Material Sciences 材料科学, 2013, 3, 22-29
http://dx.doi.org/10.12677/ms.2013.31005 Published Online January 2013 (http://www.hanspub.org/journal/ms.html)

Influence of Aluminum Hydroxide Particles on the Properties of Modified Unsaturated Polyester*

Xiong Wu, Baijie Zhou, Fanzhuo Meng

Wuhan Nari Limited Company of State Grid Electric Power Research Institute, Wuhan
Email: hustwuxiong@163.com

Received: Nov. 12th, 2012; revised: Dec. 2nd, 2012; accepted: Dec. 16th, 2012

Abstract: The performance of the modified unsaturated polyester was improved by aluminum hydroxide filler in the research. Studies found that the viscosity of the resin system, mechanical properties, thermal stability and electrical insulativity of final materials were affected by the filling content and particle sizes of aluminum hydroxide directly. With proper particle diameter and filling content, aluminum hydroxide particles could apparently improve the mechanic property, thermal stability and electrical insulativity of corresponding materials in sone extent, meanwhile the viscosity of the resin system would keep low. The mechanism of the influence of aluminum hydroxide on the performance of modified unsaturated polyester was studied by the fracture morphology of samples scanned by scanning electron microscopy.

Keywords: Aluminum Hydroxide; Modified Unsaturated Polyester; Electrical Insulativity

氢氧化铝颗粒对改性不饱和聚酯性能的影响*

吴　雄，周柏杰，孟凡卓

国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司，武汉
Email: hustwuxiong@163.com

收稿日期：2012 年 11 月 12 日；修回日期：2012 年 12 月 2 日；录用日期：2012 年 12 月 16 日

摘　要：本文通过氢氧化铝填料改善改性不饱和聚酯树脂材料(PUP)性能。研究发现氢氧化铝添加量和颗粒粒径大小会直接影响相应树脂体系粘度、最终材料的力学性能、热稳定性和电学绝缘性能。通过控制氢氧化铝填充量及粒径大小，可明显提高相应材料的力学性能、热稳定性和电绝缘性，且能维持树脂体系低粘度。借助扫描电子显微镜研究了材料两相界面分布，探讨了氢氧化铝颗粒影响改性不饱和聚酯材料性能的机理。

关键词：氢氧化铝；改性不饱和聚酯；电绝缘性

1. 引言

不饱和聚酯因价格低廉、加工容易和应用灵活[1-3]，而备受关注的一类工业化热固性树脂，它可应用于片材、建筑材料、粘胶剂、涂料，且在建筑行业和电子工业也发挥着重要作用[4-6]。通常不饱和聚酯是由二元醇、马来酸酐和其它二元酸缩聚反应制备而成，合成方法灵活，原料来源广[7-9]。尽管不饱和聚酯拥有众多优点，可室温储存、室温固化、低密度、材料透明和绝缘[10]；但传统不饱和聚酯也存在某些缺点，相应材料通常强度不高、韧性差、耐酸碱老化性差、易燃[11]。大量文献报道，通过两种方法可改善传统不饱和聚酯材料的性能。方法一：通过化学合成方法，在不饱和聚酯分子链引入特殊基团，提高相应材料力学性能或耐酸、碱老化性。在不饱和聚酯分子链结构上，通过化学共价键引入丙烯酸酯基团[12]或双环戊二烯结构[13]，改善了相应材料的韧性、耐酸碱老化性和材料固化表面气干性。方法二：物理共混法，在树脂中

*资助信息：本研究得到国家电网复合材料杆塔项目大力支持。

填充无机填料或化学助剂。适量的纳米二氧化硅、蒙脱土和短丝纤维提高了不饱和聚酯的力学及热稳定性[14-18]。对比以上两种方法，后一种操作更经济和便捷。本文通过物理共混的方法，将无机氢氧化铝颗粒填充到改性不饱和聚酯树脂(PUP)中，通过控制氢氧化铝的含量和颗粒粒径的大小，改善相应材料的力学性能；通过电子扫描电镜观察材料中氢氧化铝颗粒分散状态；借助热失重扫描仪、漏电起痕仪和高电压绝缘电阻仪分别对材料的热稳定性、漏电起痕性和表面及体积电阻率进行表征。

2. 试验部分

2.1. 试验原料

不同粒径的氢氧化铝颗粒，阿法埃莎(天津)化工有限公司；改性不饱和聚酯(PUP)，自制，合成方法参考文献报道方法[19]；过氧甲乙酮固化剂，V388，阿克苏若贝尔；促进剂，2%的环烷酸钴溶液，天马复合材料有限公司。

2.2. 样品制备

将添加不同含量的氢氧化铝颗粒、0.5 wt%环烷酸钴溶液和 2 wt%过氧甲乙酮的改性不饱和聚酯混合均匀后，参考《GB/T 2568 树脂浇铸体拉伸性能试验方法》、《GB/T 2570 树脂浇铸体弯曲性能试验方法》和《GB/T 2569 树脂浇铸体压缩性能试验方法》尺寸要求，浇铸成相应尺寸样条。相应浇注体室温凝胶后，再分别在 60℃、80℃和 100℃下逐步固化各 2 h。

2.3. 测试方法及仪器

样品的力学性能在 MTS system Co., LTD 公司的 SANS 机械测试仪上检测，测试方法参考相应国标方法；热稳定性通过 NETZSCH 409PC 热失重仪(TG)进行测试，样品的质量约 10 mg，测试范围室温−850℃，升温速率 20℃/min；样品的漏电起痕性通过西安电友科技有限公司的漏电起痕仪进行测试，样品尺寸为 120 mm × 60 mm × 6 mm，测试方法参考国际材料漏电起痕 IEC 60587:1984 标准；电绝缘性，在室温下，通过上海泰欧电子有限公司的 ZC-90G 高压电阻测试进行表针，样品尺寸 100 mm × 100 mm × 4 mm，测试方法参考国际材料绝缘性测试 IEC 60093:1980 标准。

3. 结果与讨论

3.1. 树脂体系粘度

树脂粘度直接关系树脂固化及成型工艺，也影响相应制品的性能，所以控制树脂的粘度，是改性不饱和聚酯很重要的一个参数。通常粘度过大，会增加材料的加工难度，致使材料制品缺陷增多，降低制品力学性能。图 1 是添加不同含量 1 μm 氢氧化铝粉末后样品的粘度变化曲线。随着氢氧化铝含量的增加，前期树脂粘度增加缓慢；当氢氧化铝质量含量高于 20%，树脂的粘度剧烈增加。纯改性不饱和聚酯的粘度为 567 mPas，而氢氧化铝含量为 25%和 40%时，相应树脂体系的粘度分别为 915 mPas 和 4200 mPas。同样，不同颗粒直径的氢氧化铝对改性不饱和聚酯体系的影响也进行了研究。图 2 是固定氢氧化铝含量为

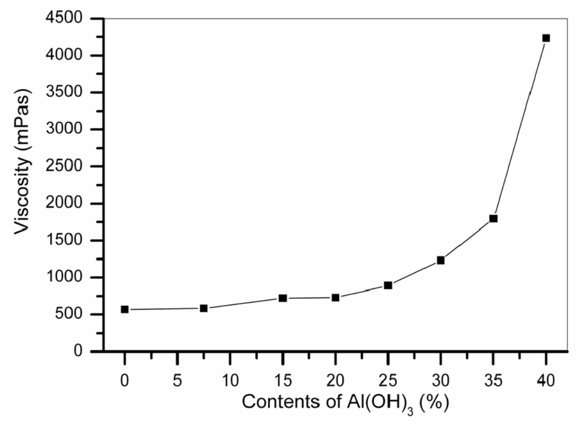

Figure 1. Viscosity of the modified unsaturated polyester system with different portion of $Al(OH)_3$ (1 μm)
图 1. 不同含量 $Al(OH)_3$ (1 μm)下树脂体系的粘度变化曲线

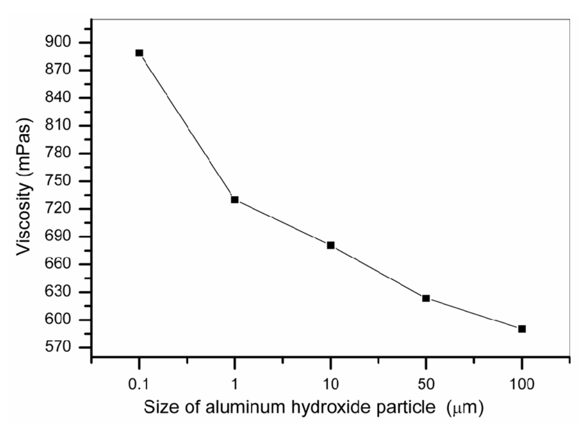

Figure 2. Viscosity of the modified unsaturated polyester system with different particle sizes of $Al(OH)_3$ in the portion of 20 wt%
图 2. $Al(OH)_3$ 含量为 20 wt%，不同颗粒直径对树脂体系粘度影响

20%，添加不同颗粒直径变化样的粘度变化曲线。随着氢氧化铝颗粒直径的增大，树脂体系的粘度逐渐减小。氢氧化铝颗粒的直径为 0.1 μm 时，体系粘度为 675 mPas；而当氢氧化铝颗粒直径为 100 μm 时，体系的粘度下降为 590 mPas。这是因为氢氧化铝颗粒直径越小时，氢氧化铝表面越大，其和树脂间作用的张力增大，树脂体系的粘度就增大，反之树脂体系的粘度下降。

3.2. 力学性能

为了探索氢氧化铝对改性不饱和聚酯树脂材料力学性能的影响情况，相应的样品进行了机械力学性能测试。图 3 和 4 是添加不同含量氢氧化铝(粒径 1 μm)后改性不饱和聚酯样品的拉伸性能和弯曲性能，随着氢氧化铝含量的增加，样品的拉伸强度和断裂伸长率、弯曲强度及弯曲模量都是先增加后减小，当氢氧化铝含量为 20%，相应的树值达到最大值。纯改性不饱和聚酯材料的拉伸强度和断裂伸长率为 50.2 MPa 和 2.16%，相应的弯曲强度和弯曲模量分别为 98.5 MPa 和 2.3 GPa；而添加 20%氢氧化铝后，对应的拉伸强度和断裂伸长率为 55.6 MPa 和 2.75%，相应的弯曲强度和弯曲模量是 111.0 MPa 和 3.3 GPa。这一研究结果正好和前面对应树脂粘度变化趋势相对应，氢氧化铝含量高于 20%，对应树脂体系粘度开始明显增加，过高粘度致使材料固化过程缺陷增加，导致其力学性能下降。

同样，我们也研究了氢氧化铝颗粒大小对最终材料的力学性能影响。总体上，随着氢氧化铝颗粒直径的增大，样品的拉伸强度和断裂伸长率、弯曲强度都呈现下降的趋势，唯独弯曲模量会增大(图 5 和 6)。

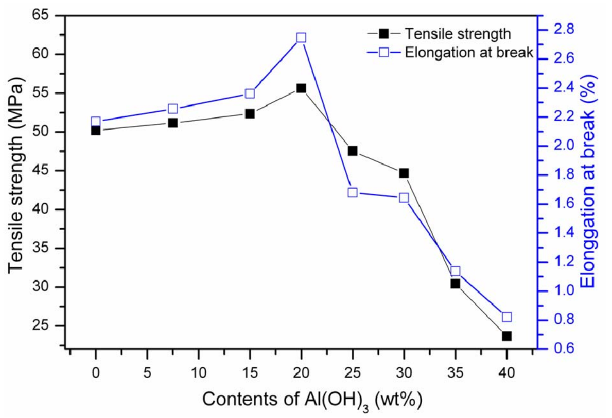

Figure 3. Tensile strength and elongation at break of the samples with different contents of $Al(OH)_3$ in the particle size of 1 μm
图 3. $Al(OH)_3$ (1 μm)含量对样品的拉伸强度和断裂伸长率的影响

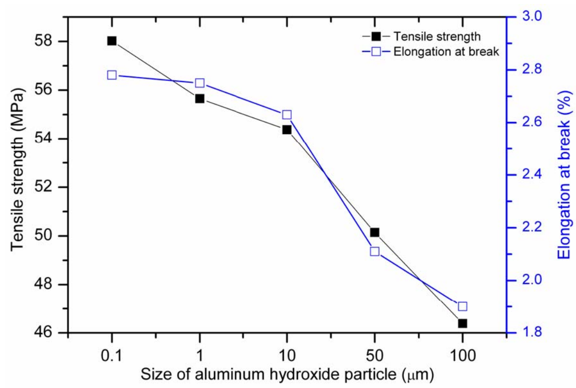

Figure 5. Tensile strength and elongation at break of the samples with different particle size of $Al(OH)_3$ in the portion of 20 wt%
图 5. $Al(OH)_3$ 粒径对样品的拉升强度和断裂伸长率的影响(含量为 20 wt%)

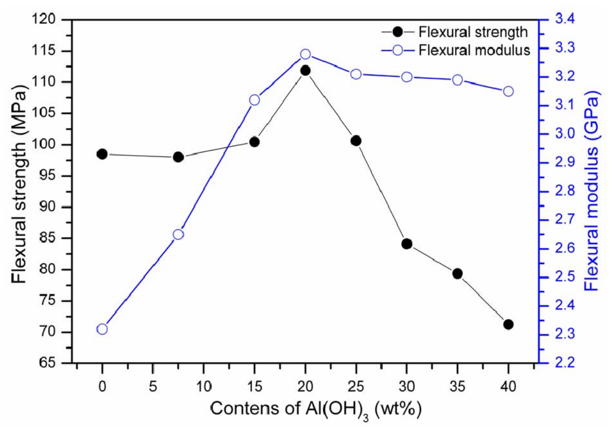

Figure 4. Flexural strength and modulus of the samples with different contents of $Al(OH)_3$ in the particle size of 1 μm
图 4. $Al(OH)_3$ (1 μm)含量对样品的弯曲强度和弯曲模量的影响

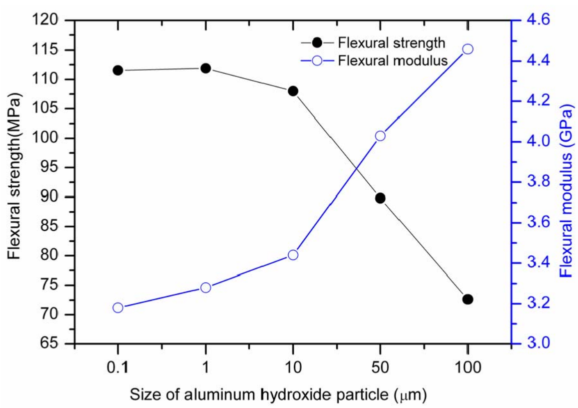

Figure 6. Flexural strength and modulus of the samples with different particles size in the portion of 20 wt%
图 6. $Al(OH)_3$ 粒径对样品的弯曲强度和模量的影响(含量为 20 wt%)

这是因为氢氧化铝颗粒较大时，树脂固化后交联网络无法将颗粒包覆住，两相界面缺陷增大，力学性能下降。至于粒径增大，弯曲模量先缓慢增大后明显增加的原因可能是，粒径进入合适范围后，交联网络结构能完全包覆氢氧化铝颗粒，所以材料整体表现出树脂的特性，弯曲模量更接近树脂基体材料；但刚性氢氧化铝颗粒能够充当硬质核，相应材料的弯曲模量会缓缓上升。而当氢氧化铝粒径超过某一尺度，固化体系的交联网络结构已经不能完全包覆颗粒，材料会开始逐渐显示出无机材料的特性(高模量)，所以最终材料的弯曲模量会明显上升。

3.3. 样品断面形貌

通过电子扫面显微镜，分析了氢氧化铝颗粒在树脂基体材料中的分布状态。图 7 是不同添加量下，改性不饱和聚酯固化样的断面形貌图。可发现氢氧化铝含量不同，样品断面形貌变化很大。纯不饱和聚酯样品断面平整而光滑，呈现均相结构。而添加了氢氧化铝样品的断面呈粗糙两相结构，且随氢氧化铝含量增加，粗糙度增加。当氢氧化铝的含量大于 20%时，样品断面出现了飘浮状颗粒，粒径约为 1 μm，断面呈现明显相分离结构；且随氢氧化铝含量增加，飘浮状颗粒增多，相分离结构加剧(图 7(d)和(e))。这一结果正好和前面力学性能相应证，氢氧化铝含量大于 20%，材料的力学性能不升反降。这是因为氢氧化铝添加量超过某一范围后，树脂基能完全包覆填料，导致两相分离加剧，增大材料内部缺陷，局部应力集中，材料力学性能下降。

图 8 是不同粒径时样品断面形貌的图。如图所示，氢氧化铝粒径变化时，样品的断面形貌明显变化。当氢氧化铝粒径小于或等于 1 μm 时，样品断面存在大量致密银纹；而当氢氧化铝的粒径分别为 10 μm、50 μm 和 100 μm 时，样品断面呈现现出明显的两相结构；且随着氢氧化铝粒径的增大，填充相氢氧化铝颗粒和树脂基体相间的界面间隙越来越明显。图 8 也样品断面形貌图解释了颗粒直径超过 10 μm，致使样品力学性能下降的原因。

3.4. 热稳定性

无机填料通常影响树脂基体材料的热稳定性，这里添加氢氧化铝填料的改性不饱和聚酯样品的热稳定性也进行深入研究。图 9 是添加不同氢氧化铝后样品的热失重曲线，可发现添加氢氧化铝后样品的热稳定性都明显提高；并且随着氢氧化铝含量增加，对应样品失重 5%，10%和最快失重时温度都会逐渐升高，具体结果见表 1。值得注意的是，添加了氢氧化铝的样品在 850℃时的高温残焦量比纯改性不饱和聚酯 PUP 要高。如纯 PUP 样品的高温残焦量为 5.1%，而纯添加了氢氧化铝之后，其高温残焦量会逐渐增加，当氢氧化铝含量为 40%时，其残焦量可高达 22.3%。

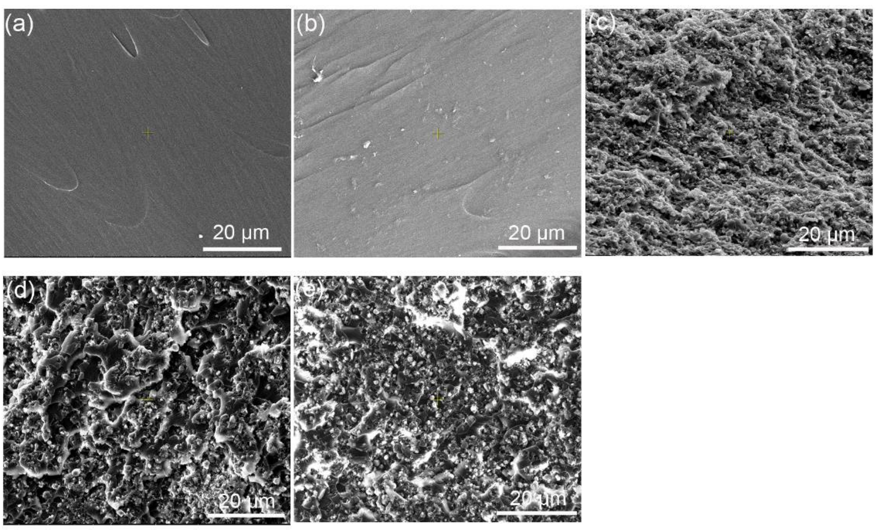

Figure 7. Morphology of fracture surfaces for the samples with different content of $Al(OH)_3$ in the particle size of 1 μm (4000×). (a) 0 wt%; (b) 7.5 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt%; (e) 40 wt%

图 7. 不同氢氧化铝(1 μm)添加量下，改性不饱和聚酯样品断面形貌图(4000×)。(a) 0 wt%；(b) 7.5 wt%；(c) 20 wt%；(d) 30 wt%；(e) 40 wt%

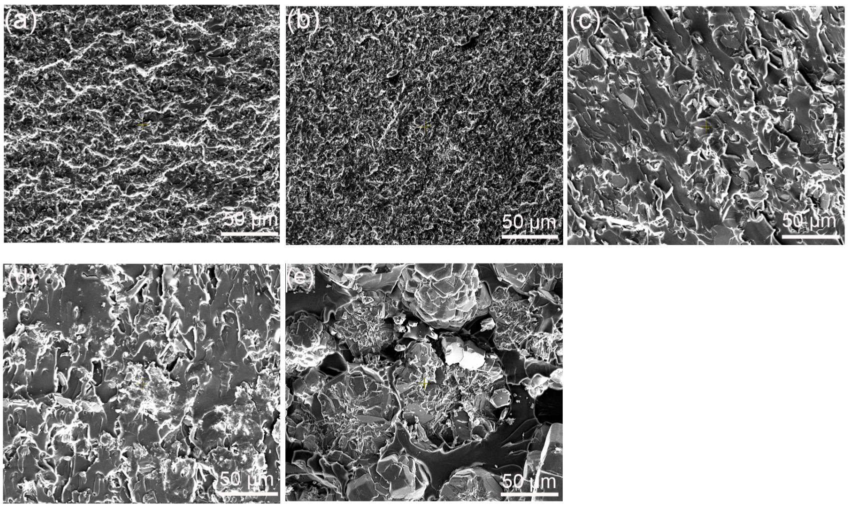

Figure 8. Morphology of fracture surfaces for the samples with different particle sizes of $Al(OH)_3$ in portion of 20 wt%(1200×). (a) 0.1 μm; (b) 1 μm; (c) 10 μm; (d) 50 μm; (e) 100 μm
图 8. 氢氧化铝粒径不同，对应样品的断面形貌图(1200×)。(a) 0.1 μm；(b) 1 μm；(c) 10 μm；(d) 50 μm；(e) 100 μm

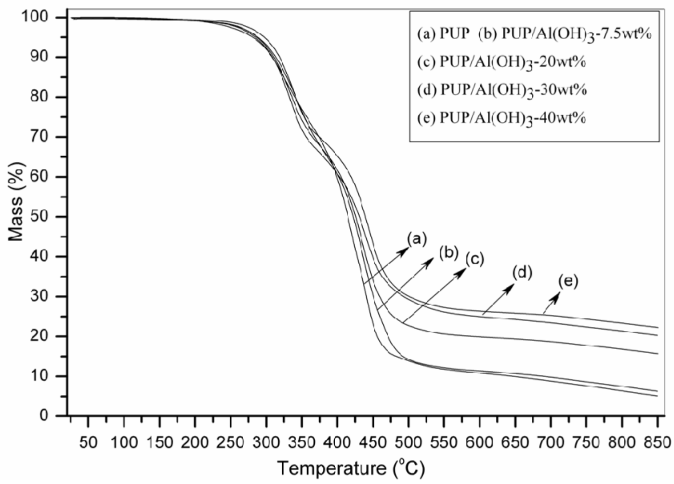

Figure 9. TG curves of the samples with different content of $Al(OH)_3$ filler in the size of 1 μm
图 9. 不同氢氧化铝(粒径 1 μm)含量下，样品的热失重曲线

Table 1. Thermal stability of PUP/$Al(OH)_3$ samples
表 1. PUP/$Al(OH)_3$ 样品的热稳定测试结果

Samples	$T_{5\%}^{a}$ (˚C)	$T_{10\%}^{b}$ (˚C)	$T_{max.}^{c}$ (˚C)	Y_c^{d} (%)
Cured PUP	281	308	433	5.1
PUP/$Al(OH)_3$-7.5 wt% (1 μm)	285	309	434	6.3
PUP/$Al(OH)_3$-20 wt% (1 μm)	288	312	437	16.8
PUP/$Al(OH)_3$-30 wt% (1 μm)	288	313	444	20.2
PUP/$Al(OH)_3$-40 wt% (1 μm)	297	319	446	22.3
PUP/$Al(OH)_3$-7.5 wt% (0.1 μm)	307	333	448	17.5
PUP/$Al(OH)_3$-7.5 wt% (10 μm)	306	330	433	15.9
PUP/$Al(OH)_3$-7.5 wt% (50 μm)	304	326	430	11.4
PUP/$Al(OH)_3$-7.5 wt% (100 μm)	306	326	428	5.0

*a $T_{5\%}$: The temperature for which the weight loss is 5% by TGA scan (20˚C/min) under nitrogen; b $T_{10\%}$: The temperature for which the weight loss is 10%; c $T_{max.}$: Maximum weight loss temperature; d Y_c: Char yields at 850˚C.

根据燃烧极限氧指数半经验公示[20]，LOI = 17.5 + 0.4CR(CR 为 850℃残焦量)，高温残焦量越大，对应样品的极限氧指数越高，样品的阻燃性越好。图 10 是不同氢氧化铝粒径下，样品的热失重曲线。研究结果显示，添加了氢氧化铝的样品的热稳定性比纯 PUP 样品高，但随着氢氧化铝粒径增大，样品的热稳定性下降，具体结果见表 1。这是因为氢氧化铝粒径超过某一尺寸后，树脂基体和填料容易产生界面缺陷，导致两相分离，相互间结合不致密，耐热性下降。

3.5. 电学绝缘性

漏电起痕测试结果显示，所有添加了氢氧化铝填料后样品的耐电起痕性能得到提高。图 11 是不同氢氧化铝含量时，样品在 2.5 KV 电压及喷洒淋洗液下，样品因表面过电流而跳闸断电时间。纯改性不饱和聚酯 PUP 样过电流时间不到 1 min，且随添加量增加，相应样品过电流跳闸时间明显增加，最久的样品可持续 60 min 以上。研究结果说明氢氧化铝可以明显提高材料的耐电起痕性能，因为填充氢氧化铝样品在局部放电产生高温条件下，材料表面氢氧化铝会吸收热量而分解，降低材料表面温度；而生成的三氧化二铝，还可以和表面已经炭化的碳层发生氧化环氧反应，将导电的碳层变成气态一氧化碳挥发掉，避免表面电流过大，材料表面进一步恶化(如式 1)。同样，氢氧化铝粒径变化，样品的耐漏电起痕时间也有改变。氢氧化铝粒径越小，样品耐漏电起痕时间越长(图 12)。因为粒径小，氢氧化铝样品表面及内部分散更致密，能更好发挥氢氧化铝提高材料漏电起痕效率。

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{high temperature}} Al_2O_3 + 3H_2O - \Delta H$$

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3C \longrightarrow 3CO + Al_2O_3 + 3H_2$$

Scheme 1. The reaction of $Al(OH)_3$ under serious discharge
式 1. $Al(OH)_3$ 在放电条件下产生的反应

此外，我们也研究了氢氧化铝含量和粒径大小对改性不饱和聚酯材料的表面电阻率和体积电阻率，相应结果见表 2。所有添加氢氧化铝样品，其表面电阻率都高于 1.0×10^{13} Ω，体积电阻率都高于 1.0×10^{15} Ω·cm，满足国家电网电工材料表面电阻率和体积电阻率都大于 1.0×10^{13} 的要求。研究结果显示，氢氧化铝粒径越小，样品表面和体积电阻率数值越大；含量增加，表面电阻率和体积电阻率先增加后减小，含量为 20%时达最大值。这一变化和样品力学性能变化趋势相似，可能因为样品完整度及致密度都会影响到材料的电阻率。

4. 结论

本文通过填充氢氧化铝颗粒，改善改性不饱和树脂材料的性能。研究结果显示，合适的氢氧化铝添加量及适宜颗粒粒径，可明显提高最终材料的力学性能，且树脂体系的粘度增加不明显。研究结果显示，

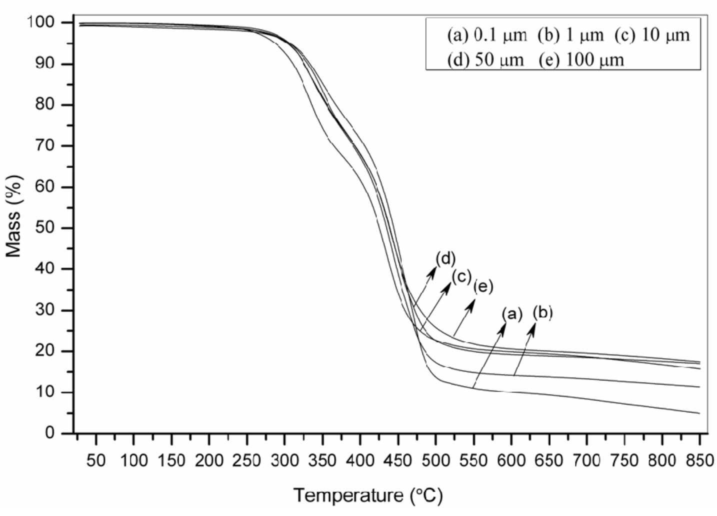

Figure 10. TG curves of the samples with different size of $Al(OH)_3$ filler in the content of 20 wt%
图 10. 不同氢氧化铝粒径(含量 20 wt%)下，样品的热失重曲线

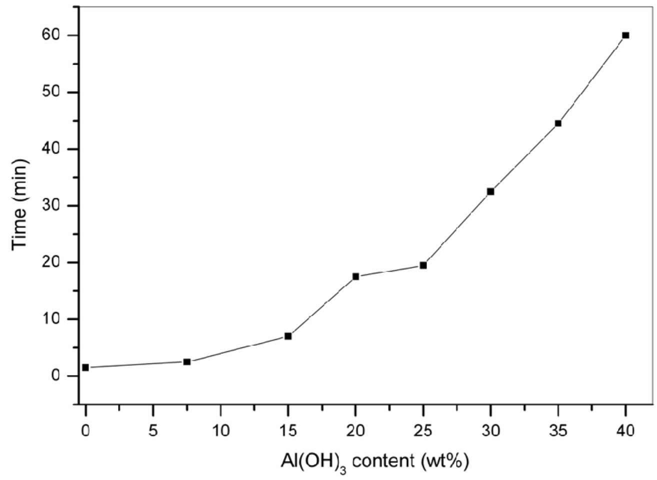

Figure 11. Influence of different content of $Al(OH)_3$ (1 μm) on resistance to tracking under the voltage of 2.5 KV
图 11. 氢氧化铝(粒径 1 μm)不同添加量下样品的耐 2.5 KV 电压漏电起痕时间曲线

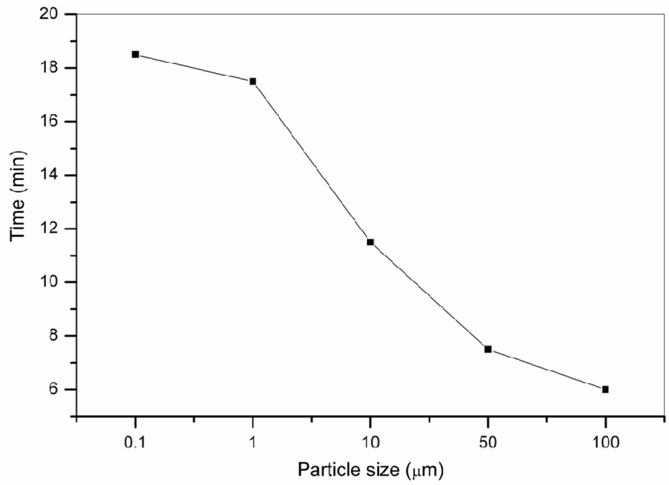

Figure 12. Influence of different sizes of $Al(OH)_3$ (20 wt%) on resistance to tracking under the voltage of 2.5 KV
图 12. 不同氢氧化铝(含量 20 wt%)粒径下样品的耐 2.5KV 电压漏电起痕时间曲线

Table 2. Electrical insulation of the samples under room temperature
表 2. 室温下样品的体积电阻率和表面电阻率

Samples	Surface resistivity (Ω)	Volume resistivity (Ω·cm)
PUP	1.57×10^{13}	3.52×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-7.5wt% (1 μm)	1.63×10^{13}	3.54×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-15wt% (1 μm)	1.78×10^{13}	5.90×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-20wt% (1 μm)	6.04×10^{13}	1.29×10^{16}
PUP/$Al(OH)_3$-25wt% (1 μm)	3.68×10^{13}	3.55×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-30wt% (1 μm)	2.33×10^{13}	2.93×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-35wt% (1 μm)	2.20×10^{13}	2.40×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-40wt% (1 μm)	1.80×10^{13}	1.28×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-7.5wt% (0.1 μm)	2.00×10^{13}	1.33×10^{16}
PUP/$Al(OH)_3$-7.5wt% (10 μm)	3.27×10^{13}	3.70×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-7.5wt% (50 μm)	2.72×10^{13}	4.40×10^{15}
PUP/$Al(OH)_3$-7.5wt% (100 μm)	2.90×10^{13}	4.08×10^{15}

氢氧化铝的粒径为 1 μm，添加量 20%时，样品的拉伸强度和弯曲强度达最大值，分别是 55.6 MPa 和 110.0 MPa；同时样品的断裂伸长率达最大值 2.75%；对应树脂体系的粘度 751 MPas。样品断面显微镜照片也间接证实该结论，仅有氢氧化铝添加量及粒径位于某一适宜范围，氢氧化铝和树脂基才可相容，反之则出现相分离。样品热稳定性研究结果表面，添加氢氧化铝的量越多，粒径越小，样品的热稳性越高。所有样品失重 5%、10%时的温度可提高 25℃，850℃时残焦可高达 22.3%(纯树脂样 5.1%)。研究还显示，氢氧化铝也可提高样品的绝缘耐电起痕性能。2.5 KV 电压下，纯树脂样品耐电起痕时间小于 1 min，而添加氢氧化铝后，其漏电起痕时间可提高至 60 min 以上，并且随着氢氧化铝粒径的减小和添加量的增加而大幅度延长。且对应样品的表面电阻率都大于 $1.0 \times 10^{13}\ \Omega$，体积电阻率大于 $1.0 \times 10^{15}\ \Omega\cdot$cm，高于国网电工绝缘材料应用标准。由此可见，氢氧化铝改性后树脂材料显示出良好的力学性能、热稳定性和电绝缘性，是潜在良好绝缘电工材料。

参考文献 (References)

[1] C. A. Harper. Handbook of plastics and elastomers. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1975: 1-81.
[2] B. M. Walker. Handbook of thermoplastic elastomers. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979: 345-360.
[3] T. J. Czarnomski. Unsaturated polyesters, modern plastics. Encyclopedia, 1973, 74: 66-68.
[4] M. Lu, M. Shim and S. Kim. Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners. European Polymer Journal, 2001, 37(5): 1075-1078.
[5] E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta and G. Scarinzi. A polymer network of unsaturated polyester and bismaleimide resins: 1. Kinetics, mechanism and molecular structure. Polymer, 1996, 37 (18): 4025-4032.
[6] S. J. Jung, S. J. Lee, W. J. Cho and C. S. Ha. Synthesis and properties of UV-curable waterborne unsaturated polyester for wood coating. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(4): 695-708.
[7] V. C. Larez, M. G. A. Perdomo. Unsaturated polyesters. Polymer Bulletin, 1990, 23: 577-581.
[8] V. Larez, J. Cristobal and M. G. A. Perdomo. Unsaturated polyester. Polymer Bulletin, 1991, 26: 313-317.
[9] C. S. Marvell, G. H. Young. The effect of cis and trans olefinic groups on the properties of polyurethanes and polyesters. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73: 1066-1069.
[10] S. H. Aziz, M. P. Ansell, S. J. Clarke and S. R. Panteny. Modified polyester resin for natural fiber composites. Composites Science and Technology, 2005, 65(3-4): 525-535.
[11] A. P. Mouritz, Z. Mathys. Postfire mechanical properties of marine polymer composites. Composite Structures, 1999, 47(1-4): 643-653.
[12] J. Djonlagic, A. Zlutanic and B. Dunjic. Rheological behavior of cured acrylate-terminated unsaturated copolyesters. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998, 199(9): 2029-2039.
[13] 熊丽君, 王淑华, 陈晓农, 张洋. 高含量双环戊二烯型不饱和聚酯的制备[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(3): 33-36.
[14] Y. F. Shih, R.-J. Jeng. IPNs based on unsaturated polyester/epoxy: IV. Investigation on hydrogen bonding, compatability and interaction behavior. Polymer International, 2004, 53(11): 1892-1898.
[15] Y. F. Shih, Y. T. Wang, R. J. Jeng and K. M. Wei. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2): 339-348.
[16] G. Peng, Q. Li, Y. Yang, H. Wang and W. Li. Effects of nano ZnO on strength and stability of unsaturated polyester composites. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(11): 1629-1634.
[17] B. Singh, M. Gupta, A. Randhawa, et al. Hybrid polymer networks of unsaturated polyester—Urethane as composite matrices for jute reinforcement. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2): 1206-1218.
[18] S. Mandal, S. Alam. Dynamic mechanical analysis and morphological studies of glass/bamboo fiber reinforced unsaturated polyester resin-based hybrid composites. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S1): 382-387.
[19] 王钧, 段华军, 马会茹, 杨小利, 王勇. 低粘度不饱和聚酯树脂的合成与改性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(7): 15-18.
[20] Y.-N. Guo, C. Zhao, S.-Z. Liu, D. Li, et al. Synthesis and properties of the optical resin composed of cyclotriphosphazenes. Polymer Bulletin, 2009, 62(4): 421-431.

