

笼形低聚硅倍半氧烷纳米材料及其应用

杜建科 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

文 摘 分析了笼形低聚硅倍半氧烷 (POSS)单体的结构特点,评述了它的典型合成方法,介绍了最新合成路线,归纳了 POSS纳米材料的基本特征,举例说明了这种无机-有机杂化材料在航空航天领域的潜在用途。指出这种新材料今后的主要发展方向是降低生产成本、研制新的功能化 POSS单体、开发性能优良的 POSS纳米杂化材料,探讨结构与性能之间关系以能动地设计制造 POSS纳米结构材料。

关键词 笼形低聚硅倍半氧烷,纳米材料,合成,应用

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanostructured Materials and Their Applications

Du Jianke Yang Rongjie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The structures of POSS monomers are introduced. Syntheses of POSS are reviewed. The potential applications of POSS inorganic-organic nanohybrid materials are concluded in aeronautics and astronautics. As far as it goes, its future development will focus on lowering the cost of production, preparing new special POSS monomers, developing new hybrid materials containing POSS, and probing into the relation between structure and performance.

Key words Polyhedral oligomeric silsesquioxane, Nanostructured materials, Synthesis, Application

1 引言

高分子材料与金属和陶瓷类材料相比,具有加工性好、成本低、密度小等突出优点,但由于其自身固有的低模量、低稳定性,单一高分子材料的应用受到了一定程度的限制。无机材料具有强度高、性能稳定及使用寿命长的优点,但同时存在脆性大、加工成型困难、成本高的缺点,因此必须将有机材料与无机材料有机地结合在一起,同时发挥二者的优势,以达到性能互补、提高材料综合性能的目的。

杂化材料是由无机和有机单体形成的共聚物,它们通过连接两种不同类型物质的特殊部位形成性能得到显著改善的新材料。利用这一技术可以制备塑性无机材料和强度、韧性俱佳的塑料,使材料的性

能远优于由传统的物理混合法所获得的材料性能。

近年来,美国空军投入巨资发展一种用于改善聚合物性能的纳米粒子-笼形低聚硅倍半氧烷(POSS),它属于纳米尺度的二氧化硅-硅氧烷杂化物,可以与多种有机聚合物结合,形成纳米尺度的无机-有机杂化增强聚合物,显著提高材料的耐热性、物理和力学性能,有望代替传统材料用作航空、航天耐高温元件,被称为新一代高性能聚合物材料,受到世界各国科学家的广泛重视^[1],相关的专利技术和文献资料正在迅速增加。近年来,我国在该领域的研究工作开始起步,我们实验室目前也正在开展相关的研究工作,已获得几种 POSS单体。本文主要分析了 POSS单体的结构,评述它的典型合成方法,

收稿日期:2004-07-29

作者简介:杜建科,1964年出生,博士研究生,主要从事高分子阻燃材料的研究工作

介绍最新合成路线,归纳了 POSS纳米材料的基本特征,说明这类无机-有机杂化材料在航空航天领域的潜在用途。

2 POSS单体的结构

硅倍半氧烷指所有经验关系为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的结构,其中 R 为氢或任何烷基、亚烷基、芳基、亚芳基或它们的衍生物。硅倍半氧烷按其结构分为无规、梯形、笼形和不完整的笼形结构四种。1946年 Scott^[2] 分离出第一个低聚有机硅倍半氧烷 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$,经过半个世纪的发展,在硅倍半氧烷尤其是梯形硅倍半氧烷的结构、制备、性质和应用方面取得了明显进展^[3]。

笼形硅倍半氧烷也叫球形硅倍半氧烷,属于多面体低聚硅倍半氧烷。其中八聚硅倍半氧烷 (T_8) 因其易于合成和独有的结构、空间尺寸和性能等,成为该领域的重要研究对象。如无特别说明,本文列出的 POSS 一般指 T_8 。图 1 给出笼形结构 (T_8) 示意图。

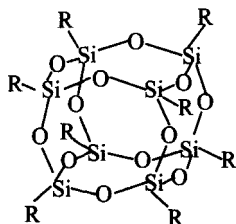


图 1 笼形硅倍半氧烷 (T_8) 的结构

Fig 1 Structure of cage silsesquioxanes (T_8)

POSS 是由硅和氧组成的无机骨架内核 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 和有机取代基 R 外壳组成的无机-有机杂化结构化合物。在笼形骨架中, Si—O—Si 键和 O—Si—O 键的键角分别约为 144 和 111°; 相应的 POSS 粒子的直径约 1~3 nm^[4]。为了绘图方便,通常将 POSS 分子画成正六面体形。由于 POSS 分子结构与沸石、二氧化硅的二级结构类似,因此可作为研究沸石和二氧化硅的模型化合物。

在 POSS 分子中,有机取代基可以是简单的烃基,也可以是极性结构或官能团,包括直链烷基、环烷基、烯基、醇基、酚基、醛基、酯基、腈基、苯乙烯基、膦基、烷氧基、环氧烷基、卤代烃基、异氰酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、降冰片烯基、硅烷基、硅氧烷基、氯硅烷基和硅醇基等,分为惰性和反应性取代基两类。POSS 结构外层有机取代基改变时其性质会发生明显变化,据此可调控 POSS 单体和聚合

物的性质,方便地进行分子设计和裁剪。

3 POSS单体的制备

POSS 单体的合成反应主要分为两类,即硅烷水解法和多聚硅酸盐硅烷化法。近几年,POSS 的制备方法已经取得显著进展^[5]。

3.1 硅烷水解法

XSiY_3 型硅烷水解法是制备 POSS 单体和聚合物最直接的方法,其中 X 为稳定取代基如甲基、苯基或乙烯基; Y 为可水解的活性取代基如 Cl、OH 或 OR。

反应物单体经多步反应形成笼形低聚硅倍半氧烷的单体和聚合物,中间产物可以是线型、环型或多环型硅氧烷,反应方程式为:



三官能团硅烷单体的水解活性高,水解产物一般为三维网状或梯形聚合物;但当其浓度降低时,分子内环化几率增大,可以形成笼形低聚物。多种因素会影响 POSS 的收率,包括初始单体的浓度、溶剂极性、取代基性质、催化剂种类、温度、水量及滴加速度等等^[6-7]。

如图 2 所示,由环己基三氯硅烷的部分水解和缩聚,可得到含两个或三个硅羟基官能团的缺角七聚硅氧烷中间体 [图 2(a)、(b)] 和六环己基硅倍半氧烷 [图 2(c)],由三者的溶解性差别,可方便地进行分离^[8]。由此中间体出发可直接制备多种含单官能团的活性单体,活性基团可以是氢、氯、羟基、腈基、胺基、异氰酸酯基、苯乙烯基、烯基、羧酸基、环氧烷基、降冰片基、双酚基、酰氯基、醇基等,如图 3 所示。

水解法制备 POSS 是一种耗时的多步反应过程,产率较低,产物种类复杂,多数情况下产物不易处理,且纯化和表征困难,但能得到用其他方法不易得到的产物,所以仍有一定的应用价值。

文献 [9] 介绍了合成反应性 POSS 的新技术,对上述方法进行了改进。一种三官能团多面体低聚硅倍半氧烷 $\text{Si}_4\text{R}_7\text{O}_9(\text{OA})_3$ [OA 是 -OH、-OSb $(\text{CH}_3)_4$ 、-OSn $(\text{CH}_3)_3$ 或 -OTl, R 是烷基、烯基、芳香基或烷氧基] 与通式为 M-Z (M 为硅烷基、硅氧烷基、有机金属基团; Z 为反应性基团,如氢、酯基、羧酸基、丙烯酸酯基、烷基丙烯酸酯基、醇基、卤代烃基、-烯基、-环氧烷基和环烷基) 的化合物反应,形成笼形低聚硅倍半氧烷 $\text{Si}_4\text{R}_7\text{O}_{12}\text{M}(Z)$ 。它能通过各种交联和共聚反应与低聚物、聚合物或共聚单体作用形成含硅倍半氧烷为侧基、主体或端基的多面体聚合物。由此方法可得到产率高、易处理的含硅倍半氧烷

链段的聚合物,且所得聚合物纯度高,可通过选择适当的合成路线和反应物控制其性能。聚合物的性质可通过硅倍半氧烷的结构、R基团的选择、反应性基

团 Z的性质、聚合物主链的组成与性质、接枝点或聚合物中嵌段的数目等设计和控制。

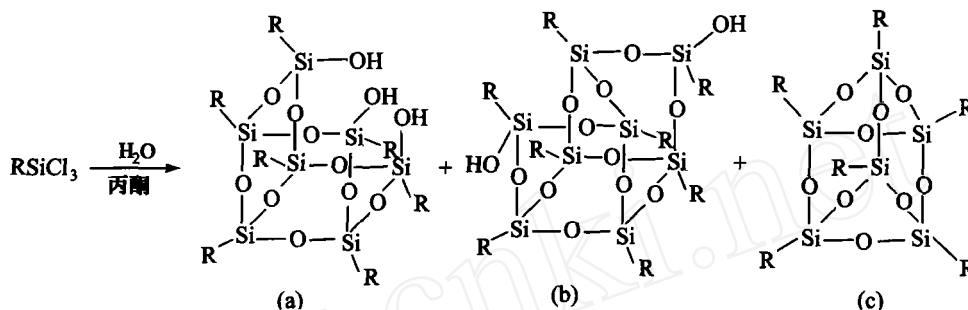


图 2 环己基三氯硅烷的水解过程

Fig 2 Hydrolysis process of cyclohexyltrichlorosilane

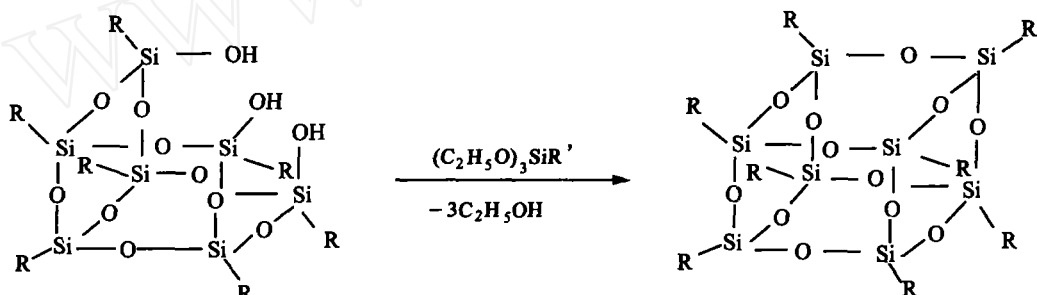


图 3 单官能团 POSS单体的合成

Fig 3 Synthesis of monofunctional POSS reagents

R为环己基;R'为活性基团。

3.2 笼形八聚硅酸盐硅烷化法

笼形八聚硅酸盐硅烷化法的基本原理是首先形成具有笼形骨架的低聚硅酸盐,再对该硅酸盐进行硅烷化。正硅酸酯在四烷基氢氧化铵特别是四甲基氢氧化铵的作用下,水解形成具有规整结构的低聚硅酸盐离子 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$,再用烷基化试剂进行处理可得到 POSS单体。其特点是通过控制反应条件,可得到高选择性、高产率的单一结构的八聚笼形硅酸盐和 POSS单体,且与完全水解法相比,可大大缩短

制备过程所需时间^[10-11]。

Feher等^[12]首次报道球形硅酸盐骨架高选择性地发生部分水解的过程可产生对称性特殊的四硅醇。即将 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_6\text{Si}_8\text{O}_9$ 与四乙基氢氧化铵 Et_4NOH 在四氢氟喃(THF)中反应制得 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_6\text{Si}_8\text{O}_7(\text{OH})_4$,再用 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}/\text{NEt}_3$ 完全硅烷化可得 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_6\text{Si}_8\text{O}_7[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)]_4$,它可作为无机-有机杂化材料的前驱体。反应过程如图4所示。

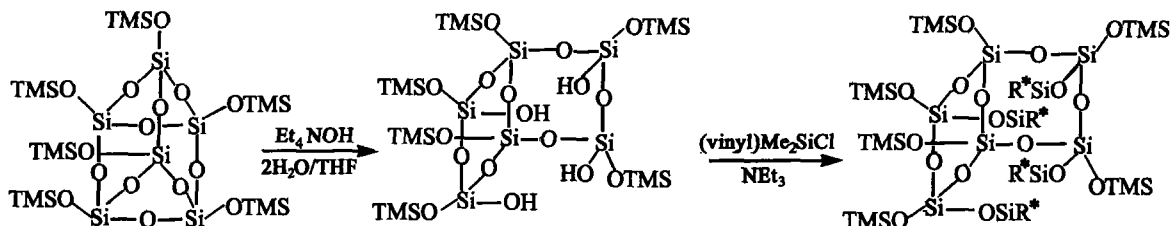


图 4 球形硅酸盐骨架的部分水解

Fig 4 Partial hydrolysis of spherical silicate frameworks

R*为 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 。

而在三亚乙基四胺 (TETA) 的存在下, SiO_2 与乙二醇在 200 左右反应, 可得到相应的四配位硅氧烷化合物或聚合物, 以其为起始物质可合成

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$, 再通过硅烷化可得到六面体硅倍半氧烷。在这一方法中, 水玻璃、多聚硅酸、硅酸等也可以作为反应原料^[13~14], 如图 5 所示。

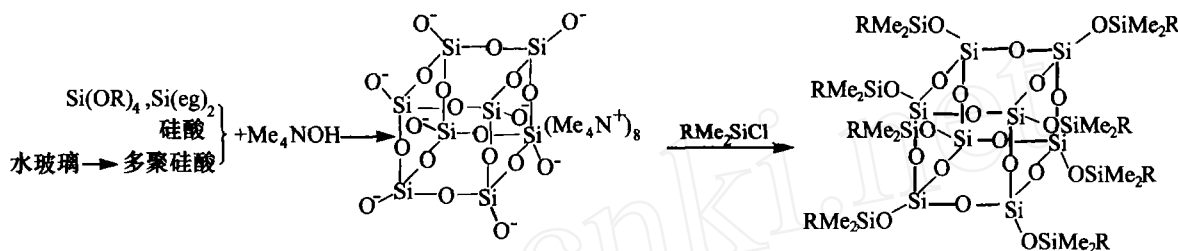


图 5 球形硅酸盐骨架的合成

Fig 5 Synthesis of spherosilicate frameworks

这一合成方法对球形硅酸盐化学具有重要意义, 使得许多球形硅酸盐能够方便高效地从多种廉价原料获得, 同时为制备官能团改性的球形硅倍半氧烷开辟了新途径。目前该方法已用于设计和控制多面体低聚硅倍半氧烷分子中硅-氧骨架结构的开发研究, 相信在不久的将来必定成为 POSS 单体和聚合物工业化生产的主要技术途径。

4 POSS 纳米材料的基本特征

POSS 能够实现在分子水平上增强聚合物的作用, 可望用于各类热塑性和热固性树脂体系。POSS 单体结构中 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 笼形内核能够抑制高分子链的运动, 有利于提高聚合物的力学等性能。 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 笼形内核与分子大小相当, 只要 POSS 单体能够与共聚单体互溶, 它将以真正的分子形式分散到共聚物中, 对体系可产生分子水平的力学性能增强作用, 其作用不同于 SiO_2 、黏土等填料对材料力学性能的影响。

4.1 POSS 分子结构和性质的可设计性

作为典型的杂化材料, POSS 纳米内核的无机相通过共价键与基体聚合物的有机部分相结合, 使杂化材料的性能在相应的无机和有机聚合物之间变化, 使 POSS 聚合物对基体性质的影响表现出多样性。所以, 含 POSS 纳米材料拥有较宽的使用温度范围、良好的韧性、硬度以及加工性。

POSS 单体及其聚合物的结构具有良好的可设计性。POSS 单体中笼的尺寸大小、拓扑结构和组成可精确地用分子量和分子结构表示, 笼的大小可从单分散到多分散变化, 官能团的空间取向可以人为控制。通过采用不同惰性取代基可调节单体的溶解度及其与聚合物、生物体系或其他材料界面的相容

性; 含有一个或多个以共价键结合的反应性官能团的 POSS 单体有利于发生聚合、接枝、表面键合等, 使其按需要通过化学键与基体结合在一起成为最终材料的重要组成部分。

4.2 功能化 POSS 的键合作用

POSS 单体及其聚合物能够与基体聚合物分子之间通过特定的化学键结合在一起, 不出现明显的相界面, 也不会相界面处出现微裂纹, 更重要的是 POSS 分子链的尺寸与微裂纹的大小相当, 对微裂纹有愈合作用, 有望成为抗撕裂薄膜。因为当裂纹对某些硬的或粗糙的、与其尺寸相当的物质敏感时, 它将出现终止倾向^[15]。

如果将 POSS 体系转化为纳米树状聚合物, 提高其表面的官能团程度, 必将有利于在界面间产生强键合作用而增强其修补裂纹的能力。此外, POSS 也可在聚合物和增塑剂之间产生键合作用, 消除增塑剂的迁移现象。

4.3 POSS 适用于多种树脂和加工工艺

POSS 能够以单体或聚合物 (树脂) 形式存在。相应的液态和固态 POSS 单体能溶于大多数有机溶剂, 使 POSS 纳米技术能够方便有效地加以应用, 而不需对聚合物的加工工艺做太大的改动^[16]。

POSS 单体及其聚合物可作为粉末、油状物或蜡状物使用, 可熔、可溶且可纺丝, 可作为表面改性剂和涂料^[17]。既可通过反应性加工接枝到塑料上, 也可与其他有机单体共聚, 还可用作反应原料或模板。因此, 与普通有机原料及聚合物的使用一样, 各种 POSS 原料 (单体、聚合物) 能够满足相容性和多种应用需要, 便于利用。

此外,POSS作为添加剂能替代常用的填料(如 SiO_2)。根据添加程度的变化,相对于 SiO_2 填料,聚合物的本体密度可降低达10%、黏度降低24%。典型的含POSS材料的密度在 1.1 g/cm^3 左右。此外,POSS纳米制品没有任何能观测到的蒸气压,因此没有气味,可用于替代挥发性高分子材料制品。

5 POSS材料在航空航天领域的应用

作为一种新型纳米杂化材料,POSS材料具有良好的力学和热性能、抗氧原子氧化性、耐烧蚀性、阻燃性等多种特殊性能,已经成功地用作生物医用材料和高性能阻燃材料^[18-19],目前科学家们正在探索其在航空航天领域的适用性。

5.1 耐热 防热材料

气动加热会使火箭发动机壳体的复合材料强度下降,成为限制巡航导弹飞行速度的因素之一。将POSS加入传统的发动机壳体用复合材料中,将显著提高复合材料基体的软化点。

烧蚀材料可用来保护火箭发动机喷管免受固体推进剂燃烧气体和固体颗粒的侵蚀。2000年,美国空军研究实验室(AFRL)开始聚合物喷管的应用性研究,目的是减轻助推器质量、改善燃料的有效性,同时提高火箭的空间载重能力。由Esker教授领导的研究小组^[20]已经探索了非常薄的有机-无机杂化分子POSS或其衍生物转化为隔热涂层的适用性,发现分子中的有机部分燃烧完全后形成厚度不到2mm(约10个原子厚)的无机聚合物。这种含POSS的隔热层能够使体系温度由发动机内部的3000降低到外侧的200,有效地起到保护作用;同时,使隔热层质量减轻44%,烧蚀程度减少50%,增加运载能力7.4%。

聚酰亚胺作为少数几种具有高温稳定性(>350)的聚合物之一,由于存在不易加工等许多问题而限制其应用。一般认为改善加工性总会在一定程度上牺牲热性能,但POSS在聚酰亚胺中的应用能提高加工性能而不影响高温应用性^[21]。通过对POSS含量分别为0、5%、10%的样品进行试验,发现含POSS薄片的使用温度超过400,而同一温度下不含POSS的样品则完全失去作用。

5.2 空间材料

在低地球轨道的高通量电磁辐射作用下,普通聚合物材料分子中化学键的离解能相对较低,聚合物的稳定性显著降低,大大缩短了使用寿命。与之前宇航材料工艺 2005年 第3期

相比,常见的无机物有较高的化学键离解能,能够提高吸收紫外辐射的能力,所以POSS聚合物材料具有作为空间材料的优势。POSS/聚氨酯共聚物暴露到高热氧原子流中时,氧原子首先进攻笼形核外围的烷基,生成 CO_2 并从表面脱附。在通量为 $10^{14}\text{ atoms/cm}^2\cdot\text{s}$ 的氧原子流中暴露63h后,近表区域的碳原子浓度从72.5%降低到37.8%,氧原子从18.5%增加到32.6%,硅从8.1%增加到11.1%^[22]。显然,在氧原子的作用下,POSS纳米材料表面将形成 SiO_2 保护层以阻止材料的进一步降解。

在辐射作用下,含有POSS组分的聚合物能形成一个陶瓷外壳,因此其抵抗放射线轰击的能力为其他材料的10倍以上,抗氧原子氧化性为目前使用的空间材料的9~20倍,所以有望成为航天器用复合材料。

5.3 阻燃材料

POSS纳米结构材料具有非常好的耐热性,受热分解后的残余物主要为不燃性 SiO_2 ,且 SiO_2 的质量分数可高达87%。因此,与通常的阻燃高分子材料相比,含有POSS的聚合物能延长点火时间并大大降低燃烧放热程度,阻燃性能非常好。

研究发现^[23],由POSS与4-乙烯基环己烯的部分加成产物在200~250固化后,在空气中可稳定到400,且这种材料透明、柔韧,有望作为航天用耐高温垫圈或窗玻璃。

最近,在POSS的工业化发展中做出重要贡献的美国杂化塑料公司(Hybrid Plastics Co.)推出的一种称为FireQuench1287的阻燃产品^[24],是一种透明的纳米杂化材料,可代替典型的环氧树脂(EVE)树脂;与EVE相比,它具有更好的热稳定性和阻燃性,且光学透明、不产生挥发分。不但可作为不加填料的纳米复合材料直接使用,也可加入传统的填料如玻璃纤维后使用,其产品可用作复合材料和涂料。FireQuench1287和EVE的热稳定性、力学性能和流变性对比见表1。

表1 FireQuench1287、EVE的性能参数

Tab 1 Properties of FireQuench1287 and EVE

材料	T_g	热变形	热分解	成碳率	E		
	/	温度 /	温度 ¹⁾ /	/%	/MPa	/GPa	/%
FireQuench 1287	>400	>400	600	95	93.17	3.45	4.5
EVE	118	118	360	8	89.63	3.52	5.5

注:1)为 N_2 气氛下TGA测量中质量损失为10%时的温度。

6 POSS技术的发展趋势

POSS纳米技术作为一个新的研究领域,今后将主要围绕以下几个方面展开工作:一是改进生产工艺技术以降低成本,增强 POSS材料的市场竞争力;二是研制新的有潜在应用价值的 POSS单体,提高产品性能的可调控性;三是开发各类具有独特性能的 POSS纳米新材料,同时开展 POSS作为添加剂对现有高分子材料进行改性的研究工作;四是对 POSS纳米体系进行系统研究,探讨结构与性能之间的关系,以便能动地设计制造新材料。

参考文献

- 1 Brown A S New possibilities for high-temperature polymers Aerospace America, 1999; 37(1): 30, 33
- 2 Scott D W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes J. Am. Chem. Soc., 1946; 68(1): 356 ~ 358
- 3 Baney R H, Itoh M, Sakakibara A et al Silsesquioxanes Chem Rev., 1995; 95(5): 1 409 ~ 1 430
- 4 Li G, Wang L, Ni H et al Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. J. Inorg Organomet Polym., 2001; 11(3): 123 ~ 154
- 5 Feher F J, Terroba R, Jin R et al Silsesquioxanes and spherosilicates as precursors to hybrid inorganic/organic materials Polym. Mater. Sci., Eng., 2000; 82: 301 ~ 302
- 6 Fryl C L, Collins W T The oligomeric silsesquioxanes $(HSiO_{3/2})_n$. J. Am. Chem. Soc., 1970; 92(19): 5 586 ~ 5 588
- 7 Antonucci J M, Fowler B O, Stansbury J W. Facile syntheses of acrylic organosilsesquioxanes for dental applications Polym. Prepr., 1997; 38(2): 118 ~ 119
- 8 Feher F J, Newman D A, Walzer J F Silsesquioxanes as models for silica surfaces J. Am. Chem. Soc., 1989; 111(5): 1 741 ~ 1 748
- 9 Lichtenhan J D, Gilman J W, Feher F J. Process for preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes and synthesis of polymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane group segments US5484867, 1996 - 01 - 16
- 10 Kinrade S D, Knight C T G, Pole D L et al Silicon-²⁹NMR studies of tetralkylammonium silicate solutions 1. equilibria, ²⁹Si chemical shifts, and ²⁹Si relaxation Inorganic Chem., 1998; 37(17): 4 272 ~ 4 277
- 11 Kinrade S D, Knight C T G, Pole D L et al Silicon-²⁹NMR studies of tetralkylammonium silicate solutions 2. polymerization kinetics Inorganic Chem., 1998; 37(17): 4 278 ~ 4 283
- 12 Feher F J, Terroba R, Jin Renzhi Controlled partial hydrolysis of spherosilicate frameworks: synthesis of endo- $[Me_3SiO)_6Si_6O_7(OH)_4]$ and endo- $[(Me_3SiO)_6Si_6O_7\{OSMe_2(CH=CH_2)\}_4]$ from $[Me_3SiO)_6Si_6O_9]$. Chem. Commun., 1999; (24): 2 513 ~ 2 514
- 13 Zhang Yafeng, Sun Luyi, Liu Anhua et al Polymer nanocomposites derived from cage hexahedral silsesquioxane Chemical World, 2001; 42(2): 98 ~ 102
- 14 Lichtenhan J D, Schwab J. Commercialization, properties, and applications for nanostructured hybrid POSS chemical feedstock technology Polym. Prepr., 2000; 41(1): 527 ~ 528
- 15 Gilman J W, Kashiwagi T T, Lichtchan J D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach SAMPE J., 1997; 33(4): 40 ~ 46
- 16 Ellsworth M W, Gin D L. Recent advances in the design and synthesis of polymer-inorganic nanocomposites Polym. News, 1999; 24(10): 331 ~ 341
- 17 Haddad T S, Stapleton R, Jeon H G et al Nanostructured hybrid organic/inorganic materials Polym. Prepr., 1999; 40(1): 496 ~ 497
- 18 Jia W. Dental composite materials and method of manufacture thereof US2002198282, 2002 - 12 - 26
- 19 Joseph S C, James B A. Polymeric biomaterials containing silsesquioxane monomers US2002128414, 2002 - 09 - 12
- 20 Viers B, Phillip S, Haddad T et al Model polyhedral oligomeric silsesquioxane thin films for coating applications Int SAMPE Symp. Exhib., 2002; 47(II): 1 508 ~ 1 516
- 21 Leu Chyiming, Reddy GM, Wei Hungwa et al Synthesis and dielectric properties of polyimide-chain-end tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites Chem. Mater., 2003; 15(11): 2 261 ~ 2 265
- 22 Phillip S H, Gonzalez R I, Chaffee P et al Remarkable AO resistance of POSS inorganic/organic polymers Int SAMPE Symp. Exhib., 2000; 45(II): 1 921 ~ 1 932
- 23 Liu Q, Schwab J J, Lichtenhan J D et al Optically clear POSS polymeric materials Polym. Mater. Sci. Eng., 2002; 87: 97 ~ 98
- 24 FireQuench 1287. [http://www.hybridplastics.com/FQ1287\[.pdf\]](http://www.hybridplastics.com/FQ1287[.pdf]), 2004 - 7 - 6

(编辑 李洪泉)