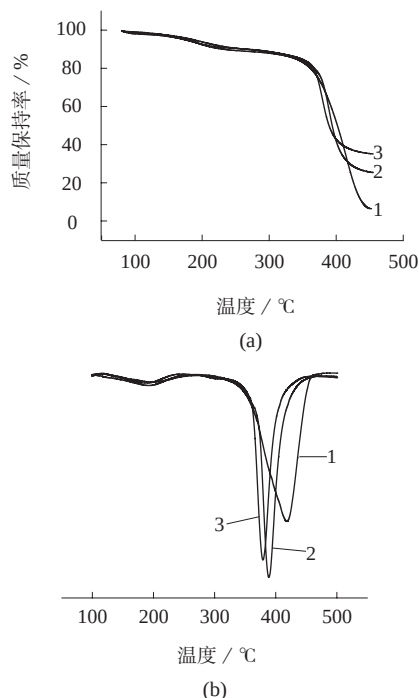
图4 不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的黏度

直线趋势上升,空白树脂的黏度为400 mPa·s,磷腈阻燃剂含量为8份时,混合浆料的黏度升至41000 mPa·s,当磷腈阻燃剂含量为40份时,黏度已升至98000 mPa·s,严重影响了加工性能,传统的工艺已无法实现包覆层的浇注。考虑到加工工艺,后期应选择合适的配比进行应用研究。

2.3 磷腈阻燃剂对包覆层耐热、耐烧蚀性能的影响

(1) 热稳定性。

不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的热稳定性采用TG在氮气氛围下进行研究,不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的TG和微商热重(DTG)曲线如图5所示。



磷腈阻燃剂: 1—0份; 2—8份; 3—40份
a—TG曲线; b—DTG曲线

图5 不同磷腈含量不饱和聚酯树脂包覆层的TG和DTG曲线

由图5b可以看出,磷腈阻燃剂的添加降低了不饱和聚酯树脂包覆层的最大失重速率对应的温度,且含量越高,最大失重速率对应的温度越低。这可

能是由于磷腈分子会在温度稍低时优先分解,促进了树脂的分解。从图 5a 可以看出,随着磷腈阻燃剂含量的增加,在高温时样品的残炭率逐渐提高,当磷腈阻燃剂含量为 0,8,40 份时,不饱和聚酯树脂包覆层在 450℃ 时的残炭率分别为 6.3%,25.3% 和 35.1%,这主要得益于磷腈化合物较好的耐高温性能和成炭效果。

(2) 耐烧蚀性能。

通过线烧蚀率的测定表征了不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的耐烧蚀性能,结果如图 6 所示。

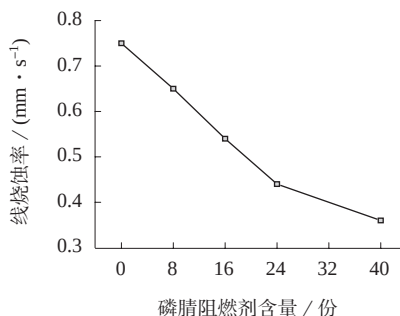
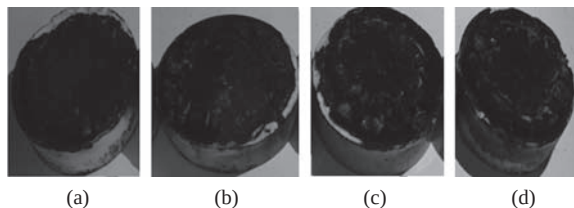


图 6 不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层的烧蚀性能

由图 6 可以看出,随着磷腈阻燃剂含量的增加,不饱和聚酯树脂包覆层的线烧蚀率呈现明显的下降趋势,当磷腈阻燃剂含量从 0 增加至 40 份时,材料的线烧蚀率从 0.75 mm/s 降低至 0.36 mm/s,降幅达 52%,表明磷腈阻燃剂的加入提高了不饱和聚酯树脂包覆层的耐烧蚀性。这主要是由于磷腈阻燃剂良好的成炭性会在烧蚀后的包覆层表面形成明显炭层,炭层的存在可以有效隔绝基体与空气之间的热量、氧气和可燃气体的传递,减缓基体的燃烧进程,从而降低材料的燃烧性能。

不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后形貌如图 7 所示。



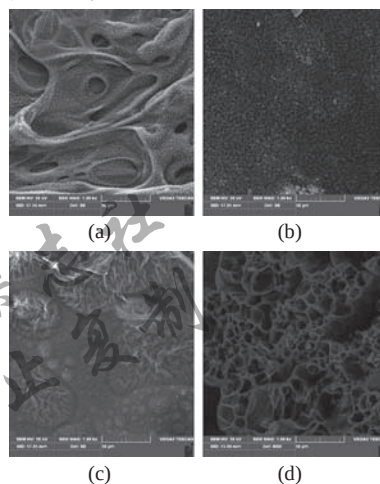
磷腈阻燃剂: a—8 份; b—16 份; c—24 份; d—40 份

图 7 不同磷腈阻燃剂含量不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后形貌

从图 7 可以看出,当磷腈阻燃剂含量为 8 份时,不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后的炭层几乎完全脱落;当磷腈阻燃剂含量为 16 份时,炭层已经形成,但是并不坚固,烧蚀后炭层脱落近半;当磷腈阻燃

剂含量为 24~40 份时,烧蚀后的炭层越来越完整、致密,对于包覆层基体形成了很好的保护作用,抑制了燃烧向基体内部进一步延伸,所以其线烧蚀率有了明显的改善。

由于燃烧后材料表面炭层对聚合物材料的燃烧性能有重要作用,为进一步了解不同磷腈阻燃剂含量对不饱和聚酯树脂包覆层耐烧蚀性能提高的作用机制,采用 SEM 对不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后的残炭层表面和背面进行了微观形貌表征,结果如图 8 所示。



a—空白不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层表面;
b—40 份磷腈阻燃剂改性不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层表面;
c—空白不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层背面;
d—40 份磷腈阻燃剂改性不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层背面

图 8 不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层表面和背面的 SEM 照片

由图 8a、图 8b 可以看出,空白不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层表面为多孔结构,而添加 40 份磷腈阻燃剂的不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层表面为致密、平整结构。这可能是不饱和聚酯树脂成炭能力较弱,形成的炭层强度低,难以阻隔烧蚀过程中基体内外的热量传递和质量损失。从图 8c、图 8d 可以看出,空白不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层背面为较平整的结构,而添加 40 份磷腈阻燃剂后,不饱和聚酯树脂包覆层烧蚀后残炭层背面呈蜂窝状,这种具有膨胀性的炭层结构能够有效阻碍基体燃烧过程热量的传递,降低氧气和可燃气体的传输,抑制材料的燃烧,从而有效提高材料的耐烧蚀性能。因此,磷腈阻燃剂的添加可以提高不饱和聚酯树脂包覆层的成炭能力并改变炭层形貌,防止基体材料的进一步燃烧,实现对不饱和聚酯树脂包覆层的耐烧蚀改性。

3 结论

以六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈作为阻燃剂添加到不饱和聚酯树脂中,制备了不同磷腈阻燃剂含量的不饱和聚酯树脂包覆层,分别研究了磷腈阻燃剂对不饱和聚酯树脂包覆层拉伸性能、黏度、热稳定性和烧蚀性能的影响,得出以下结论:

(1) 随着磷腈阻燃剂含量增加,不饱和聚酯树脂包覆层浆料的黏度急剧升高,固化后样品的拉伸强度逐渐降低,断裂伸率先增加后减小。拉伸断面微观形貌表征表明,磷腈阻燃剂分子在树脂基体中以颗粒状分散,界面效应使得材料的拉伸强度逐渐下降。当磷腈阻燃剂添加量为8份时,不饱和聚酯树脂包覆层的拉伸强度降至14.1 MPa,降幅为65%,断裂伸长率达到最大值,为31.0%。

(2) 磷腈阻燃剂的加入可以显著提高不饱和聚酯树脂包覆层的热稳定性和耐烧蚀性能,当磷腈阻燃剂含量从0增加至40份时,线烧蚀率从0.75 mm/s降低至0.36 mm/s,降幅达52%。TG分析及烧蚀后样品的微观形貌表征表明,磷腈阻燃剂可以提高不饱和聚酯树脂包覆层的残炭率,并在树脂表面形成致密炭层,有效起到良好阻燃和耐烧蚀作用。

参考文献

- [1] Arrieta J S, Richaud E, Fayolle B, et al. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129:142–155.
- [2] He Siyao, Petkovich N D, Liu Kunwei, et al. Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives[J]. *Polymer*, 2017, 110:149–157.
- [3] Wang Fang, Liu Lizhu, Zhang Xiaorui, et al. Hyperbranched unsaturated polyester resin for application in impregnation coatings[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2017, 26:81–89.
- [4] 史爱娟,刘晨,强伟. 纳米填料对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3):122–123, 127.
Shi Aijuan, Liu Chen, Qiang Wei. Influence of nano filler on property of unsaturated polyester resin inhibitor [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(3):122–123, 127.
- [5] 陈国辉,李军强,王晓红,等. OPS 化合物对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响的研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(11):125–127.
Chen Guohui, Li Junqiang, Wang Xiaohong, et al. Influence of OPS on unsaturated polyester resin inhibitor[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(11):125–127.
- [6] 郝会娟,何吉宇,杨荣杰. 八乙烯基硅倍半氧烷对三元乙丙橡胶绝热层材料性能的影响 [J]. *合成树脂及塑料*, 2019, 36(5):43–46, 81.
Hao Huijuan, He Jiyu, Yang Rongjie. Effects of OVP on properties of EPDM heat insulation materials [J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2019, 36(5):43–46, 81.
- [7] Zhou Lisheng, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, et al. The flame retardancy and thermal stability properties of flame-retarded epoxy resins based on α -hydroxyphosphonate cyclotriphosphazene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129:1667–1678.
- [8] 魏榕,王学,丁晓丽,等. 添加型磷腈类阻燃剂在高分子材料中的应用 [J]. *化学教育 (中英文)*, 2019, 40(24):8–15.
Wei Rong, Wang Xue, Ding Xiaoli, et al. Application of added phosphazene flame retardant in polymer materials[J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2019, 40(24):8–15.
- [9] 王伟,钱立军,陈雅君. 磷腈化合物阻燃高分子材料研究进展 [J]. *中国科学:化学*, 2016, 46(08):723–731.
Wang Wei, Qian Lijun, Chen Yajun. Recent advances in application of phosphazenes for flame retardant polymer materials[J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2016, 46(8):723–731.
- [10] 张明明. 聚磷腈热防护材料及磷腈改性酚醛探索研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2018.
Zhang Mingming. Research on polyphosphazene thermal-protective materials and phosphazene-modified phenolic resin[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [11] 葛徐涛,张双琨,苗振威,等. 氟代烷基基聚磷腈弹性体的合成及性能研究 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(1):95–99, 104.
Ge Xutao, Zhang Shuangkun, Miao Zhenwei, et al. Preparation of poly(fluoroalkoxyphosphazene) elastomer and its performances[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(1):95–99, 104.
- [12] 李军强,肖啸,刘庆,等. 六(2,4,6-三溴苯氧基)环三磷腈对固体推进剂三元乙丙橡胶包覆层性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2019, 42(3):289–294.
Li Junqiang, Xiao Xiao, Liu Qing, et al. Influence of hexa(2,4,6-tribromophenoxy) cyclotriphosphazene on properties of EPDM inhibitor for solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3):289–294.
- [13] 李鹏,刘晨,李军强,等. 六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈阻燃剂/聚酰亚胺纤维对三元乙丙包覆层烟雾性能的影响 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(7):107–110.
Li Peng, Liu Chen, Li Junqiang, et al. Influence of PN-OH flame retardant /PI fiber on smoke property of EPDM inhibitor[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(7):107–110.
- [14] 曹继平,肖啸,魏乐,等. 自由装填推进剂用含醛基/烯丙基芳氧基聚磷腈包覆材料研究 (II): 耐热、耐烧蚀性能及应用 [J]. *火炸药学报*, 2019, 42(6):577–582.
Cao Jiping, Xiao Xiao, Wei Le, et al. Study of aldehyde /allylaryloxy polyphosphazene-based inhibition materials for loading solid propellant (II): Heat-and ablation-resistant properties and

(下转第 138 页)

cm^3 降低到 0.72 g/cm^3 , 密度降低 43.8%, 可满足轻量化的需求; 添加氢氧化铝提高了聚氨酯/无机填料复合材料的密度, 当氢氧化铝含量由 0 增加到 140 g 时, 密度由 1.01 g/cm^3 增大到 1.30 g/cm^3 , 密度提高 28.7%。

(4) 从成本角度考虑, 添加空心玻璃微珠和氢氧化铝均可降低复合材料的成本, 提高经济效益, 其中添加空心玻璃微珠降成本效果更明显。

参考文献

- [1] 蒋婧, 蔡源, 汤立新. 聚氨酯/硅酸盐复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2018(5):107-111.
Jiang Jing, Cai Yuan, Tang Lixin. Study on the preparation and properties of polyurethane/silicate composites[J]. China Plastics Industry, 2018(5):107-111.
- [2] 林云, 梁晓烽, 李松原, 等. 活性炭/聚氨酯海绵的制备工艺与吸附性能[J]. 现代化工, 2018(7):162-166.
Lin Yun, Liang Xiaoyi, Li Songyuan, et al. Preparation of activated carbon/polyurethane sponge and its adsorption property[J]. Modern Chemical Industry, 2018(7):162-166.
- [3] 梁小杰, 梁宁宁, 梁忠旭, 等. 树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):121-124.
Liang Xiaojie, Liang Ningning, Liang Zhongxu, et al. Development of resin/hollow glass microsphere syntactic foams[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):121-124.
- [4] 彭寿, 王芸, 彭程, 等. 空心玻璃微珠制备方法及应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6):1508-1513.
Peng Shou, Wang Yun, Peng Cheng, et al. The research progress on preparation method and application of hollow glass microsphere[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6):1508-1513.
- [5] 张响, 张春祥, 黄泽慧, 等. 空心玻璃微珠/环氧树脂基复合泡沫材料研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(1):87-88.
Zhang Xiang, Zhang Chunxiang, Huang Zehui, et al. Research on progress of hollow glass bead filled epoxy composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(1):87-88.
- [6] 郭志华. 氢氧化铝颗粒填充不饱和聚酯树脂复合材料力学性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(S2):189-191, 196.
Wu Zhihua. Study on mechanical properties of unsaturated polyester resin composites filled with aluminum hydroxide particles[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46 (S2):189-191, 196.
- [7] 李想, 李仙会, 马颖琦, 等. 环氧树脂/空心玻璃微珠泡沫材料性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):31-34, 43.
Li Xiang, Li Xianhui, Ma Yingqi, et al. Research on properties of epoxy resin/hollow glass microspheres foam materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):31-34, 43.
- [8] 王鹏. 空心玻璃微珠表面改性对固体浮力材料性能影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
Wang Peng. The influence of HGM surface modification on solid buoyancy material[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [9] 刘晓文, 孙秀丽, 秦贤玉, 等. 空心玻璃微珠对 MDI 体系聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 塑料科技, 2018, 46(8):48-51.
Liu Xiaowen, Sun Xiuli, Qin Xianyu, et al. Effect of hollow glass beads on properties of polyurethane elastomers of MDI system[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(8):48-51.
- [10] 陈伟红, 杨迎, 郭子东, 等. 空心玻璃微珠对聚氨酯泡沫燃烧和力学性能的影响[J]. 化学研究, 2011(6):68-72.
Chen Weihong, Yang Ying, Guo Zidong, et al. Effect of hollow glass microsphere on combustion behavior and mechanical properties of polyurethane foam[J]. Chemical Research, 2011(6):68-72.
- [11] 叶艳, 鄢捷年. 高强度空心玻璃微珠低密度水基钻井液室内研究及应用[J]. 石油钻探技术, 2006, 34(3):41-44.
Ye Yan, Yan Jienian. Lab tests and applications of the HGS low-density water-based drilling fluid[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2006, 34(3):41-44.
- [12] 刘文栋. 空心玻璃微珠的浮选及其在固体浮力材料中复合应用技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Liu Wendong. The flotation selection of hollow glass microspheres and its application in solid buoyancy materials[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [13] (上接第 133 页)
application[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(6):577-582.
- [15] 刘建利, 肖啸, 曹继平, 等. 六(4-醛基苯氧基)环三磷腈对三元乙丙包覆层性能的影响[J]. 现代化工, 2019, 39(S1):115-119.
Liu Jianli, Xiao Xiao, Cao Jiping, et al. Influence of hexa(4-aldehydephenoxy) cyclotriphosphazene on EPDM inhibitor for solid rocket propellant[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(S1):115-119.
- [16] 王建中, 王志锋, 曹继平. 芳氧基聚磷腈绝热包覆材料的性能表征[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2):278-280.
Wang Jianzhong, Wang Zhifeng, Cao Jiping. Performance characterization of polyaryloxyphosphazene insulation coating material[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(2):278-280.