

研究论文

双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料的制备与性能

李明, 史铁钧, 袁伟, 徐国梅, 朱林林
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 以双酚 A(BPA)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、多聚甲醛为原料, 合成双酚硅氧烷型苯并噁嗪(BZ), 固化得到聚双酚硅氧烷型苯并噁嗪(PB), 再用 BZ 与溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅共混, 固化得到双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料(PBS)。采用 FT-IR, ^1H NMR 等分析手段对 BZ 的化学结构进行了表征; 采用 DSC 对 BZ 固化性能进行研究, 使用 TG 分析 PBS 的稳定性。结果表明: 在氮气氛围中, BZ 在 181℃ 开环聚合; PB 失重 5% 时的温度为 302℃, 失重 10% 时的温度为 375℃, 在 800℃ 时的残炭率为 53%; PBS 失重 5% 时的温度为 316℃, 失重 10% 时的温度为 407℃, 在 800℃ 时的残炭率为 59%。聚合物表面及断面扫描电镜图像分析表明: BZ 与溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅有较好的相容性且提高了韧性。

关键词: 合成; 改性二氧化硅; 复合材料; 稳定性; 表面; 相容性; 韧性

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150503

中图分类号: 0631

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 12—5157—06

Preparation and properties of bisphenol siloxane benzoxazine/silica composites

LI Ming, SHI Tiejun, YUAN Wei, XU Guomei, ZHU Linlin

(Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: BZ was synthesized by using BPA, KH-550 and paraformaldehyde as raw materials. PB was formed by curing of BZ. Then PBS was obtained by curing of co-mixed BZ and modified silica. The chemical structure of BZ was characterized by FT-IR, ^1H NMR. The curing characteristics was studied by DSC and the thermostability was analyzed by TG. The results showed that ring opening polymerization of BZ was 181℃ in N_2 . To PB, the temperature of 5% weight loss was 302℃ and that of 10% weight loss was 375℃, while carbon residue was 53% in 800℃. For PBS, the temperature of 5% weight loss was 316℃ and that of 10% weight loss was 407℃, while carbon residue was 59% in 800℃. The SEM image of polymers indicated that bisphenol siloxane benzoxazine with modified silica had a good compatibility and ductibility.

Key words: synthesis; modified silica; composites; stability; surface; compatibility; ductibility

引 言

苯并噁嗪树脂是由酚类、甲醛或多聚甲醛及伯胺通过 Mannich 反应^[1-6]得到的一类含氮杂环化合物。其在加热或催化剂下可开环聚合, 形成类似酚

醛树脂结构的聚苯并噁嗪。由于苯并噁嗪具有稳定的芳环结构, 并且在固化过程中不释放小分子, 故而聚苯并噁嗪作为一种新型的热固性树脂, 具有优异的电绝缘性、高的热氧稳定性、良好的阻燃性、稳定的绝缘性、优异的力学性能。但聚苯并噁嗪交

2015-04-20 收到初稿, 2015-08-31 收到修改稿。

联系人: 史铁钧。第一作者: 李明 (1991—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51273054)。

Received date: 2015-04-20.

Corresponding author: SHI Tiejun, stjhfut@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51273054).

联密度低、脆性大、开环温度高等缺点限制了其应用。目前已有许多新型的苯并噁嗪单体或前体被开发出来, 研究内容主要关注的焦点在于如何进一步提高耐温性和降低固化温度两个方面。基于苯并噁嗪分子结构的可设计性, 通过酚类或胺类引入反应性基团、通过添加有机或无机填料获得复合材料, 都可以获得较高性能的材料。因此, 苯并噁嗪化合物具有广阔的应用价值和研究前景。

二氧化硅是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。由于它具备耐温性好、耐酸碱腐蚀、导热性差、高绝缘、低膨胀、化学性能稳定、硬度大等优良的性能, 被广泛用于化工、电子、集成电路、电器、塑料、涂料、高级油漆、橡胶、国防等领域。以一种硅烷偶联剂为前体合成二氧化硅已有报道^[7-8], 但选用两种含硅氧烷的硅烷偶联剂通过溶胶-凝胶法合成二氧化硅还尚未见报道, 本文得到的二氧化硅实际上是含有环氧基团和氨基的改性二氧化硅, 它提高了传统二氧化硅作为无机填料与基体聚合物的相容性。

本论文以开发新型耐高温苯并噁嗪为出发点, 选择双酚 A、KH-550、多聚甲醛为原料, 合成一种含硅氧烷的双苯并噁嗪树脂, 再用其与二氧化硅共混固化, 得到双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料。硅氧烷的引入可使无机相与有机相更好地均匀混合, 同时二氧化硅的加入有效地提高了其热学性能和力学性能, 为苯并噁嗪树脂的应用带来了广阔的前景。

1 实验部分

1.1 药品试剂

BPA, 分析纯 AR, 上海阿拉丁化学试剂有限公司; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550), 国药化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯 AR, 无锡市展望化工试剂有限公司; 多聚甲醛, 分析纯 AR, 上海振企精细化学品有限公司; 甲苯, 分析纯 AR, 天津市致远化学试剂; 二氧化硅, 分析纯 AR, 国药化学试剂有限公司; 改性二氧化硅 (自制); 去离子水 (自制)。

1.2 分析仪器

红外光谱 (FT-IR), 美国 Thermo Nicolet 公司 Nicolet67 型傅里叶红外光谱分析仪, KBr 压片, $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$; 核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$), 瑞士 Bruker 公司 AVANCE III 400 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 差示扫描量热 (DSC),

瑞士 METTLER 公司 821e/400 型差示扫描量热仪, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气氛围, $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; 热重分析 (TG), 德国耐驰 STA449F3 型同步热分析仪, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气氛围; 激光粒度分析仪 (LPA), 英国 Malvern 公司 MS-2000, $0.020\sim 2000.000\text{ }\mu\text{m}$; 断面形貌分析, 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司 SU8020 型扫描电子显微镜, 镀金处理。

1.3 双酚硅氧烷型苯并噁嗪单体的合成

多聚甲醛、KH-550、BPA 按照 4:2:1 反应, 先将多聚甲醛和 KH-550 加入三口烧瓶中, 然后加入适量的溶剂甲苯, 室温下搅拌 $20\sim 30\text{ min}$ 后, 再加入 BPA, 缓慢升温至 85°C 并保温在 85°C 左右, 搅拌回流 6 h。将产物抽滤 2~3 次后, 旋转蒸发除去溶剂, 再在 100°C 下减压蒸馏除去小分子杂质获得双酚硅氧烷型苯并噁嗪^[9-10]。合成反应式如图 1 所示。

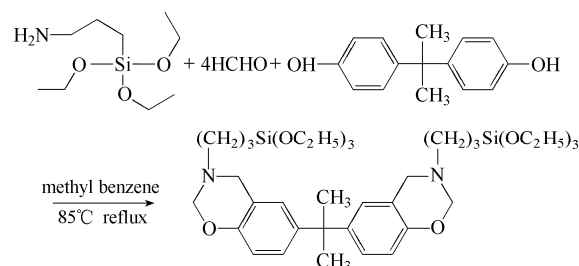


图 1 双酚硅氧烷型苯并噁嗪的反应式

Fig.1 Reaction of bisphenol siloxane benzoxazine

1.4 溶胶-凝胶法合成改性二氧化硅

KH-550、KH-560 按照 1:1 体积比加入三口烧瓶中, 然后加入体积比为 4:1 的无水乙醇与去离子水溶剂, 60°C 下搅拌 30 min 左右。加入适量草酸, 调节 $\text{pH}=3\sim 4$, 密封放置过夜。后加入适量乙醇胺, 调节 $\text{pH}=7\sim 8$, 60°C 恒温水浴老化 4 d, 期间适时补加溶剂。再用适量环己烷置换溶剂, 继续老化, 反复 3~4 次。最后在真空干燥箱中分段干燥, 20°C (1 h) $\rightarrow 40^\circ\text{C}$ (1 h) $\rightarrow 60^\circ\text{C}$ (1 h) $\rightarrow 80^\circ\text{C}$ (1 h), 得到改性二氧化硅^[11-15]。

1.5 双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料的制备工艺

取适量双酚硅氧烷型苯并噁嗪于陶瓷模具中, 加入事先研磨好的改性二氧化硅 10% (质量比) 共混, 搅拌均匀, 经加热固化得到双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料。

1.6 固化工艺

先取适量双酚硅氧烷型苯并噁嗪和双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料分别于模具中, 然后置于电热恒温鼓风干燥箱中分段固化^[16-18], 固化程

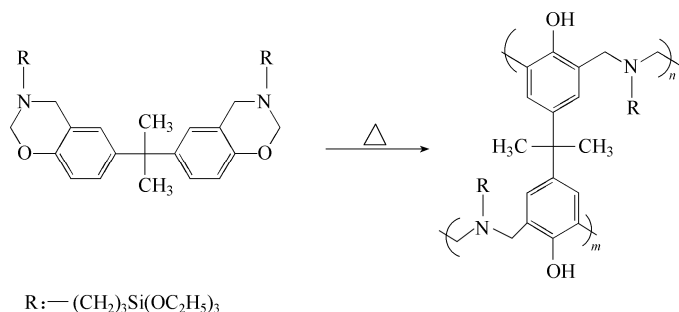


图2 双酚硅氧烷型苯并噁嗪固化反应式

Fig.2 Curing reaction of bisphenol siloxane benzoxazine

序为 80°C (1 h) $\rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ (2 h) $\rightarrow 120^{\circ}\text{C}$ (2 h) $\rightarrow 160^{\circ}\text{C}$ (2 h) $\rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ (2 h) $\rightarrow 240^{\circ}\text{C}$ (2 h) $\rightarrow 260^{\circ}\text{C}$ (1 h), 得到聚双酚硅氧烷型苯并噁嗪 (PB)、双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料 (PBS)。热固化反应式如图2所示。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

2.1.1 双酚硅氧烷型苯并噁嗪的 FT-IR 分析 图3为双酚硅氧烷型苯并噁嗪单体的红外谱图。图中 951 cm^{-1} 是BZ单体的噁嗪环特征吸收峰, 1495 cm^{-1} 是苯环上1, 2, 4-三取代吸收峰, 2975 cm^{-1} 是苯环中碳氢伸缩振动特征吸收峰, 1092 cm^{-1} 附近的双峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰。 3326 cm^{-1} 处酚羟基的吸收峰消失, 说明双酚A反应完全; 在 1495 和 951 cm^{-1} 处的吸收峰显著, 符合苯并噁嗪的特征。

2.1.2 溶胶-凝胶法合成改性二氧化硅的 FT-IR 分析 图4为溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅红外谱图。图中 3220 、 1596 cm^{-1} 处分别为 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动和面内弯曲振动特征吸收峰, 1012 、 772 cm^{-1} 处分别为 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Si}-\text{C}$ 键的伸缩振动特征吸收峰, 912 cm^{-1} 处环氧基特征吸收峰几乎消失, 原因是一

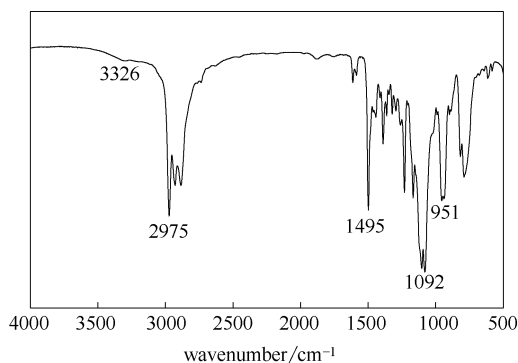


图3 双酚硅氧烷型苯并噁嗪的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of bisphenol siloxane benzoxazine

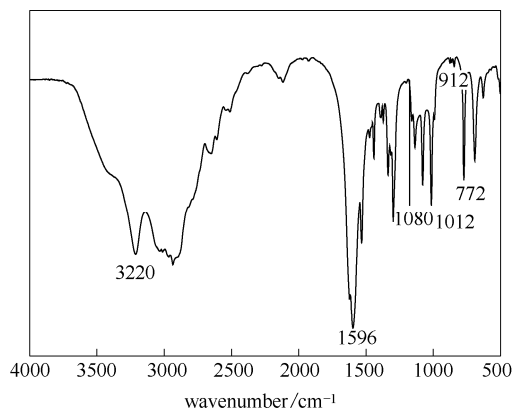


图4 溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅红外谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of silica modified by sol-gel method

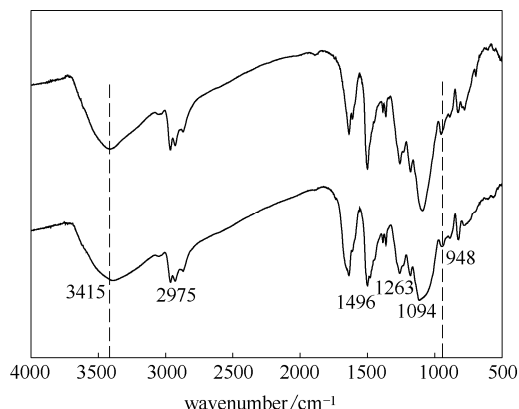


图5 双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料的红外谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of bisphenol siloxane type benzoxazine/silica composites

方面环氧基团吸收峰很弱, 其次环氧基易与 KH-550 伯氨基反应, 1080 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键不对称伸缩振动特征吸收峰, 说明改性二氧化硅网络结构已形成。

2.1.3 双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料的 FT-IR 分析 图5上方曲线表示双酚硅氧烷型苯并噁嗪与二氧化硅复合后的聚合物红外谱图, 下方曲线表示双酚硅氧烷型苯并噁嗪与改性二氧化硅复合后的聚合物红外谱图。图中 3415 cm^{-1} 处出现了较强的酚羟基特征吸收峰, 说明苯并噁嗪树脂中的

噁嗪环已开环聚合, 948 cm^{-1} 处噁嗪环特征吸收峰几乎消失, 进一步说明苯并噁嗪树脂已开环聚合成聚苯并噁嗪, 1263 cm^{-1} 处为叔胺 C—N 键特征吸收峰, 1094 cm^{-1} 处为 Si—O—C 键特征吸收峰。

2.2 ^1H NMR 分析

图 6 为双酚硅氧烷型苯并噁嗪的氢核磁共振谱图。图中峰 $\delta=3.7$ (图 6 b) 与 $\delta=4.8$ (图 6c) 分别表示 $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$ 与 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-$ 中氢的特征峰, 这两个峰的存在表明产物中有噁嗪环结构; 峰 $\delta=1.25$ 表示双酚 A 中 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ (图 6a) 中氢的特征峰; 峰 $\delta=1.6$ 表示 $-\text{N}-\text{CH}_2-$ 中氢的特征峰, 说明 KH-550 已接到噁嗪环上; 峰 $\delta=6.6\sim 7.2$ 为苯环上氢的特征峰; 峰 $\delta=7.25$ 为溶剂 CDCl_3 中氢的特征峰。

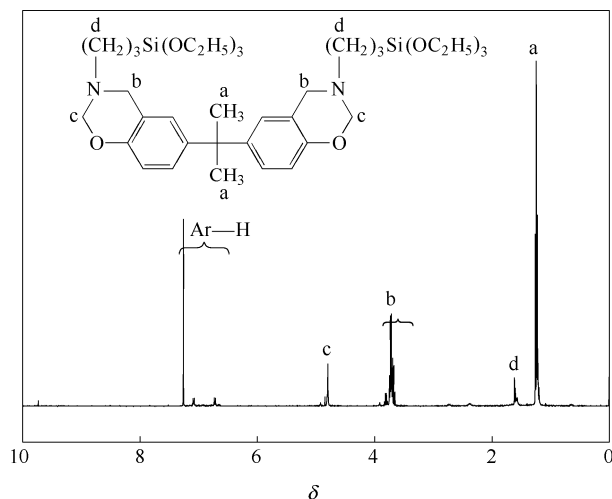


图 6 双酚硅氧烷型苯并噁嗪的 ^1H NMR 谱图

Fig.6 ^1H NMR spectrum of bisphenol siloxane benzoxazine

2.3 溶胶-凝胶法合成改性二氧化硅的粒度分析

图 7 为溶胶-凝胶法合成二氧化硅粉末的粒径体积分布图。分散介质为水, 以中位径 (D_{50}) 为评价指标, 如图可知改性二氧化硅粉末的粒径在 $0.3\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 之间分布, 样品累计粒度分布百分数达 50% 所对应的粒径为 $12.594\text{ }\mu\text{m}$, 在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 附近分布较多。

2.4 热分析

2.4.1 DSC 分析 图 8 为双酚硅氧烷型苯并噁嗪的 DSC 谱图。从图中可以看出, 在 $175\sim 300^\circ\text{C}$ 区域有一明显的放热峰, 是双酚硅氧烷型苯并噁嗪单体中噁嗪环开环固化的原因。其具有较低的固化起始温度 181°C [9-10,16,18], 峰值温度是 232°C , 固化终止温度是 290°C 。

2.4.2 TG 分析 图 9 中虚线表示 PB, 失重 5% 时的温度为 302°C , 失重 10% 时的温度为 375°C , 在

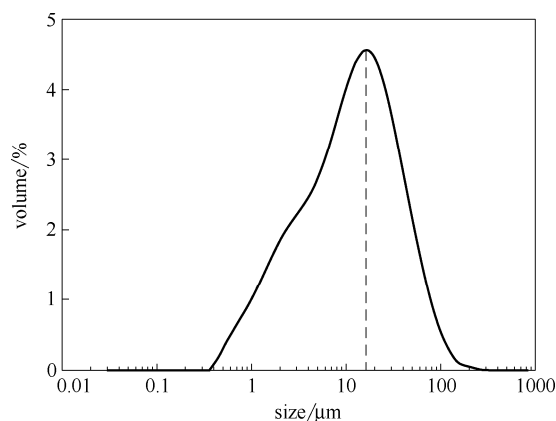


图 7 改性二氧化硅的粒度分布曲线

Fig.7 Size distribution curve of modified silica

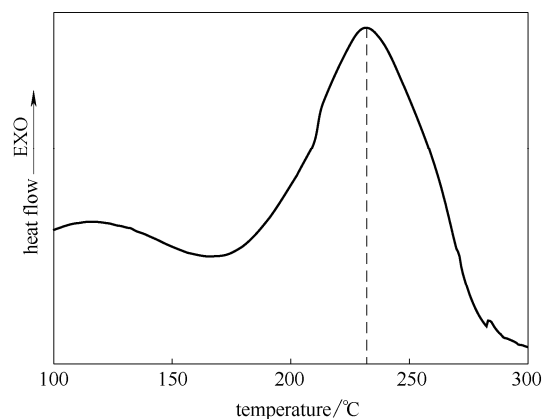


图 8 双酚硅氧烷型苯并噁嗪的 DSC 谱图

Fig.8 DSC spectrum of bisphenol siloxane benzoxazine

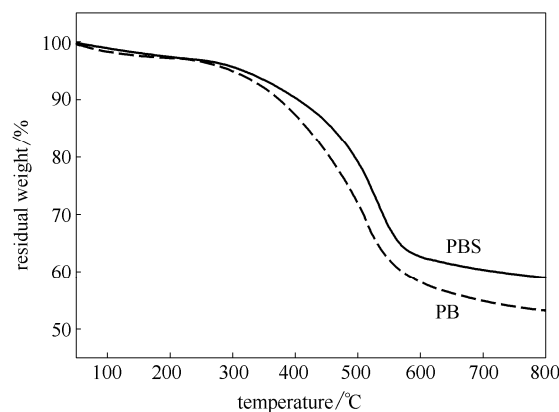


图 9 聚双酚硅氧烷型苯并噁嗪和双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料 TG 谱图

Fig.9 TG spectrum of PBS and PB

800°C 时的残炭率为 53%。图中实线表示 PBS, 失重 5% 时的温度为 316°C , 失重 10% 时的温度为 407°C , 在 800°C 时的残炭率为 59%。PBS 较 PB 在 5% 质量损失温度提高了 14°C , 800°C 残炭率提高了 6%, 其较传统苯并噁嗪树脂的残炭率只有 40% 左右有较大的提高, 并且较无机二氧化硅/苯并噁嗪复合

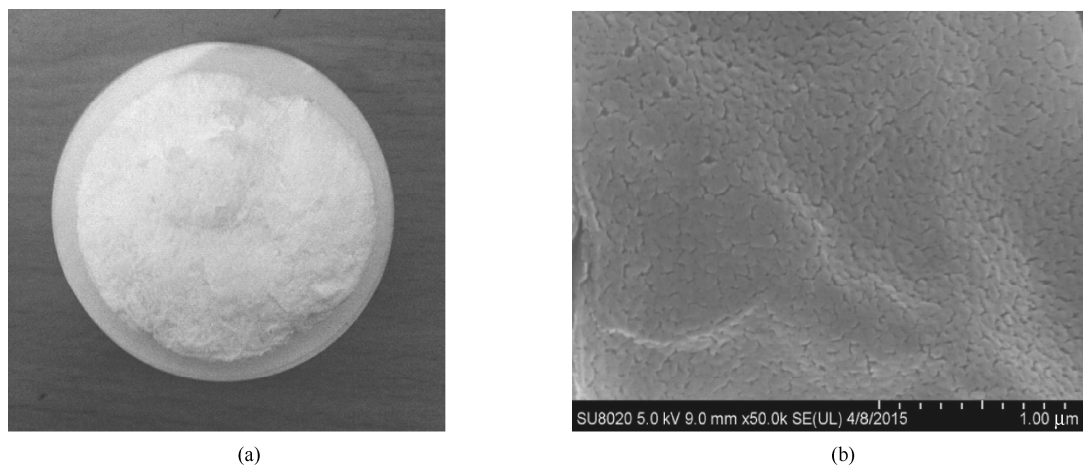


图 10 改性二氧化硅实物照片及表面形貌 SEM 照片

Fig.10 Photograph of modified silica (a) and SEM images of modified silica (b)

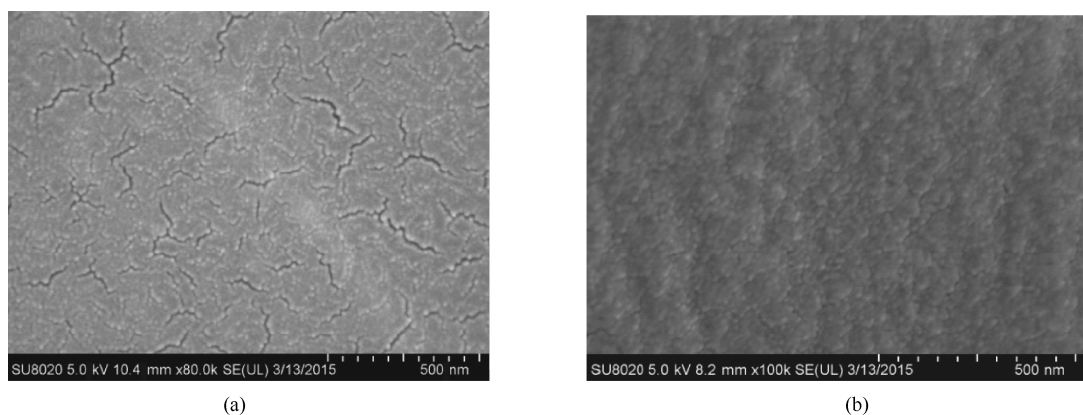


图 11 PB 与 PBS 的断面形貌 SEM 照片

Fig.11 SEM image of PB (a) and SEM image of PBS (b)

体系残炭率高^[19-20]。

2.5 电镜分析

2.5.1 溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅宏观结构及微观结构 图 10(a)是溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅实物照片,样品直径为 5.82 cm,密度 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,比表面积 $2.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, (b)是溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅表面形貌扫描电镜照片,可以看出二氧化硅是一种具有连续网络多孔结构的材料。

2.5.2 PB 与 PBS 的断面形貌扫描电镜照片 BZ 与溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅共混的样品^[21-24]在固化前后都是均匀体系,说明二氧化硅与 BZ 具有较好的相容性,为了进一步研究二氧化硅的分散情况, PB 与 PBS 分别在液氮中脆断后,通过扫描电镜观察如图 11 所示。(a)为聚苯并噁嗪的断面扫描电镜照片,表面光滑,为脆性断裂;(b)为双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料的断面扫描电镜照片,没有相分离现象,表面粗糙,可能是由于

改性二氧化硅上的环氧基与 BZ 发生了化学反应,与 BZ 之间形成了化学键,再加上其网络结构阻碍了苯并噁嗪分子链运动,增加了聚合物的韧性,很难脆断。

3 结 论

(1) 以双酚 A、KH-550、多聚甲醛为原料,甲苯为溶剂合成双酚硅氧烷型苯并噁嗪,分别采用 FT-IR 和 ^1H NMR 对产物的结构进行表征,表明所合成的化合物是目标产物。DSC 表明 BZ 的固化起始温度是 181°C ,峰值温度是 232°C ,固化终止温度是 290°C 。

(2) PBS 在 800°C 的残炭率比 PB 提高了 6%,说明改性二氧化硅的加入,提高了聚合物的耐热性能。

(3) 对双酚硅氧烷型苯并噁嗪/二氧化硅复合材料表面及断面形貌的 SEM 分析,表明溶胶-凝胶法合成的改性二氧化硅与 BZ 有较好的相容性并且

提高了其韧性。

References

- [1] Holly F W, Cope A C. Condensation products of aldehydes and ketones with *o*-aminobenzyl alcohol and *o*-hydroxybenzylamine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, **66**: 1875-1879.
- [2] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics.*, 1994, **32**: 921-927.
- [3] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines—new high performance thermosetting resins: synthesis and properties [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**: 1344-1391.
- [4] Ishida H, Low H Y. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic Resin [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**: 1099-1106.
- [5] Herrera P V, Doyama K, Abe H, Ishida H. Synthesis and characterization of highly fluorinated polymer with the benzoxazine moiety in the main chain [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**: 9704-9714.
- [6] Agag T, Geiger S, Alhassan S M, Qutubuddin S, Ishida H. Low-viscosity polyether-based main-chain benzoxazine polymers: precursors for flexible thermosetting polymers [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**: 7122-7127.
- [7] Wang Zhen, Dai Zhen, Wu Junjie, Zhao Ning, Xu Jian. Vacuum-dried robust bridged silsequioxane aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**: 4494-4497.
- [8] Capadona L A, Meador M B, Alunni A, Fabrizio E F, Vassilaras P, Leventis N. Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels [J]. *Polymer*, 2006, **47**: 5754-5761.
- [9] Liu Jianhua (刘建华), Shi Tiejun (史铁钧). Synthesis, characterization and curing characteristics of double benzoxazine contained double DOPO based on bisphenol A [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2014, **65** (11): 4607-4613.
- [10] Wang Qidong (王启东), Shi Tiejun (史铁钧), Xu Guomei (徐国梅). Synthesis, characterization of PT-ala resin and thermal degradation kinetics of its polymer [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2013, **64** (10): 3851-3857.
- [11] Jia Yanping (贾艳萍), Ma Jiao (马皎), Zhang Lanhe (张兰河), Dong Changqing (董长青), Wang Xiaoqiang (王孝强). Progress in the application of porous silica materials [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2014, **33** (12): 3206-3212.
- [12] Liu Yang (刘洋), Zhang Yi (张毅), Li Dongxu (李东旭). Ambient pressure drying preparation of hydrophobic SiO₂ aerogel [J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2015, **46** (5): 5132-5135.
- [13] Xiong Gang (熊刚), Chen Xiaohong (陈晓红), Wu Wenjun (吴文军), Hu Zijun (胡子军), Sun Chencheng (孙陈诚), Song Huaihe (宋怀河). Research progress on the toughness of silica aerogels [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2010, **29** (5): 1079-1085.
- [14] Shi Fei (史非), Wang Lijiu (王立久), Liu Jingxiao (刘敬肖). Ambient pressure drying preparation and characterization of nano mesoporous SiO₂ aerogels [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2005, **33** (8): 964-974.
- [15] Duan Yannan, Jana S C, Lama B, Espe M P. Reinforcement of silica aerogels using silane-end-capped polyurethanes [J]. *Langmuir*, 2013, **29**: 6156-6165.
- [16] Sun Jianxin (孙建新), Shi Tiejun (史铁钧), Xu Hui (徐慧), Wu Xinglin (吴星林). Synthesis, structure and thermal properties of bisphenol fluorene diamine benzoxazine [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, **32**: 1216-1220.
- [17] Xu Guomei, Shi Tiejun, Liu Jianhua, Wang Qidong. Preparation of a liquid benzoxazine based on cardanol and the thermal stability of its graphene oxide composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **10**: 1-8.
- [18] Wen Tinglei (文听雷), Shi Tiejun (史铁钧), Zhang Ming (张明), et al. Synthesis, characterization and non-isothermal curing kinetics of PT-eda benzoxazine [J]. *Journal of Solid Rocket Technology (固体火箭技术)*, 2013, **36**: 408-412.
- [19] Bai Huichao (白会超). Research on high char yield benzoxazine resin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
- [20] Chen Wenjin (陈文瑾). Research on the synthesis, modification and properties of benzoxazine resins [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.
- [21] Zhang Shijie (张世杰), Zhang Wei (张伟), Guo Yalin (郭亚林). Performance study of nano carbon powder modified benzoxazine resin ablative [J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2008, **23** (6): 13-17.
- [22] Yu Liping (于丽萍), Yan Chun (颜春), Zhang Xiaoqing (张笑晴), Li Hongzhou (李红周), et al. Study on toughening of epoxy terminated methylphenyl silicone oil benzoxazine resin [J]. *Journal of Materials (材料导报)*, 2012, (22): 71-75.
- [23] Yan Chun (颜春), Fan Xinyu (范欣愉), Zhu Chunyan (朱春燕), Jiang Yanhua (江艳华). Study of nano silica toughening of benzoxazine [G/OL]. <http://www.polymer.cn/polymer2009/>
- [24] Zhang Jian (张建), Liu Xiangyang (刘向阳), Gu Yi (顾宜). Research on high performance of molding compound materials [J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2009, **37** (3): 78-81.