

自由基-阳离子混杂光固化硅树脂的合成与性能研究

黄 鸿 王小伟 黄伟滨 刘 珠 向洪平 刘晓暄*

(广东工业大学材料与能源学院,广东省光固化先进材料工程技术研究中心,广州 510006)

摘 要 通过水解-缩聚法制备了一种可自由基-阳离子混杂光固化的 MTQ 硅树脂(HUV-MTQ),利用红外光谱、核磁共振和凝胶渗透色谱对 HUV-MTQ 进行了结构表征;采用实时红外对 HUV-MTQ 光聚合过程中双键和环氧基的转化率进行研究,以此优选出自由基-阳离子混杂光引发剂的最佳配比与用量;并对 HUV-MTQ 光固化制品的力学性能、光学性能以及热性能随 HUV-MTQ 缩聚温度的变化进行了分析。结果表明:阳离子与自由基光引发剂的最佳质量比为 1.5,最佳质量分数为 15.0%,双键和环氧基的最终转化率分别为 80.5%和 87.4%。在 70℃下缩聚制备的 HUV-MTQ 的 UV 固化制品的透光率为 92.2%,耐热性能与耐黄变性能最好。

关键词 HUV-MTQ 硅树脂,紫外光固化,自由基-阳离子混杂光固化,转化率

Synthesis and property of free radical-cationic hybrid UV-curable MTQ silicone resin

Huang Hong Wang Xiaowei Huang Weibin Liu Zhu Xiang Hongping Liu Xiaoxuan

(School of Materials and Energy Engineering,Guangdong University of Technology,Guangdong Province Engineering and Research Center of UV-curing Advanced Materials,Guangzhou 510006)

Abstract A free radical-cationic hybrid UV-curable MTQ silicone resin (HUV-MTQ) was prepared by the hydrolysis-condensation of different siloxanes. Its molecular structure was characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and GPC. The conversion of carbon-carbon double bond and epoxy group in UV polymerization of HUV-MTQ were monitored by Real-time IR, and thus the optimum weight ratio of cationic initiator to free radical initiator and its dosage were obtained. In addition, the mechanical property, optical property and thermal property of HUV-MTQ were also tested. The results showed that the optimum weight ratio of cationic initiator to free radical initiator was 1.50 and its dosage was 15.0wt%, and the conversion of double bond and epoxy group reach 80.5% and 87.4% respectively. HUV-MTQ condensed at 70℃ revealed the highest gel content (89.8%), tensile strength (4.23MPa), impact strength (5.48kJ/m²) and transmittance (92.2%), and best thermostability and yellowing resistance.

Key words HUV-MTQ silicon resin, UV curing, free radical-cationic hybrid curing, conversion

硅树脂是一种兼具有机材料和无机材料两种特性的以 Si—O—Si 为主链的聚硅氧烷,具有耐热、耐候、电绝缘型和憎水等优异性能^[1-4],已被广泛应用于胶黏剂、涂料、电子封装和建筑防水材料等领域^[5-8]。硅树脂常由三官能链节(T)或四官能链节(Q)配以单官能链节(M)或二官能链节(D)构成,如 MQ 硅树脂和 MTQ 硅树脂等^[9]。硅树脂主要依靠缩合反应、硅氢加成反应和有机过氧化物的热自由基反应进行交联成型,然而这些固化方式存在耗时、耗能问题^[10]。

紫外光(UV)固化是一种具有高效、适应性广、

节能和环境友好等优点的快速成型方法^[11]。若能在聚硅氧烷分子链上引入光敏基团,使之成为可光敏型聚硅氧烷,可光固化快速成型、效率高,不仅可克服现有固化方式的缺点,还能节约能源、减轻环境污染。UV 固化主要有自由基光固化、阳离子光固化和自由基-阳离子混杂光固化 3 种方式。自由基-阳离子混杂光固化体系则具有自由基和阳离子的引发协同效应、体积互补效应和性能互补效应,具有更广阔的发展前景^[12]。

本研究以六甲基二硅氧烷(MM)为 M 链节来源, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -

基金项目:国家自然科学基金(51641302);广东省前沿与关键技术领域重大专项(2015B010122005)

作者简介:黄鸿(1993-),男,硕士研究生,主要从事光固化树脂的研究。

联系人:刘晓暄,教授,博士研究生导师,主要从事高分子光化学及光固化技术应用。

甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)和苯基三甲氧基硅烷(PTMS)为 T 链节来源,正硅酸乙酯(TEOS)为 Q 链节来源,通过水解-缩聚反应^[13]制备可自由基-阳离子混杂光固化的 MTQ 型硅树脂(HUV-MTQ)。重点探讨了混杂光引发剂的配比和用量对 HUV-MTQ 双键和环氧基光固化转化率的影响,优选出混杂光引发剂的最佳配比与用量;并对 HUV-MTQ 光固化制品力学性能、光学性能和热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

六甲基二硅氧烷(MM)、正硅酸乙酯(TEOS)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、苯基三甲氧基硅烷(PTMS),均为工业级、南京辰工有机硅材料公司;阳离子光引发剂 831、自由基光引发剂 1173,均为工业级、上海宝润化工有限公司;其余药品均为分析纯、天津大茂试剂厂。

1.2 MTQ 硅树脂预聚物的制备与光固化

向 500mL 三口烧瓶中加入 9.44g KH560、9.92g KH570、3.96g PTMS、20.8g TEOS、79.2g 去离子水、乙醇和盐酸(盐酸和乙醇的质量分别为硅氧烷单体总质量的 2%和 20%),在 50℃反应 1h;然后在 30min 内滴加 32.4g MM,并在 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃或 75℃下反应 6h;静置分层去掉水相,并将油相水洗至中性,减压蒸馏得到 HUV-MTQ 产物(HUV-MTQ-50、HUV-MTQ-55、HUV-MTQ-60、HUV-MTQ-65、HUV-MTQ-70 和 HUV-MTQ-75)。

利用高速搅拌器将 HUV-MTQ、阳离子光引发剂 831 和自由基光引发剂 1173 混合均匀,除气泡后浇注于模具中,在紫外光固化机中进行 UV 固化成型。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Magna 360 型, Nicolet 公司)对 HUV-MTQ 分子结构和化学键进行测试;采用核磁共振波谱仪(¹H-NMR, Avance III 型, Bruker 公司)对 HUV-MTQ 分子中 H 原子种类和个数比进行测试;采用凝胶渗透色谱仪(GPC, VE112 型, Viscotek 公司)对 HUV-MTQ 分子量及其分布进行测试;按照 GB/1677—2008 要求测定 HUV-MTQ 的环氧值;按照 GB/T 1676—2008 要求测定 HUV-MTQ 的双键含量;采用微机

控制电子万能试验机(CMT4204 型, MTS 系统公司),按照 ASTM-D638 对 HUV-MTQ 光固化制品的拉伸强度进行测试;采用悬臂梁冲击试验机(XJU 型,北京普析通用仪器有限责任公司),按照 GB/T 1843—2008 对 HUV-MTQ 光固化制品的冲击强度进行测试;采用紫外光谱仪(TU-1810 型,北京普析通用仪器有限责任公司)在室温下对 HUV-MTQ 透光度进行测试;采用 85℃热老化箱对 HUV-MTQ 光固化制品进行热老化试验,并采用精密色差仪(SC-10 型, SUCOLOR 公司)检测未经老化和老化后的黄变指数(ΔE^*);采用热重分析仪(SFC5300 型,梅特勒托利多公司)对 HUV-MTQ 的热稳定性进行测试。

光固化基团转化率测试:利用实时红外检测 HUV-MTQ 的双键(1640cm^{-1})和环氧基(930cm^{-1})随光聚合时间的变化,按式(1)和式(2)分别计算双键的转化率 $C_1(\%)$ 和环氧基的转化率 $C_2(\%)$ ^[14]。

$$C_1 = 1 - \frac{(A_{1640}/A_{2940})_t}{(A_{1640}/A_{2940})_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$C_2 = 1 - \frac{(A_{930}/A_{2940})_t}{(A_{930}/A_{2940})_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_{1640} 为碳碳双键吸收峰面积; A_{930} 为环氧基吸收峰面积; A_{2940} 为甲基吸收峰面积。

凝胶率测试:准确称取质量为 $m_1(\text{g})$ 的 HUV-MTQ 光固化制品,并将其浸泡于甲苯中 48h,在 80℃下真空干燥至恒重,称量其质量记为 $m_2(\text{g})$,凝胶率(%)按式(3)进行计算。

$$\text{凝胶率} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 HUV-MTQ 分子结构表征与分析

HUV-MTQ 硅树脂的 FT-IR 谱图和 ¹H-NMR 谱图见图 1。由图 1(a)可知, 3465cm^{-1} 为 Si—OH 伸缩振动吸收峰; 3045cm^{-1} 为不饱和双键 C—H 的振动吸收峰; 1636cm^{-1} 为双键的伸缩振动吸收峰; 1069cm^{-1} 为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰; 955cm^{-1} 为环氧基的特征吸收峰; 726cm^{-1} 为单取代苯环的指纹区。 3465cm^{-1} 处 Si—OH 峰和 1069cm^{-1} 处 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰的出现,说明硅氧烷单体已发生水解-缩聚反应形成 HUV-MTQ。

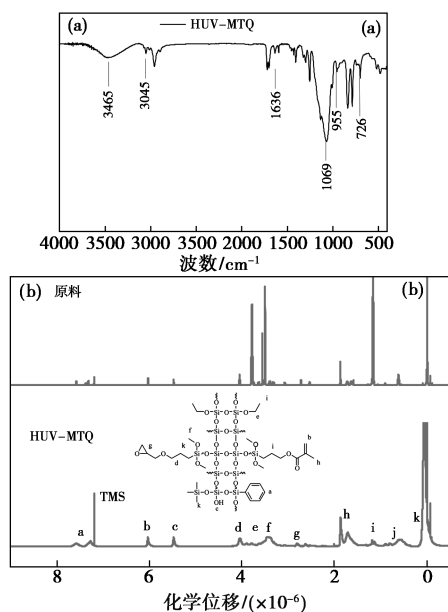


图1 HUV-MTQ 硅树脂的 FT-IR 谱图(a)和¹H-NMR 谱图(b)

在图 1(b)中,a(7.78~7.29)为苯基上氢原子的吸收峰,b(6.12~6.01)为双键上氢原子的吸收峰,c(5.45~5.60)为 Si—OH 的吸收峰,d(4.15~3.98)为—CH₂—O—CH₂—上氢原子的吸收峰,e(3.91~3.89)为 Si—OCH₂CH₃ 上亚甲基氢原子的吸收峰,f(3.75~3.27)为 Si—OCH₃ 上氢原子的吸收峰,g(2.81~2.62)为环氧基中氢原子的吸收峰,h(1.96~1.81)为—C=C—CH₃ 的吸收峰,i(1.19~1.30)为 Si—OCH₂CH₃ 上甲基氢原子的吸收峰,k(0.75~0.56)为—C—CH₂—C—上氢原子的吸收峰,j(0~0.26)为 Si—CH₃ 上氢原子的吸收峰。e、f、i 和 j 处氢原子的吸收峰明显减弱,c 处 Si—OH 吸收峰、b 处双键吸收峰和 g 处环氧基吸收峰的存在,说明硅氧烷单体上的甲氧基和乙氧基进行了水解-缩聚反应生成了预期的 HUV-MTQ。

根据 HUV-MTQ 的投料量,可计算出环氧基和双键的理论含量均为 0.0663mol/100g。利用碘值法和盐酸-丙酮法滴定测得 HUV-MTQ-50、HUV-MTQ-55、HUV-MTQ-60、HUV-MTQ-65 和 HUV-MTQ-70 的环氧值分别为 0.0602mol/100g、0.0610mol/100g、0.0579mol/100g、0.0564mol/100g 和 0.0538mol/100g,双键含量分别为 0.0630mol/100g、0.0628mol/100g、0.0625mol/100g、0.0614mol/100g 和 0.0601mol/100g。HUV-MTQ-75 则在缩聚过程中发生凝胶,未测定。理论上,随缩聚温度的升高,单体缩聚程度增大,实际测得的数值应越接近理论值。由于环氧基和双键在酸性条件下会发生开环

聚合反应^[15]和亲电加成反应^[16],随反应温度升高,开环聚合反应和亲电加成反应也加快,使得环氧值和双键含量都下降。

HUV-MTQ 的分子量及其分布随反应温度的变化情况见表 1。由表可知,随缩聚反应温度升高,HUV-MTQ 的分子量增大,分子量分布也变宽。水解-缩聚反应属于可逆反应,反应温度升高能够促进反应往正方向进行,从而促进 Si—OH 的生成与 Si—OH 缩聚反应发生,使 HUV-MTQ 的分子量增大。

表 1 HUV-MTQ 预聚物的 GPC 数据

HUV-MTQ	MTQ-50	MTQ-55	MTQ-60	MTQ-65	MTQ-70
数均分子量(M_n)	4254	4933	5683	7249	8671
重均分子量(M_w)	6423	7548	8979	11595	14220
分子量分布(PDI)	1.51	1.53	1.58	1.60	1.64

2.2 HUV-MTQ 的光聚合过程

选用具有高引发效率的自由基光引发剂 1173 (R)和阳离子光引发剂 831(C)作为混杂光引发剂,研究光固化过程中混杂光引发剂的配比及用量对 HUV-MTQ 的光敏基团转化率的影响。

首先,以 HUV-MTQ-70 为研究对象,将其与混杂光引发剂(7.5%)混匀,其中自由基光引发剂和阳离子光引发剂的配比(R/C)分别设置为 0.66、0.80、1.00、1.25、1.50 和 2.33,在辐射强度为 40mW/cm² 下进行实时红外研究,考察引发剂对比对双键和环氧基最终转化率的影响,结果见表 2。

表 2 不同引发剂配比下双键和环氧基的最终转化率

R/C	0.66	0.80	1.00	1.25	1.50	2.33
双键最终转化率/%	44.6	54.3	55.8	58.8	68.2	66.2
环氧基最终转化率/%	68.5	62.1	52.8	53.7	64.9	48.3

由表可知,随着 R/C 比值的不断增大,双键的转化率先增大后减小,这是偶合几率增大降低了引发效率^[17]。而环氧基的转化率呈现出先减小后增大的趋势:一方面是随 R/C 比值的增大,阳离子引发剂 842 用量随之减少,离子化产生的质子酸减少,致使环氧基的引发效率降低;另一方面 1173 光解产生的苯甲酰基自由基偶合终止形成的产物在吸收光能后会发​​生夺氢反应,生成碱性物质,从而使得光固化体系的碱性升高,促进环氧的开环作用^[18]。经对比,混杂光引发剂的配比选择为 1.50。

在混杂光引发剂配比确定为 1.50 的基础上,进一步研究混杂光引发剂用量对 HUV-MTQ 光聚合

过程的影响,结果见表 3。由表可知,随着混杂引发剂用量的增大,双键和环氧基的转化率都增大。因为随混杂光引发剂用量增大,光解产生的自由基和质子酸数量增加,同时提高了双键和环氧基的引发效率。随后转化率增幅减小是因为随着引发剂用量的增加,表层的引发剂自身和光解产物会吸收大量光能,以及容易出现笼蔽效应^[19]。综合考虑转化率和节约成本,混杂光引发剂的用量选择 15.0% 较为合适。

表 3 不同引发剂用量下双键和环氧基的最终转化率

引发剂用量/%	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
双键最终转化率/%	41.3	64.2	68.2	83.7	84.1	80.5	82.2
环氧基最终转化率/%	35.0	63.7	64.9	75.2	83.2	87.4	90.2

将不同温度下所制备的 HUV-MTQ 分别与混杂光引发剂(配比为 1.50、用量为 15.0%)混合均匀,然后在辐射强度为 40mW/cm² 下进行实时红外表征,结果见表 4。由表可知,随着 HUV-MTQ 缩聚温度的升高,光聚合过程中双键和环氧基的转化率都随之增大。HUV-MTQ 中 Si—OH 的存在,导致 1173 产生的初级自由基出现链终止,抑制 842 解离过程^[20],造成双键和环氧基转化率降低,而缩聚温度升高能够减少 Si—OH 的残留。因此,最佳反应温度为 70℃。

表 4 不同反应温度下双键和环氧基的最终转化率

反应温度/℃	50	55	60	65	70
双键最终转化率/%	42.9	51.2	63.4	75.7	80.5
环氧基最终转化率/%	45.8	54.5	64.1	75.1	87.4

综上,最佳反应条件为阳离子与自由基光引发剂质量比为 1.5,质量分数为 15.0%,双键和环氧基的最终转化率分别为 80.5% 和 87.4%。

2.3 反应温度对 HUV-MTQ 光固化制品性能的影响

HUV-MTQ 的凝胶含量和力学性能见表 5。由表可知,HUV-MTQ 缩聚温度的升高,使 HUV-MTQ 中光敏基团的光聚合转化率提高,交联密度增大,从而使得凝胶含量和硬度增大;交联密度的增

表 5 HUV-MTQ 的凝胶含量和力学性能

HUV-MTQ	MTQ-50	MTQ-55	MTQ-60	MTQ-65	MTQ-70
凝胶含量/%	65.7	70.9	78.3	86.5	89.8
硬度/邵氏 A	65	75	80	84	85
拉伸强度/MPa	3.02	3.20	3.86	3.73	4.23
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	3.96	4.27	4.42	4.83	5.48

加则可在一定程度上改善 HUV-MTQ 的拉伸强度和冲击强度^[21]。

进一步考察 HUV-MTQ 所制 UV 制品的透光度,结果见图 2。由图可见,升高反应温度使缩聚程度提高,树脂体系中的小分子物质减少,降低了其引起的光散射现象^[22],提高了 HUV-MTQ 固化制品的透光度。HUV-MTQ-70 制品的透光率最高,为 92.2%。

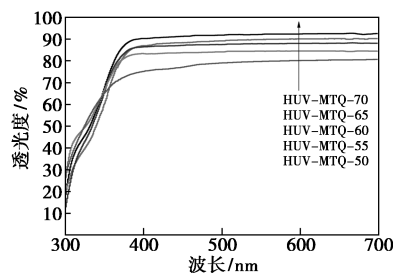


图 2 反应温度对 HUV-MTQ 所制 UV 制品透光度的影响

反应温度对 HUV-MTQ 所制 UV 制品的热稳定性和耐黄变性的影响见图 3。

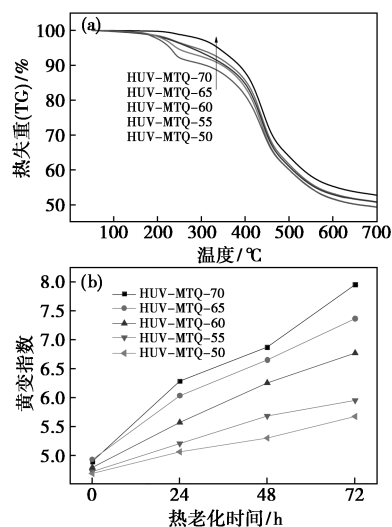


图 3 反应温度对 HUV-MTQ 所制 UV 制品的热稳定性(a)和耐黄变性(b)的影响

由图可知,随着 HUV-MTQ 缩合温度的升高,增加了 UV 制品的耐热性能,HUV-MTQ-70 的耐热性最好。但随着 HUV-MTQ 缩聚温度的升高,UV 制品的黄变指数减小,意味着其抗黄变性能逐渐得到改善。这是因为 HUV-MTQ 分子结构中存在不饱和双键,在热老化降解作用下产生黄变基团^[23],而高温下缩聚制备的 HUV-MTQ 光固化后双键反应程度高、残留率低,在相同热老化的条件下呈现出较好的抗黄变性能。其中,HUV-MTQ-70 的抗黄变性能最好。

3 结论

经一步水解-缩聚法制备了同时含有可自由基光固化的丙烯酸酯双键和阳离子光固化的环氧基的HUV-MTQ硅树脂,其能够在自由基引发剂1173和阳离子引发剂831组成的混杂光引发剂作用下快速进行自由基-阳离子混杂光固化成型。通过实时红外监控光固化过程,确定了阳离子光引发剂与自由基光引发剂的最佳质量配比为1.50,混杂光引发剂的用量为15.0%。随着HUV-MTQ缩聚温度的升高,HUV-MTQ的分子量增大、分子量分布变宽。随着HUV-MTQ缩聚温度的升高,HUV-MTQ光固化制品的力学性能、光学性能和热性能都逐渐得到改善。其中,在70℃下缩聚制备的HUV-MTQ,其UV固化制品的力学性能、光学性能和热性能最佳,可用于LED电子封装材料、耐热涂层等。

参考文献

- [1] Chen G, Guan X, Xu R, et al. Synthesis and characterization of UV-curable castor oil-based polyfunctional polyurethane acrylate via photo-click chemistry and isocyanate polyurethane reaction[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 11-16.
- [2] Lin J, Zhang H, Tang M, et al. Improved thermal property of a multilayered graphite nanoplatelets filled silicone resin composite[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(2): 920-929.
- [3] Wu S, Sun A, Zhai F, et al. Annealing effects on magnetic properties of silicone-coated iron-based soft magnetic composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(5): 818-822.
- [4] Hu J, Xu K, Wu Y, et al. The freezing process of continuously sprayed water droplets on the superhydrophobic silicone acrylate resin coating surface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 534-544.
- [5] Sitte S, Brasseur M, Carbary L, et al. Preliminary evaluation of the mechanical properties and durability of transparent structural silicone adhesive(TSSA) for point fixing in glazing[J]. *Journal of ASTM International*, 2012, 8(10): 1-27.
- [6] Chen D, Chen F, Hu X, et al. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 117: 307-314.
- [7] Bamoharram F F, Heravi M M, Saneinezhad S, et al. Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(2): 384-387.
- [8] Gao N, Liu W Q, Yan Z L, et al. Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy-silicone resins for opto-electronic devices packaging[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(3): 567-575.
- [9] Xu X, Wu C, Zhang B, et al. Preparation, structure characterization, and thermal performance of phenyl-modified MQ silicone resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(6): 4189-4200.
- [10] Zhan X, Liu H, Zhang J, et al. Comparative study of silicone resin cured with a linear and a branched cross-linking agent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(11): 4254-4262.
- [11] Xu H, Qiu F, Wang Y, et al. UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73(1): 47-53.
- [12] Durmaz Y Y, Moszner N, Yagci Y. Visible light initiated free radical promoted cationic polymerization using acylgermane based photoinitiator in the presence of onium salts[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(18): 6714-6718.
- [13] Kim J S, Yang S C, Bae B S. Thermally stable transparent sol-gel based siloxane hybrid material with high refractive index for light emitting diode (LED) encapsulation[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3549-3555.
- [14] Kahraman M V, Kayaman-Apohana N, Arsub N, et al. Flame retardance of epoxy acrylate resin modified with phosphorus containing compounds[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 3(51): 213-219.
- [15] Franzoni E, Graziani G, Sassoni E. TEOS-based treatments for stone consolidation: acceleration of hydrolysis-condensation reactions by poulticing[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 74(2): 398-405.
- [16] Asandei A D, Simpson C P, Yu H S, et al. Cp2TiCl-mediated controlled radical polymerization of isoprene initiated by epoxide radical ring opening[M]. Washington: ASC Symposium Series, 2009, 149-163.
- [17] Matyjaszewski K, Miller P J, Shukla N, et al. Polymers at interfaces: using atom transfer radical polymerization in the controlled growth of homopolymers and block copolymers from silicon surfaces in the absence of untethered sacrificial initiator[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8716-8724.
- [18] Isnard F, Lamberti M, Pellecchia C, et al. Ring-opening copolymerization of epoxides with cyclic anhydrides promoted by bimetallic and monometallic phenoxy-imine aluminum complexes[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(15): 2972-2979.
- [19] Ribelli T G, Rahaman S M, Matyjaszewski K, et al. Catalyzed radical termination in the presence of tellanyl radicals[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(56): 13879-13882.
- [20] 孙芳柳. 环氧有机硅阳离子光聚合引发体系的增感研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2002, 20(4): 255-259.
- [21] Ligot S, Bousser E, Cossement D, et al. Correlation between mechanical properties and cross-linking degree of ethyl lactate plasma polymer films[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(6): 508-518.
- [22] 王瑞. 高折MQ硅树脂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [23] 王靖, 梁红军, 许图远, 等. 聚氨酯材料耐黄变的研究进展[J]. *广州化工*, 2016, 44(1): 31-34.

收稿日期: 2018-01-18

修稿日期: 2018-03-01