

# 不饱和聚酯树脂增韧改性的研究进展

宫大军, 魏伯荣, 柳丛辉

(西北工业大学 理学院高分子研究所, 西安 710072)

**摘要:** 不饱和聚酯树脂是一种用途广泛的热固性树脂, 综述了纳米粒子、纤维、弹性体、接枝、嵌段、互穿聚合物网络等几种常用的增韧方法, 指出了不饱和聚酯树脂增韧改性的发展趋势。

**关键词:** 不饱和聚酯树脂; 增韧; 改性

中图分类号: TM 215; TQ 323. 42 文献标志码: A 文章编号: 1009- 9239(2009) 06- 0036- 05

## The Research Progress of Toughening Modification for Unsaturated Polyester Resin

GONG Da-jun, WEI Bo-rong, LIU Cong-hui

(Polymer Institute, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Unsaturated polyester resin is a widely used thermosetting resin. In this paper, the author summarized the research progress of various methods in study of current toughening modification of unsaturated polyester resins, including nanoparticles, fibers, elastomers, graft, block and interpenetrating polymer networks, etc. The development trend of toughening modification of unsaturated polyester resins was also investigated.

**Key words:** unsaturated polyester resin; toughening; modification

### 1 前言

不饱和聚酯树脂(UPR)是热固性树脂, 为不饱和二元酸、饱和二元酸和多元醇的缩聚产物, 被广泛应用于化工、机械、电器、交通运输和建筑等相关行业。它所具有的交联网状结构使其复合材料制品在受热和应力作用下具有较好的力学性能和尺寸稳定性, 而且电性能优良、耐化学腐蚀、加工工艺简便和价格便宜, 但这种交联结构在某些特定场合下使用时冲击性能尚不能满足要求, 应用受到极大的限制<sup>[1]</sup>。提高不饱和聚酯的抗冲击性、增加其韧性是不饱和聚酯树脂改性的一个重要研究方向。

通常热固性树脂增韧技术主要有 3 种: ①基于第二相材料如弹性体和刚性颗粒来共混增韧改性; ②用互穿聚合物网络技术改善热固性树脂韧性; ③分子结构改性, 接枝或嵌段引入柔性链, 或选择适当的交联剂增加交联网链的活动能力, 以此达到增韧目的。

### 2 基于第二相材料改性不饱和聚酯树脂

#### 2.1 无机纳米粒子增韧

收稿日期: 2009- 05- 14

作者简介: 宫大军(1984- ), 男, 安徽巢湖人, 硕士生, 从事环氧树脂的改性研究。(电子信箱) ghonglie@163.com。

近年研究表明, 将纳米级的无机粒子分散在聚合物中是提高基体力学性能、耐热性的一个新方法。与传统的复合材料不同, 聚合物与无机材料在纳米尺度的复合可充分地结合聚合物与无机纳米材料的优异性能<sup>[2]</sup>。纳米复合材料的研究方向可分为两大类: 一是用  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  等无机纳米粒子对 UPR 填充改性<sup>[3]</sup>, 二是将不饱和聚酯与有机改性蒙脱土复合制备插层型纳米复合材料<sup>[4]</sup>。

徐颖等<sup>[5]</sup>将纳米  $\text{TiO}_2$  粉加入到不饱和聚酯中进行增韧改性, 在用简支梁冲击强度表征纳米  $\text{TiO}_2/\text{UPR}$  的韧性时, 发现树脂有明显的脆韧转变现象, 在脆韧转变点  $\text{TiO}_2$  含量为 6% (质量分数), 纳米  $\text{TiO}_2/\text{UPR}$  弯曲强度和冲击强度分别比 UPR 提高了 55% 和 46%, 在扫描电子显微镜下观测纳米  $\text{TiO}_2/\text{UPR}$  的冲击断口形貌时发现: 脆韧转变点附近纳米  $\text{TiO}_2/\text{UPR}$  的微观形态发生了从脆性断裂到韧性断裂的形貌特征。

Mei Zhang 等<sup>[6]</sup>用纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子(平均直径 15 nm) 来提高高交联度脆性热固性 UPR 的断裂韧性, 发现加入未经处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子并不能提高 UPR 的断裂韧性, 当粒子的体积分数从 0 增加到 4.5% 时, 断裂韧性反而下降了 15%, 采用 1  $\mu\text{m}$  和 35  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子时观察到了同样的断裂韧性退

化现象。经过断裂表面的扫描电子显微照片分析, 得知原因在于粒子与 UPR 的基体结合不好。当用有机硅烷提高粒子与基体之间的界面力时, UPR 的断裂韧性得到了显著的提高。把体积分数为 4.5% 的  $Al_2O_3$  粒子加到 UPR 中, 使其断裂韧性提高了近 100%。

## 2.2 纤维增韧增强

纤维增韧增强材料主要依赖纤维的类型以及纤维与基体的表面结合<sup>[7]</sup>。由于纤维与 UPR 基体分子结构及物理形态极不相同, 彼此很难紧密结合在一起, 纤维中还分散着碱金属或碱土金属等氧化物微粒, 这些粒子吸湿性很大, 会使纤维表面吸附水份, 削弱其与 UPR 基体界面间的粘合力, 影响复合材料的性能, 所以纤维使用时常用偶联剂处理。

董卫卫等<sup>[8]</sup>采用真空辅助树脂注塑 (Vacuum Assisted Resin Infusion, VARI) 成型工艺, 制备 4 种不同铺层方式的 4 层玻纤/ 不饱和聚酯复合材料板, 并对各试样进行低能量冲击实验。结果表明, 铺层方式对最大载荷时的能量的吸收有显著影响, 铺层方式为  $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$  的试样冲击能量吸收性能优于其他 3 种铺层方式, 说明层合板的  $0^\circ$  和  $90^\circ$  层对层合板冲击承载能力的影响比较大,  $90^\circ$  层的加入对层合板的冲击性能有所改善; 当层合板中含 +  $45^\circ$  层时, 应有 -  $45^\circ$  层与之对应, 尽量形成均衡铺设, 当遭受冲击载荷时能够均匀扩散载荷, 以提高耐冲击性能。

A G Pedrosa 等<sup>[9]</sup>采用两种添加剂 (硅烷偶联剂和有机分散剂) 改善基体 (玻璃纤维改性邻苯型不饱和聚酯树脂) 的力学性能。弯曲试验、冲击试验、动态力学分析表明: 与未加添加剂树脂基体相比, 添加硅烷偶联剂能明显提高树脂基体的力学性能, 而有机分散剂会降低树脂基体的力学性能。

## 2.3 弹性体改性

### 2.3.1 非橡胶类弹性体增韧

SBS、SIS 等热塑性弹性体可用来增韧不饱和聚酯, 其特点是使用量少, 模量和拉伸强度等力学性能无显著降低<sup>[10]</sup>。

周文英等<sup>[11]</sup>综合考虑共混改性后体系的韧性、强度、模量等力学性能以及实际生产操作难易程度等因素, 选择 SIS-1209、SIS-1105 增韧不饱和聚酯, SIS 在提高不饱和聚酯固化物韧性的同时, 可保持拉伸强度、弹性模量等力学性能指标无明显下降, 并实验了 ABS 对 SIS/UPR 增韧体系的协同作用。结果显示: SIS-1209、SIS-1105 均对不饱和

聚酯树脂有增韧作用, 含质量分数 3.0% 的 SIS-1209 使树脂固化物拉伸强度提高 284%, 含质量分数 1.5% 的 SIS-1105 使固化物冲击强度提高 236%。

环氧弹性体也可增韧不饱和聚酯树脂。Z G SHAKER 等<sup>[12]</sup>用胺固化的双酚 A 型环氧弹性体来改性 UP (环氧树脂与 UP 的质量之比为 15: 85), 研究发现用胺 (T-509) 固化的环氧弹性体改性 UP 后体系的综合韧性最优; 当加入胺 (D-2000) 固化环氧弹性体时, 体系的弯曲强度增加幅度为 65%, 但改性后所有体系的弯曲模量降低。

### 2.3.2 橡胶增韧

液体无规端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 被广泛用来改善环氧树脂脆性, 效果显著<sup>[13-14]</sup>。用其改性不饱和聚酯也取得一定进展, 增韧效果与橡胶添加量有关, 低含量 (3% ~ 5%) 橡胶能提高不饱和聚酯韧性, 高含量 (> 10%) 橡胶可显著降低树脂收缩率, 橡胶增韧效果取决于分散相橡胶尺寸、分布密度和均匀性以及树脂的界面混溶性。乙烯基封端的丁腈橡胶也可改善不饱和聚酯树脂的韧性<sup>[15]</sup>。

周文英等<sup>[16]</sup>采用液体丁腈橡胶增韧剂 (XNBR) 来增韧两种类型不饱和聚酯树脂, 结果显示: ① XNBR 能显著增韧 298# 韧性树脂, 随 XNBR 用量增加, 树脂断裂延伸率、冲击强度明显提高, 在 5.0% 用量时, 树脂断裂延伸率、冲击强度分别提高 200%、250%, 用量进一步增加时, 拉伸强度、模量降低很快。XNBR 对脆性树脂 191DC 增韧效果不明显, 在 5.0% 用量时, 树脂断裂延伸率、冲击强度增加约 30% ~ 40%。XNBR 对此两种混合树脂有明显增韧作用。② 在 UPR/XNBR 两相体系中, XNBR 分散于不饱和聚酯中, 造成基体内部结构上的不均一, 形成应力集中点, 当基体受到外力作用时, 能量传递到分散相 XNBR 时, 因形变而吸收外界能量。此外, 银纹区域内的大分子会产生塑性形变及粘弹形变, 使得外力作用于基体的能量被消耗, 提高了树脂韧性。

A Benny Cherian 等<sup>[17]</sup>研究了橡胶对间苯二甲酸 UPR 的增韧作用, 用来改性聚酯树脂的橡胶包括丁腈橡胶、充油丁苯橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶。这些橡胶经磨碎之后溶解到苯乙烯中去, 再与间苯二甲酸树脂混合。结果表明, 与丁腈橡胶混合的间苯二甲酸树脂比其它的橡胶混合物性能更好, 在大幅度提高 UPR 韧性、冲击性能和拉伸强度的同时, 没有显著影响 UPR 的其它性能。

### 3 互穿聚合物网络增韧

互穿聚合物网络是一种两种或以上聚合物的复合物, 两种或多种聚合物在互相存在的情况下各自交联反应。两种聚合物网络的互穿和缠结有利于提高相的稳定性和最终材料的力学性能<sup>[18]</sup>。这种体系的特点在于能起到“强迫相容”作用, 由于两种聚合物网络之间相互贯穿, 相界面较大, 因此, 它不同于接枝、嵌段共聚物和一般聚合物混合物<sup>[19]</sup>。用互穿聚合物网络来增韧热固性树脂的优越性很多<sup>[20]</sup>, 可通过限制相分离达到增强聚合物组分的混合程度, 另一方面在 IPN 形成过程中易通过改变反应参数如温度、压力、催化剂、交联剂来控制形态结构。

S Guhanathan 等<sup>[21]</sup>研究了蓖麻油、甲苯二异氰酸酯(TDI)、丙烯腈(AN)等与通用 UPR、不同成分构成的三组分 IPN。结果发现, 聚氨酯(PU)/聚丙烯腈(PAN)/通用 UPR 的 IPN 经过单阶段分解, 当 PU/PAN 与通用 UPR 的质量比为 1:9 时, 体系相容性很好; 同时基体树脂的拉伸强度下降, 弯曲和冲击强度上升。

Tang Dongyan 等<sup>[22]</sup>采用丙烯酸酯改性的 PU 和 UP 形成可室温固化的 IPNs 和梯度 IPNs 结构。用 TMA、TEM 研究 IPNs 结构, 发现  $T_g$  同大量互穿结构及相互缠结密切相关, 两相间相区为纳米尺寸, 尺寸大小随两相组分而变化。力学测试表明, IPNs 结构力学行为从橡胶态到塑料态, IPNs 内部改性基团和接枝结构强化了体系相容性, 进一步提高了力学性能, 尤其是梯度结构的韧性。

## 4 分子结构改性

### 4.1 接枝改性

在不饱和聚酯合成时接枝引入一些带反应活性端基的柔性大分子链段或接上韧性链段, 如二元醇、活性聚酯、聚醚<sup>[23]</sup>、甚至某些氟类化合物, 有助于提高不饱和聚酯树脂的韧性和低温性能<sup>[24]</sup>。

史志超等<sup>[25]</sup>用一定量的丙烯酸类单体在过氧化苯甲酰(BPO)引发下, 对不饱和聚酯树脂(UPR)进行了溶液接枝聚合, 得到了丙烯酸/不饱和聚酯杂化水分散体。用丙烯酸接枝制得的水分散体样品 UP-1 为原料, 按不同配比分别配制 A 配方与 B 配方, 与未接枝的不饱和聚酯(UPR)漆进行性能比较, 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 接枝产物漆膜干燥时间显著缩短, 附着力和柔韧性都明显提高, 涂层平整, 硬度加强, 可达到 4~5H。究其原因, 有可

能是不饱和聚酯接枝丙烯酸类单体的过程中, 双键的共轭效应增强, 导致大分子更容易固化交联。

表 1 接枝前后漆膜性能比较

性能	UPR	A	B
表干时间, h	48	8	10
铅笔硬度	3H	5H	4H
附着力(划线法)	2	0	0
柔韧性, mm	3	1	1
抗冲击性, cm	50	50	50

M Messori 等<sup>[26]</sup>研究发现, 端羟基的遥爪聚四氟乙烯(PTFE)与不饱和聚酯树脂接枝共聚, 所得产物的韧性大幅度提高。实验的困难在于端羟基的遥爪 PTFE 活性低, 反应条件苛刻。

### 4.2 嵌段共聚改性

通过合成嵌段共聚物的办法引进弹性体组分<sup>[27-28]</sup>。如用聚乙二醇代替部分二元醇或二元酸, 通过缩聚反应而合成主链带有“软段”的不饱和聚酯树脂, 以赋予聚合物优良的力学特性。研究表明, 嵌段共聚物的形成对增韧效果具有十分重要的作用, 这种嵌段物固化交联后仍然是海岛结构的两相体系, 类似于液体橡胶与不饱和聚酯共混体系结构, 但力学性能要优于后者。

彭永利等<sup>[29]</sup>研究了 N-苯基马来酰亚胺在苯乙烯中的溶解规律, 即 NPMI 在苯乙烯中溶解度呈线性关系: 5~35℃时,  $S = 0.1t$ ; 40~60℃时,  $S = 4.2 + 2.2t$ 。NPMI 的引入有效提高了不饱和聚酯树脂的耐热性, NPMI 用量在 1%~9% 时, 不饱和树脂的热变形温度提高 4.5℃。同时也研究了 NPMI 用量对不饱和聚酯树脂浇注体拉伸强度和冲击强度的影响, 对材料冲击断面进行 SEM 表征。NPMI 用量为 2% 时, 材料的拉伸强度最大, 达到 67.3 MPa, 提高了 5.5%; NPMI 用量为 6% 时, 材料的冲击强度最大, 达到 8.6 kJ/m<sup>2</sup>, 提高了 23%。

A Benny Cherian<sup>[30]</sup>采用缩聚的方式将端羟基聚丁二烯, 端羧基丁腈橡胶与不饱和聚酯树脂共聚生成嵌段共聚物, 测定了拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、冲击强度、表面硬度及耐磨性、吸水性等。结果表明, 端羧基丁腈橡胶改性的不饱和聚酯树脂的断裂韧性及抗冲击性能有了明显的提高, 其它性能没有受到改性的影响。

### 4.3 不同交联剂增韧

选择不同交联剂使体系交联密度改变可以提高树脂固化物冲击强度<sup>[31-34]</sup>, 加入 EMS、MMA、

DAP 等交联剂, 在增韧不饱和聚酯同时, MMA 可以有效降低树脂收缩率; DES 可以明显提高树脂固化后的热稳定性, 减少变形, 提高弯曲强度。

苏东明等<sup>[35]</sup>探讨了不饱和聚酯树脂应用最广泛的交联剂—苯乙烯, 对不饱和树脂力学性能、电性能、吸水性、耐化学性等的影响, 为实际生产中采用最佳的苯乙烯含量提供参考。固化物的力学性能不仅取决于树脂分子链结构, 而且也与参与交联反应的单体结构及数量有关。

C F Jasso-gastinel<sup>[36]</sup>采用苯乙烯作为交联剂固化纤维增韧增强的不饱和聚酯树脂, 研究了不同固化条件下交联产物的性能。分别在 4 种条件交联: ①红外长波辐射 (85℃); ②红外中等波辐射下 (85℃) 或者室温非密封条件下; ③传统的交联条件下 (85℃); ④其余样品, 一些仅使用引发剂交联, 剩下的采用引发剂和促进剂共同交联 (85℃)。对交联后样品红外分析, 测定了玻璃化转变温度、杨氏模量、冲击强度和邵氏硬度。结果表明, 采用红外中等波辐射方式交联的不饱和聚酯基体, 交联最完全, 玻璃化转变温度最高, 力学性能最好。

## 5 结束语

提高增韧 UP 的综合性能, 使 UP 增韧朝着功能化、精细化、高性能化的方向发展, 一直是 UP 增韧研究的主要方向。增韧改性途径中: 改变 UPR 的化学结构有其局限性; 弹性体增韧虽可提高冲击强度, 但其它性能如拉伸强度、弯曲强度、耐热性能有所下降, 这两种改性途径存在的缺陷, 使不饱和聚酯树脂增韧改性的发展受到一定影响。无机物特别是纳米材料增韧不仅起到增强增韧的效果, 并且还可改善不饱和树脂聚酯耐磨、水、酸碱等性能; 互穿聚合物网络 (IPN) 的增韧是不饱和聚酯树脂增韧新的较有效的方法, 它可增加基体与添加相之间的作用力和相容性, 不仅有利于增韧, 还赋予不饱和聚酯树脂其它优异性能, 这两种改性途径是不饱和聚酯增韧发展趋势。

## 参考文献:

- [1] 袁莉, 马晓燕, 梁国正. 不饱和聚酯改性研究进展[J]. 绝缘材料, 2003, 36(5): 55– 58.
- [2] 徐颖, 李明利, 卢凤纪. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性不饱和聚酯树脂的固化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 129– 132.
- [3] Victor M F Evora, Arun Shukla. Fabrication, Characterization and Dynamic Behavior of Polyester/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering A, 2003,

361: 358– 366.

- [4] Mahmoodul Haq, Rigoberto Burgueno, Amar K, et al. Bio-based Unsaturated Polyester/Layered Silicate Nanocomposites: Characterization and Thermo-physical Properties[J]. Composites: Part A, 2009, 40(4): 504– 547.
- [5] 徐颖, 卢凤纪, 李贺军. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对不饱和聚酯树脂 (TiO<sub>2</sub>/UPR) 的改性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5): 512– 516.
- [6] Mei Zhang, Raman P. Singh. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles[J]. Materials Letters, 2004, 58: 408– 412.
- [7] Deepa Urs M V, Ranganathaiah C, Ramani R, et al. Diffusion of Seawater in Unsaturated Polyester Resin and Its Glass Fiber Reinforced Composites in the Presence of Titanium Dioxide as UV Absorber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 2784– 2793.
- [8] 董卫卫, 黄故. 玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料板材的耐冲击性能研究[J]. 天津工业大学学报, 2008, 27(1): 23– 26.
- [9] Pedrosa A G, Rosa D S, Atvars T D Z. The Role of Additives in the Manufacture of Sheets of Unsaturated Polyester and Postconsumer Unsaturated Polyester/Glass Fiber Composites: Mechanical and Dynamic Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1834– 1839.
- [10] 周文英, 牛国良, 李文泉, 等. 不饱和聚酯树脂增韧研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, 89(5): 9– 12.
- [11] 周文英, 李文泉. SIS 增韧不饱和聚酯树脂研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, 87(3): 25– 27.
- [12] Shaker Z G, Bbowne R M, Stretz H A, et al. Epoxy-toughened, Unsaturated Polyester Interpenetrating Networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12): 2283– 2286.
- [13] Maspooh M LL, Martiiz A B. Toughening of Unsaturated Polyester with Rubber Particles. Part I: Morphological Study[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(2): 282– 289.
- [14] 周艳, 郑小瑰, 贾德民. 不饱和聚酯改性研究进展[J]. 绝缘材料, 2004, 37(4): 41– 44.
- [15] Maspooh M LL, Martiiz A B. Toughening of Unsaturated Polyester with Rubber Particles. Part II: Fracture Behavior[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(2): 290– 298.
- [16] 周文英, 牛国良, 寇静利, 等. 液体丁腈胶增韧不饱和聚酯研究[J]. 热固性树脂, 2004, 19(1): 1– 4.
- [17] Benny Cherian A, Eby Thomas Thachil. Elastomer Toughening of Isophthalic Polyester Resin[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering 2005, 44(3): 391– 405.
- [18] 台会文, 武维汀, 张留成. 不饱和聚酯/聚氨酯互穿网络聚合物基玻璃纤维增强材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 140– 142.
- [19] 朱立新, 王小萍, 贾德民. 不饱和聚酯的增韧改性及机理[J]. 绝缘材料, 2004, 37(1): 52– 59.

- [20] Mu- Shih Lin, Reui- Je Chang. Chemorheology on Si- multaneous IPN Formation of Epoxy Resin and Unsaturated Polyester[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 46( 5): 815- 827.
- [21] Guhanathan S, Hariharan R, Sarojadevi M. Studies on Castor Oil- based Polyurethane/ Polyacrylonitrile Inter- penetrating Polymer Network for Toughening of Unsaturated Polyester Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92( 2): 817- 829.
- [22] Tang Dongyan, Qiao Yingjie, Zhao Liancheng. Preparation, Morphology and Mechanical Properties of Acrylate- modified Polyurethane/ Unsaturated Polyester Resin Graft- IPNs[J]. Harbin Institute of Technology, 2003, 10( 1): 7- 10.
- [23] 朱雪峰, 石斌, 费传军, 等. 活性聚醚在不饱和聚酯树脂中的增韧作用的研究[J]. 玻璃钢, 2000( 4): 1- 5.
- [24] 龚兵, 李玲, 董凤云. 不饱和聚酯树脂改性研究进展[J]. 绝缘材料, 2006, 39( 4): 25- 28.
- [25] 史志超, 董身毅. 丙烯酸接枝不饱和聚酯水性杂化涂料的制备及性能[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11( 5): 1- 6.
- [26] Messori M, Toselli M, Pilati F, et al. Unsaturated Polyester Resins Modified with Poly( $\epsilon$ - caprolactone)- pfluoropolyethers Block Copolymers[J]. Polymer, 2001, 42: 9877- 9885.
- [27] Elena Serrano, Pierre Gerard, Frederic Lortie, et al. Nanostructuration of Unsaturated Polyester by All- acrylic Block Copolymers, 1- Use of High- molecular- weight Block Copolymers[J]. Macromol. Mater. Eng. 2008, 293: 820- 827.
- [28] Chuayjuljit S, Siridamrong P, Pimpan V. Grafting of Natural Rubber for Preparation of Natural Rubber/ Unsaturated Polyester Resin Miscible Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94( 4): 1496- 1503.
- [29] 彭永利, 刘莉, 黄志雄. N- 苯马来酰亚胺改性不饱和聚酯树脂[J]. 热固性树脂, 2007, 22( 3): 4- 6.
- [30] Benny Cherian A, Eby Thomas Thachil. Block Copolymers of Unsaturated Polyesters and Functional Elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94( 5): 1956- 1964.
- [31] Mironi- Harpaz I, Narkis M, Siegmman A. Peroxide Crosslinking of a Styrene- Free Unsaturated Polyester[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105( 2): 885- 892.
- [32] 杨霄云, 贾德民, 郭宝春. 邻苯二甲酸二烯丙酯增韧不饱和聚酯的研究[J]. 绝缘材料, 2004, 37( 4): 1- 3, 6.
- [33] 朱立新, 黄凤来. 用活性端基聚乙二醇对高交联度不饱和聚酯的增韧改性研究: II 结构与性能[J]. 绝缘材料, 2003, 36( 5): 7- 10.
- [34] 朱立新, 黄凤来. 用活性端基聚乙二醇对高交联度不饱和聚酯的增韧改性研究 I 合成与表征[J]. 绝缘材料, 2003, 36( 4): 3- 6.
- [35] 苏东明. 苯乙烯对不饱和聚酯树脂性能的影响[J]. 化学工程师, 2003( 3): 60- 61.
- [36] Jasso- gastein C F, Vivero- marin J M. Curing and Properties Comparison of an Unsaturated Polyester Resin, Varying Crosslinking Reaction Conditions[J]. Polymer Composites, 2004, 25( 6): 662- 666.

( 上接第 35 页)

- [18] 陈名华, 姚武文, 汪定江, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  对环氧树脂胶粘剂性能影响的研究[J]. 粘接, 2004, 25( 6): 12- 15.
- [19] 刘扬, 王士巍, 秦伟. 纳米  $\text{TiO}_2$  对环氧树脂力学性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2005( 2): 3- 6.
- [20] 熊磊, 王汝敏, 梁红波, 等. 超支化聚合物接枝纳米  $\text{TiO}_2$ / 环氧树脂复合材料的制备与表征[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18( 4): 26- 30.
- [21] 何恩广, 刘学忠. 纳米  $\text{TiO}_2$  填料对变频电机耐电晕电磁线绝缘性能的影响[J]. 电工技术学报, 18( 1): 72- 77.
- [22] 刘建林, 史孝群, 肖久梅, 等.  $\text{CaCO}_3$  纳米粉填充环氧树脂分散技术研究[J]. 应用化工, 2003, 32( 2): 38- 40.
- [23] 陈泉水. 活性  $\text{CaCO}_3$  纳米粉填充环氧树脂研究[J]. 非金属矿, 2004, 27( 5): 3- 6.
- [24] 鲁云华, 陈尔凡. 纳米碳酸钙/ 环氧树脂复合材料的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2003, 17( 4): 267- 270.
- [25] Yucaike, Jian kun lu, Xiao souyi, et al. The Effects of Promoter and Curing Process on Exfoliation Behavior of Epoxy/ clay Nanocomposites[J]. J. of Applied Polym. Sci., 2000( 78): 808- 815.
- [26] Andre Lee, Joseph D, Lichtenhan J. Thermal and Viscoelastic Property of Epoxy- clay and Hybrid Inorganic- organic Epoxy Nanocomposites[J]. Applied Polymer Science, 1999, 73( 10): 1993- 2001.
- [27] Shelly D B, Emmanuel P G. Synthesis and Properties of New Poly( dimethylsiloxane) Nanocomposites[J]. Chem. Mater., 1995, 7( 9): 1597- 1600.
- [28] 葛金龙, 王传虎, 秦英月. 有机蒙脱土的结构表征及增韧环氧树脂研究[J]. 延边大学学报, 2009, 35( 1): 51- 54.
- [29] 李苹红, 朱子康, 史子兴. 环氧树脂/ 蒙脱土纳米复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32( 3): 44- 48.
- [30] Wang Muh S, Pinnavaia Thomas J. Clay- polymer Nanocomposites Formed from Acidic Serivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin[J]. Chem. Mater., 1994, 6( 4): 468- 474.
- [31] 鹿海军, 梁国正, 陈祥宝, 等. 剪切分散工艺制备环氧树脂/ 粘土纳米复合材料的结构与力学性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25( 3): 11- 15.