

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.024

二维纳米材料改性氰酸酯树脂研究进展

李文华¹,李文晓¹,梁勇²

(1. 同济大学航空航天与力学学院,上海 200092; 2. 上海石墨烯产业技术功能型平台,上海 200444)

摘要:综述了二维纳米材料对氰酸酯树脂(CE)改性的研究成果。介绍了目前应用于CE树脂上的二维纳米材料,包括石墨烯及其衍生物、氮化硼、层状双金属氢氧化物、二硫化钼、蒙脱土等,介绍了二维纳米粒子的结构与性质特点。介绍了CE/二维纳米粒子复合材料制备时粒子的预处理、混入与复合材料固化成型的方法。梳理了这些二维纳米材料在改善CE树脂力学、导电、介电、导热、吸波、耐摩擦、热膨胀和阻燃等性能的作用机理和效果。

关键词: 氰酸酯;二维材料;纳米材料;复合材料;树脂改性

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0133-06

Advances in Cyanate Ester/two-dimensional Nanomaterial Composites

Li Wenhua¹, Li Wenxiao¹, Liang Yong²

(1. School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Industrial Technology Center of Graphene, Shanghai 200444, China)

Abstract: The modification of cyanate ester resin (CE) by two-dimensional nanomaterials was reviewed. The two-dimensional nanomaterials used in cyanate ester resin at present, including graphene and its derivatives, boron nitride, layered bimetallic hydroxide, molybdenum disulfide, montmorillonite and other two-dimensional nanomaterials were introduced. Their structures and properties were also summarized. The methods of particle pretreatment, mixing and curing of CE/2D nanoparticle composites were introduced. The mechanism and effect of these two-dimensional nanomaterials in improving the mechanical, electrical, dielectric, thermal conductivity, wave absorption, friction resistance, thermal expansion and flame retardancy of cyanate ester resin were summarized.

Keywords: cyanate ester resin; two-dimensional material; nanomaterial; composite; resin modification

氰酸酯(CE)树脂是指含有两个以及两个以上氰酸酯官能团(-OCN)的热固性树脂。未固化时,CE树脂单体可溶于大部分常见的有机溶剂中,如丙酮溶液、四氢呋喃以及丁酮溶液等等,并对复合材料增强纤维(如玻璃纤维、凯夫拉纤维和碳纤维等)具有良好的浸润性、涂覆性与粘接性^[1]。在一定的温度和催化环境下,CE树脂单体会发生固化反应,生成三嗪环结构。

CE树脂固化物具有单体交联密度大、结晶度高;固化产物收缩率小,尺寸稳定性好,弯曲强度和拉伸强度高;极低的吸水率(<1.5%);较好的耐热性、阻燃性、耐湿热性;固化产物分子链偶极矩小,介电性能优异极低等的优势,可在较高温度下使用。CE树脂还具有很多优异的性能,例如耐化学腐蚀性、高硬度以及良好的成型工艺性等^[2-3],被广泛应用于高频印刷电路板、高性能透波材料、电子电工和航空航天等

领域^[4-5]。

近年来,随着石墨烯制备技术的突破及应用领域的拓展,以其为代表的高性能和功能性先进二维(2D)纳米材料的研究已成为纳米材料领域的热点之一。二维纳米材料是一种片状结构材料,其横向尺寸大于100 nm,通常可达几微米,而厚度通常小于5 nm,甚至只有单个原子层的厚度。其相邻的片层以范德华力相互作用,而层内以强共价键相结合。二维纳米材料具有较大的比表面积,表面具有较多的活性位点,因此具有远优于块状物质的催化活性及力学性质。采用二维纳米材料对CE树脂进行改性,可以有效改善CE性能的不足,赋予CE材料新的性能^[6-7]。

1 用于CE改性的二维纳米材料

目前,有研究报道的可以用于CE改性的二维纳米材料主要有石墨烯及氧化石墨烯、氮化硼、金属有机骨架化合物、

通信作者: 李文晓,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期: 2022-10-02

引用格式: 李文华,李文晓,梁勇. 二维纳米材料改性氰酸酯树脂研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(1): 133-138.

Li Wenhua, Li Wenxiao, Liang Yong. Advances in cyanate ester/two-dimensional nanomaterial composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 133-138.

迈克烯、层状双金属氢氧化物、二维云母片、二硫化钼和蒙脱土等^[8-12]。

石墨烯及氧化石墨烯作为最近数年来的热点二维材料,具有硬度大、耐磨性好、导电性能好、比表面积大^[13-17]等优点,通过使用表面接枝等方法改性后有较大的潜在价值。同时,石墨烯具备优异的电学、热学、光学和力学等性能;其载流子迁移率约为 $15\ 000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,是硅材料的10倍以上;光吸收率约为2.3%,光吸收率较低;热导率达 $5\ 000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;比表面积达到 $2\ 630\text{ m}^2/\text{g}$;强度和弹性模量分别为 125 GPa 和 $1\ 100\text{ GPa}$ ^[18]。

氮化硼(BN)是由氮原子与硼原子组成的晶体,且拥有多种同质异形体。其中菱方氮化硼(R-BN)、六方氮化硼(H-BN)为二维平面结构。与此同时,立方氮化硼(C-BN)、纤锌矿结构氮化硼(W-BN)则为空间立体结构,与二维平面结构的性质差距较大。二维BN材料拥有导热系数高、热稳定性好、电阻率大、抗氧化能力较强等特点,是改性CE树脂的理想二维材料^[19-21]。

层状双金属氢氧化物(LDHs)是由两种或两种以上金属元素组成的二维层状物质,其主体部分是由带正电荷的结构体与层间的阴离子相互作用而形成,具有层状晶体结构,如图1所示^[22-23]。LDHs中的金属阳离子可与多种其他金属元素配对,使得LDHs的种类较多^[24]。

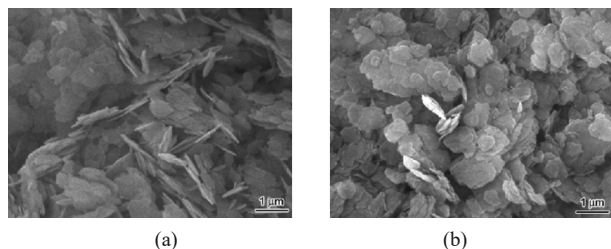


图1 LDH-NO₃与LDH/PASP/Ce³⁺的SEM图^[22]

云母是天然形成的层状硅酸盐类矿物。自然界中云母主要有白云母、金云母等。云母层间的作用力较弱,可通过机械剥离等方法实现剥离。同时,云母在水中难以电离,有较高的绝缘性^[25]。二维云母片还拥有高热稳定性、耐腐蚀等性能,在电子元件制造等方面有良好的应用前景。

二硫化钼(MoS₂)是一种层状堆叠材料,层与层之间的距离约为 0.7 nm ,是一种非常重要的固体润滑剂。自然界中二维MoS₂最常见的晶格类型为1T-MoS₂,2H-MoS₂,3R-MoS₂三种^[26]。

蒙脱土(MMT)是一种层状硅铝酸盐材料。二维蒙脱土材料有较大的比表面积、大纵横比,可以用来改善CE树脂的力学性能^[27-28]。同时,二维蒙脱土材料可以通过离子交换等方法改性,使有机分子更容易进入片层之间,从而有效提升两相间的界面性能。

2 CE/二维纳米粒子复合材料的制备方法

将二维纳米粒子引入CE树脂,然后加温固化,可以制作

出CE/二维纳米粒子复合材料。

制备CE/二维纳米粒子复合材料的基本步骤为:

(1)二维纳米材料的预处理:如果二维粒子表面有较为丰富的活性官能团,直接使用就能达到较好的改性效果^[29]。否则,需要向二维粒子表面引入丰富的活性较强官能团,使之与CE树脂发生反应,以提高混合效果^[30]。预处理方法包括:用偶联剂进行处理^[31];加超支化聚硅氧烷对氧化石墨烯进行接枝处理^[32];使用金刚烷处理;利用席夫碱、Mn²⁺接枝到GO表面,制备锰席夫碱-氧化石墨烯(MSG)杂化功能体^[33]等。当氧化石墨烯经过改性后,与CE树脂的混合效果会改善。

(2)二维纳米粒子的混入:将CE树脂单体升温加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,降低CE树脂的黏度,去除树脂中可能存在的结晶。再用直接机械混合^[29]、机械混合辅以超声^[32]、仅用超声或溶液插层法^[33]等方法进行混合。其中溶液插层法是指高分子链借助于溶剂而插层进入无机物层间,然后挥发除去溶剂,从而获得复合材料的方法。

从混合效果上看,溶液插层法的分散效果最好,但是会有残余的溶剂,对后续步骤带来影响。而机械搅拌辅以超声的效果要好于直接机械混合或仅用超声搅拌。由于CE树脂的黏度即使在加温的条件下也较大,机械搅拌的混合效果通常好于超声搅拌。同时,超声搅拌能够均匀混入粒子的比例也低于机械搅拌。混入粒子过多时,粒子间会产生团聚现象,分散效果变差。

(3)固化成型:可将混合物注入预热过的模具中,抽真空至无气泡后进行固化。固化结束后自然冷却至室温,得到CE复合材料浇铸体。

3 对CE力学性能的改变

CE树脂的三维网状交联结构使其韧性和抗冲击性较差,同时易产生裂纹。二维纳米粒子本身具有优异的力学性能,其二维纳米的结构使得其粒子表面有部分活性基团。这些活性基团与CE发生反应,通过改善CE-粒子基体的界面有效地将二维纳米材料的优异力学性能传递给CE复合材料。CE材料的强度和韧性等力学性能,例如拉伸强度、弯曲模量、冲击性能等可以得到明显改善。其中,引入二维纳米粒子对CE抗冲击性能的提升最为明显。引入的二维纳米粒子与CE基体结合紧密,当裂纹在粒子与基体界面传播时,二维纳米颗粒可以使得裂纹方向发生偏转,加强了裂纹在CE中扩展过程的能量吸收,提高CE的抗冲击性能。

高峰等^[29]使用二维石墨烯微片层改性CE树脂。当石墨烯含量为10%时,CE的拉伸强度降低到 63 MPa ,拉伸弹性模量提高到 3.72 GPa 。与纯CE相比,拉伸强度下降了13.2%,而拉伸模量提高了18.47%;弯曲强度降低到 115.1 MPa ,弯曲弹性模量为 4.2 GPa ,弯曲强度降低了8.5%,弯曲弹性模量提高了26.5%。

张梦萌^[34]利用超支化聚硅氧烷接枝的氧化石墨烯(HPE-GO)改性CE树脂。结果表明,HPE-GO对CE树脂的力学性

能、介电性能和耐湿热性能均产生了显著的影响。当HPE-GO的质量含量为0.6%时,复合材料体系的冲击强度达到 16.1 kJ/m^2 ,相当于纯CE基体的1.69倍;体系的弯曲强度达到 142 MPa ,相当于纯CE树脂基体的1.51倍。

Cai^[35]等通过在石墨烯表面接枝超支化聚硅氧烷,然后与金属有机框架杂化制造出功能化氧化石墨烯(HBP@GO/MnF)来改性CE。研究表明,HBP的活化作用使改性粒子在CE树脂中有良好的分散性。当HBP@GO/MnF的添加量为0.5%时,CE树脂的弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和断裂韧性分别提高了60%,98%,120%,93%。

Reams等^[36]制备出热还原氧化石墨烯(TRGO),并使用超声分散和高剪切混合方法制备混合CE树脂材料。当TRGO的添加量为1%时,CE树脂的断裂韧性提高了30.8%。

顾星^[37]通过将席夫碱与 Mn^{2+} 接枝到氧化石墨烯表面,制备了一种新型的杂化功能体:锰席夫碱-氧化石墨烯(MSG)。然后通过MSG粒子改善CE树脂的力学性能。当MSG质量含量为1%时,CE/MSG材料有最大的冲击强度,约为纯CE树脂的1.7倍。当MSG的质量含量达到0.75%时,CE/MSG改性树脂的弯曲弹性模量达到最大值,其为CE树脂值的1.26倍。当MSG质量含量为1%时,改性树脂的弯曲强度达到峰值,约是CE树脂的1.66倍。

丁娟^[37]使用硅烷偶联剂KH-560改性二维石墨烯的方法制备了功能化石墨烯(FGNs)来改性CE树脂。加入3%功能化石墨烯使得CE/FGNS纳米复合材料的弯曲、冲击强度分别为 104.7 MPa 和 15.3 kJ/m^2 ,和纯CE树脂的力学性能相比,分别提高20%和48%。

祝保林^[31]使用二维纳米菱方氮化硼粒子(RBN)改性CE树脂基体,制得CE/RBN浇铸体复合材料。在RBN的添加量为4%时,CE材料的冲击强度和弯曲强度均达到最大值,相对于未加入RBN的树脂基体分别提高了71.65%与93.6%。

李俊燕^[38]以阴离子交换法组装合成十二烷基磺酸钠改性插层水滑石(LDHs-SDS),然后将LDHs-SDS和环氧树脂与CE树脂共混后固化形成CE复合材料。结果表明,当LDHs-SDS的添加量为1%时,CE材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别比未添加纳米粒子时增加13%,8%,30%。

Miao等^[39]利用金刚烷(AMT)改性的氧化石墨烯来改善CE树脂复合材料的性能。当AMT/GO加入量为1%时,CE的拉伸强度从 30 MPa 提高到 62 MPa ;断裂伸长率从2.4%提高到4.8%。此外,拉伸弹性模量从 1400 MPa 增加到 1600 MPa 。添加GO/AMT后,CE树脂的强度和韧性得到了明显的改善。

4 对CE热性能的影响

CE树脂本身具有优良的耐热性,需要进一步改善其热稳定性、阻燃性、导热性能和热膨胀性能,以满足在电子元器件的基板、外壳等方面的应用需求。

4.1 热稳定性

二维纳米粒子表面和CE树脂表面能形成化学键连接,使其在结构上更加稳定,提高CE树脂的热稳定性。

顾星^[33]通过将席夫碱、 Mn^{2+} 接枝到GO表面,制备出锰席夫碱-氧化石墨烯(MSG)来改性CE树脂的热性能。当MSG的添加量为0.25%时,CE材料的初始热分解温度提高了 $15.3 \text{ }^\circ\text{C}$,最大热分解速率所对应的温度提高了 $9.2 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的残炭率由36.7%提高到了40.8%。

Bershtein等^[40]利用氨基功能化的二维蒙脱石(amino-MMT)纳米粒子改性CE树脂。当amino-MMT的添加量分别为0.01%,0.05%时,CE的初始降解温度分别提高了 $6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ }^\circ\text{C}$;最大热分解温度均由 $442 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到了 $453 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

祝保林^[31]使用RBN改性CE树脂基体,制得CE/RBN浇铸体复合材料。当RBN的添加量为2%时,CE复合材料的热分解温度比未添加RBN时提高了3.3%, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的质量保持率由51.2%提高到了60.4%。

李俊燕^[38]使用LDHs-SDS来对CE/环氧材料共固化体系改性,探讨LDHs-SDS对CE基纳米复合材料热性能的影响。结果表明,当LDHs-SDS的添加量为1%时,5%热失重温度较未添加提高了 $7 \text{ }^\circ\text{C}$,最大热分解温度提高了 $1 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 残炭率由未添加二维插层水滑石的43.6%提高到了45%,有效地提高了CE树脂的高温性能。

Miao等^[39]利用金刚烷改性氧化石墨烯材料(GO/AMT)来改善CE复合材料的性能。GO/AMT材料与CE树脂混合后,固化温度更低,热稳定性更高。当CE树脂体系中GO/AMT的质量含量为1%时,重量损失10%时的相应温度从 $428 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $442 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于GO/AMT良好的热稳定性,以及在CE树脂中GO/AMT的催化作用下CE体系的交联度增加,CE树脂的热稳定性得到提升。

4.2 阻燃性能

二维纳米粒子与CE结合后,由于其不可燃烧的部分增多,减少了有害气体释放,提高了残炭率。不可燃烧部分附着在材料表面,阻绝了部分CE材料与氧气的接触,有效提高了CE树脂的阻燃性能。

冯余晖^[41]使用BN/ CeO_2 材料改善CE树脂的阻燃性能。与纯树脂相比,使用二维纳米材料改性后的复合材料的阻燃性有良好的提高。含量为2%的BN-聚多巴胺(PDA)复合材料的起始点燃时间延长了13 s,最大热释放速率与总热释放量分别降低了30.1%和15.1%。含有4%BN/ CeO_2 的CE材料的起始点燃时间延长了23 s,烟释放速率、最大热释放速率和总热释放量分别降低了58.1%,23.1%,44.4%;初始热分解温度、最大热分解速率所对应的温度分别提高了4.2,1.5, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的残炭率由40.7%提高到了45.6%。

翟乐^[42]使用表面偶联剂改性的六方氮化硼与添加增韧剂的CE进行共混后固化。结果表明,随着改性氮化硼含量的逐步增加,复合材料的残炭率在逐渐增加,而质量损失50%温度(T_{50})也随着改性氮化硼含量的逐步增加而增加。

氮化硼的添加量为8%时 T_{50} 相对于纯CE提高了110℃。这表明二维改性氮化硼纳米粒子的加入使CE材料的耐热分解性能有较大幅度的提高,有效提高了CE树脂的高温性能。

Feng等^[43]制得二氧化硅改性氮化硼材料(BN-CeO₂)并改性CE材料。结果表明,当BN-CeO₂的添加量分别为2%,6%,10%时,CE材料的初始点火时间分别延长了11.8%,17.6%,50%;峰值热释放率分别降低为原来的63.4%,49.3%,41%。结果表明,BN-CeO₂的加入显著改善了CE树脂的阻燃性能。

Zhang等^[44]使用埃洛石/氧化石墨烯(GHNT)与CE树脂共混,研究GHNT对CE的耐热性、阻燃性和抑烟性的影响。结果表明GHNT质量含量为5%时,复合材料的初始降解温度比纯CE树脂提高了约15.1℃,一氧化碳平均产量降低为纯CE树脂的8.7%,二氧化碳平均产量降低为纯CE树脂的16%。

4.3 导热和热膨胀性能

一般的二维纳米粒子本身的导热性能要优于CE树脂,在向CE树脂中引入二维纳米粒子时,可以提高CE树脂的导热性能。同时,二维纳米粒子的热膨胀系数往往要低于CE树脂的热膨胀系数,在制备低热膨胀系数的材料时,根据混合定律,引入后的热膨胀系数要优于未引入粒子的材料。同时,二维纳米粒子表面大量的化学键会与CE树脂进行交联,低热膨胀粒子对CE树脂的膨胀起到约束作用,也会降低CE树脂的热膨胀系数。

高峰等^[29]使用二维石墨烯微片层改性CE树脂。当二维石墨烯微片的添加量为10%时,CE的热导率提高了106%;当石墨烯质量含量为20%时,其热膨胀系数为 $5.02 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,与纯CE相比,添加石墨烯微片后,热膨胀系数降低了17.16%。

Ni等^[45]利用磺化氧化石墨烯和二氧化硅包裹的磺化氧化石墨烯(SiO₂@SGO)来改善CE树脂的性能。SiO₂@SGO加入量为25%时,CE材料的热导率达到未改性CE材料的3.4倍。

Wu等^[46]利用聚多巴胺对h-BN纳米粒子进行表面功能化,制得多巴胺改性二维氮化硼纳米粒子(DBN),然后对CE树脂进行改性,研究其热性能。研究表明当DBN的质量含量为5%,10%,15%时,改性后的CE材料的热膨胀系数降低了11%,20%,23%。

5 对CE电磁性能的影响

CE树脂在固化后形成对称的三嗪环结构是刚性的,意味着偶极子在聚合物基体中不易移动,因此介电性能优良,具有极低的介电常数和介电损耗,且透波率高,是做透波层的绝佳材料。

在CE材料中引入少量的大比表面积的二维纳米材料,可以使CE固化的网络结构更加稳定,大分子链的移动受到更多阻碍,进一步限制偶极子的移动,使得CE材料的介电常数进一步降低^[47]。提高二维纳米粒子的加入量后,CE材料

内部的导电网络增多,介电损耗增加。此外,由于部分二维纳米粒子具有磁性,磁滞、涡流等现象可增加复合材料对电磁波的磁消耗,从而增强了CE材料的吸波性能^[48]。

魏坤等^[49]利用有机蒙脱土(OMTT)制备了CE-环氧/有机蒙脱土(CE-EP/OMTT)复合材料,研究不同含量OMMT条件下复合材料微观结构和介电性能等。结果表明,随着OMMT含量的增加,复合材料的介电常数呈现出先减小后增大的趋势,当OMMT的质量分数为5%时,CE-EP/OMTT复合材料100 Hz下的介电常数为3.23,介电损耗因数为0.002 2。电气强度达到28.2 kV/mm,相比未掺杂OMMT的基体提升了38.9%。

狄莹莹等^[50]采用原位聚合法制备了新型石墨烯-羰基铁CE复合材料,通过矢量网络分析对复合材料微观结构以及电磁屏蔽性能进行研究。实验结果表明,石墨烯材料质量分数为5%,羰基铁质量分数为10%时,复合材料在X波段表现出优异的电磁屏蔽效能,在11.79 GHz处达到47.6 dB的最优屏蔽效能,较CE/石墨烯复合材料的屏蔽效能增加了430%。同时,石墨烯-羰基铁CE复合材料对电磁波的吸收占总屏蔽效能的92%,是一种较为典型的吸收型电磁屏蔽材料。

张小宝^[51]通过用环氧/碳纳米管和环氧树脂添加浸润的二维云母纸作为中间绝缘层,制备了两种新型三层结构CE复合材料。当中间层厚度为60 μm时,复合材料的击穿强度是CE材料的7.1倍,储能密度提升了18.5倍。

Guo等^[52]使用改性的二维石墨烯片层材料制备石墨烯CE复合材料。改性石墨烯的质量添加量为3%时,所制备的复合材料在X波段表现出1.96 S/m的良好导电性和31.09 dB的最佳电磁干扰屏蔽效果,波吸收效率可以达到88.8%。

6 对CE摩擦性能的影响及其他

引入二维纳米粒子,可改善CE树脂的摩擦性能、抗辐照性能、耐湿热性能等等,可促进CE树脂在空间环境、雷达、隐身材料等方面的应用。

在CE树脂中加入二维纳米粒子,当纳米填料出现在摩擦表面时,硬度较高的填料与树脂基体稳定结合,表现出较高耐摩擦性,改善CE树脂的摩擦性能。同时,二维纳米粒子的加入在一定程度上可以促进CE树脂的交联密度,粒子表面的大量官能团可以增加有机/无机界面的相容性,并有效地防止水进入复合材料的网络结构,提高CE树脂的抗吸湿性能。

李朋博等^[53]采用溶液插层法,利用氧化石墨烯制备了CE/BMI/GO复合材料。结果表明,GO含量为0.8%时,复合材料获得最好的韧性与耐磨性。对比基体树脂,复合材料的摩擦系数和磨损率达到最低值,分别降低了22.5%和77.6%,有效改善了树脂的摩擦学性能。

Lin等^[54]通过溶液插层法制备了CE/氧化石墨烯片复合材料。氧化石墨烯微片的加入有效地提高了复合材料的摩擦学性能。当氧化石墨烯的质量含量为1.0%时,CE复合材料的磨损率比纯CE树脂降低了18.1%。同时,通过扫描电

镜分析发现,当石墨烯含量分别为0%,0.5%,1.0%,1.25%时,复合材料的摩擦机制依次发生了从疲劳磨损、犁沟磨损与磨粒磨损、轻微黏着磨损到黏着磨损和磨粒磨损的演变。

孙再强^[55]利用偶联剂接枝的石墨烯制得石墨烯改性的CE树脂材料。在相同辐照剂量下,CE材料的质量损失率大于改性后的石墨烯改性CE材料,当辐照剂量为 $2.0 \times 10^{16} \text{e}$ ($8.0 \times 10^{13} \text{p}$)/ cm^2 时,相较于未改性的CE树脂,石墨烯改性CE材料质量损失减少了约20%。结果表明,二维纳米石墨烯材料的加入有助于增强CE树脂的抗辐照性能。

Miao等^[59]利用金刚烷(AMT)改性的氧化石墨烯来改善CE树脂复合材料的性能。当AMT/GO加入量为1.0%时,CE的吸水率由1.6%降低为0.3%。

Chang等^[56]利用氧化石墨烯来改善CE树脂涂层在Q235钢上的抗腐蚀能力。当腐蚀液为3.5%NaCl溶液时,GO添加量0.75%的腐蚀保护能力较纯CE涂层提高了71倍,原因是GO的额外羟基可以与氰酸盐基团反应,形成交联结构,使CE涂层在腐蚀性介质中更加坚固,有效地改善腐蚀保护行为。

7 结语

系统地梳理了近年来石墨烯及其衍生物、氮化硼、蒙脱土等几类热点的二维纳米材料对CE材料的改性报道,重点考察了二维纳米材料对CE各方面性能的影响。结论如下:

(1) 用二维纳米材料改性CE树脂的技术关键在于通过预处理,保证二维纳米材料的加入量以及加入后与CE树脂的均匀混合和稳定结合。

(2) 加入二维纳米材料后对CE性能的影响包括:

在一定程度上增加二维纳米粒子的引入量可以有效改善CE材料的力学性能,如拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度等;可以促进CE树脂的交联密度,可以有效地防止水进入复合材料的网络结构,提高CE树脂的耐湿热性能。

引入的二维纳米粒子可以改善CE的导热性能,并在CE/粒子的界面处形成化学键连接,提高CE树脂的阻燃性能和耐烧蚀性能,降低CE树脂的热膨胀系数。

引入二维纳米材料后,CE固化的网络结构更加稳定,使得CE材料的介电常数进一步降低。CE材料内部的导电网络增多,增加了CE材料的介电损耗,从而增强了CE材料的吸波性能。

引入二维纳米粒子,当纳米填料出现在摩擦表面时,硬度较高的纳米粒子与树脂基体稳定结合,表现出较高耐磨擦性,改善CE树脂的摩擦性能。

参考文献

- [1] Liu Z. Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2021, 150. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106596.
- [2] Haber R T, et al. Polymers, 2022, 14(6). DOI: 10.3390/POLYM14061219.
- [3] Liu R Y, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 433. DOI: 10.1016/j.ccej.2021.133827.
- [4] 焦永斌,等.热固性树脂,2021,36(5):43-47.
Jiao Yongbin, et al. Thermosetting Resin, 2021, 36(5):43-47.
- [5] Tang L, et al. Composites Part A, 2021, 150. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106622.
- [6] Yang N, et al. Materials, 2021, 14(15). DOI:10.3390/ma14154244.
- [7] Liu H L, et al. Chemical Engineering Journal, 2021, 404. DOI: 10.1016/j.ccej.2020.126375.
- [8] Luo B C, et al. Carbon, 2022, 196:146-153.
- [9] Liu H W, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 3 189-3 198.
- [10] Li K, et al. Nature Communications, 2022, 13(1):1-8.
- [11] Salimiyan R. Journal of Molecular Structure, 2022, 1 262. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132958.
- [12] Zhang L Y, et al. Applied Clay Science, 2022, 219. DOI:10.1016/j.clay.2022.106435.
- [13] Xu M, et al. Carbon, 2022, 193:242-257.
- [14] Wang Q W, et al. Materials Letters, 2021, 293. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129730.
- [15] Zhu Q Q, et al. Composites Part A, 2021, 142. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106240.
- [16] Chen B S, et al. Materials, 2021, 14(3). DOI: 10.3390/ma14030611.
- [17] Li P G, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 440. DOI: 10.1016/j.ccej.2022.135882.
- [18] Ma Y C, et al. Applied Surface Science, 2022, 589. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.152934.
- [19] 卢琼,等.河北科技大学学报,2022,43(1):59-69.
Lu Qiong, et al. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2022, 43(1):59-69.
- [20] 舒永俊,等.武汉工程大学学报,2021,43(6):643-648.
Shu Yongjun, et al. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2021, 43(6):643-648.
- [21] Kotan G. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(1). DOI:10.1149/2162-8777abdc4a.
- [22] 顾传君,等.腐蚀科学与防护技术,2019,31(1):45-51.
Gu Chuanjun, et al. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(1):45-51.
- [23] Zhou C Z, et al. Applied Clay Science, 2022, 221. DOI:10.1016/j.clay.2022.106466.
- [24] 周伶俐,等.化学进展,2019,31(Z1):275-282.
Zhou Lingli, et al. Progress in Chemistry, 2019, 31(Z1):275-282.
- [25] 袁世波.芳纶纤维/云母纸基复合绝缘材料的制备及界面强化机理研究[D].西安:陕西科技大学,2019.
Yuan Shibo. Preparation and interfacial strengthening mechanism of aramid fiber-mica paper based insulation materials[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019.
- [26] 王少霞,等.河南化工,2022,39(7):1-5.
Wang Shaoxiao, et al. Henan Chemical Industry, 2022, 39(7):1-5
- [27] Bakis G, et al. Polymer, 2018, 158:372-380.
- [28] Kong Q, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(9):5 803-5 809.

- [29] 高峰,等.玻璃钢/复合材料,2019(5):83-88.
Gao Feng, et al. Composites Science and Engineering, 2019(5): 83-88.
- [30] 任芳.石墨烯/环氧改性氰酸酯吸波复合材料的制备与性能研究[D].西安:西北工业大学,2015.
Ren Fang. Fabrication and characterization of graphene/epoxy modified cyanate ester microwave absorbing composites[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [31] 祝保林.化工新型材料,2021,49(11):119-122,127.
Zhu Baolin. New Chemical Materials, 2021,49(11):119-122,127.
- [32] Girard M, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 78. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105747.
- [33] 顾星.锰席夫碱-氧化石墨烯杂化功能体的制备及其高性能氰酸酯树脂的研究[D].苏州:苏州大学,2016.
Gu Xing. Novel Mn-Schiff base-graphite oxide hybrids and their high performance cyanate ester resins[D]. Suzhou: Soochow University, 2016.
- [34] 张梦萌.超支化聚合物接枝氧化石墨烯及其改性氰酸酯树脂研究[D].西安:西北工业大学,2015.
Zhang Mengmeng. Graphene oxide grafted with hyperbranched polymers and its application in modification of cyanate ester resin [D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [35] Cai T, et al. Materials Chemistry and Physics, 2019,234:67-74.
- [36] Reams J T, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014,52(16):1 061-1 070.
- [37] 丁娟.功能化石墨烯/氰酸酯基复合材料的制备及其性能研究[D].西安:西北工业大学,2016.
Ding Juan. Functional graphene/cyanate ester resin composites: Preparation and properties[J]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
- [38] 李俊燕.科学技术与工程,2014,14(18):271-274.
Li Junyan. Science Technology and Engineering, 2014, 14(18): 271-274.
- [39] Miao Z, et al. Applied Sciences, 2019, 9(5): 881. DOI: 10.3390/app9050881.
- [40] Bershtein V, et al. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1):1-15.
- [41] 冯余晖.二氧化铈改性氮化硼阻燃氰酸酯树脂的研究[D].苏州:苏州大学,2019.
Feng Yuhui. Flame retarding cyanate ester resin based on cerium oxide modified boron nitride[D]. Suzhou: Soochow University, 2019.
- [42] 翟乐.氰酸酯树脂/核壳改性剂/氮化硼增导热复合材料的制备与性能研究[D].石家庄:河北工业大学,2018.
Zhai Le. Preparation and properties of the cyanate ester resin/core-shell polyacrylic/boron nitride composites with high thermal conductivity and toughness[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Technology, 2018.
- [43] Feng Y, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(9):2 340-2 352.
- [44] Zhang Z, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (31). DOI:10.1002/app.46587.
- [45] Ni R, et al. Polymer Composites, 2018, 39(S3):1 565-1 573.
- [46] Wu H, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(10): 5 915-5 926.
- [47] Zhang Y, et al. Ceramics International, 2019, 45(5):6 491-6 498.
- [48] Yu W C, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 110:237-245.
- [49] 魏坤,等.绝缘材料,2020,53(5):18-23.
Wei Kun, et al. Insulating Materials, 2020, 53(5):18-23.
- [50] 狄莹莹,等.高分子材料科学与工程,2019,35(6):111-116.
Di Yingying, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):111-116.
- [51] 张小宝.高储能密度云母纸-碳纳米管/氰酸酯多层结构树脂复合材料的研究[D].苏州:苏州大学,2018.
Zhang Xiaobao. Developing carbon nanotube/cyanate ester composites with high energy storage density through building a unique multi-layered structure with mica paper[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
- [52] Guo Z, et al. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 102:123-131.
- [53] 李朋博,等.工程塑料应用,2016,44(5):6-9.
Li Pengbo, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5): 6-9.
- [54] Lin Q, et al. Polymer Testing, 2013, 32(2):330-337.
- [55] 孙再强.石墨烯改性氰酸酯基复合材料及其抗电子质子辐照研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
Sun Zaiqiang. research on graphene modified cyanate ester resin matrix composite and its resistance to electron and proton irradiation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [56] Chang J, et al. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(12):12 008-12 016.

(上接第127页)

- [13] 林有平,胡少坤.高熔融指数薄壁注塑聚丙烯产品的开发与生产[J].化工设计通讯,2019,45(6):48-49.
Lin Youping, Hu Shaokun. Research and production of high MFR heco polypropylene[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(6):48-49.
- [14] 陈蕾蕾,何佳玮,王飞虎,等.蒲洁能化40 wt/a聚丙烯氢调法试生产高熔指产品HP648U[J].化工管理. 2019(14):179-180.
Chen Leilei, He Jiawei, Wang Feihu, et al. Trial production of high melting finger product HP648U by hydrogen blending method of 40wt/a polypropylene[J]. Chemical Industry Management, 2019 (14):179-180.
- [15] Song T T, Ren Z J, Li H H, et al. Modification of illitewith calcium pimelate and its influence on the crystallization and mechanical property of isotactic polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 123:200-207.
- [16] 孙颜文,李德军.快速注塑薄壁制品用PP的结构与性能[J].合成树脂及塑料,2011,28(5):40-42.
Sun Yanwen, Li Dejun. Structure and properties of PP for rapid Injection molding of thin-walled products[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2011, 28(5):40-42.