

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.008

氰酸酯树脂 / 纳米三氧化二钬复合材料的制备及性能

王君龙¹, 周胜波², 张敬人¹, 祝保林¹

(1. 渭南师范学院化学与材料学院, 陕西渭南 714099; 2. 广西交通科学研究院有限公司结构与材料重点实验室, 南宁 530007)

摘要: 将纳米三氧化二钬 (Ho_2O_3) 粒子加入氰酸酯 (CE) 树脂中, 以二月桂酸二丁基锡 (BDTL) 和环氧树脂为引发剂, 通过原位聚合制得 CE/ Ho_2O_3 复合材料, 测试了复合材料浇铸体板材的力学性能、耐酸碱腐蚀性能。结果表明, 当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.2% 时, 复合材料弯曲强度最高, 较纯 CE 树脂提高了 84.6%; 当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时, 冲击强度最高, 较纯 CE 树脂提高了 55.2%, 且耐酸腐蚀性能最佳; 纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.4% 时, 耐碱腐蚀性能最佳。通过观察浇铸体板材冲击断面微观形貌的变化, 分析了复合材料浇铸体板材韧性得以提高的原因。当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时, 实现了对 CE 树脂的增韧改性, 并优化了树脂基体的耐酸碱腐蚀性能, 复合材料的弯曲和冲击强度分别为 148.7 MPa 和 13.5 kJ/m², 比纯 CE 树脂提高了 76.4% 和 55.2%, 酸、碱腐蚀率分别为 0.09% 和 0.12%, 比纯 CE 树脂降低了 50% 和 52%。

关键词: 氰酸酯树脂; 纳米三氧化二钬; 力学性能; 耐酸碱腐蚀性能; 微观形貌

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0041-06

Preparation and Properties of Cyanate Ester Resin / Nano Holmium Trioxide Composites

Wang Junlong¹, Zhou Shengbo², Zhang Jingren¹, Zhu Baolin¹

(1. College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China; 2. Guangxi Transportation Research & Consulting Co. Ltd., Key Laboratory of Road Structure and Materials of Guangxi, Nanning 530007, China)

Abstract : By adding nano holmium trioxide (Ho_2O_3) particles into the cyanate ester (CE) resin matrix, using dibutyltin dilaurate (BDTL) and epoxy resin as initiator, the CE/ Ho_2O_3 composites were prepared through in-situ polymerization. The mechanical properties, acid and alkali corrosion resistance of the composite casting plate were tested. The results show that when the mass fraction of nano Ho_2O_3 particle is 0.2%, the bending strength of the composite is maximum and increases by 84.6% compared with that of the pure CE resin matrix. When the mass fraction of nano Ho_2O_3 particle is 0.3%, the impact strength is maximum and increases by 55.2% compared with the pure CE casting plate, and the acid corrosion resistance is the best. When the mass fraction of nano Ho_2O_3 particle is 0.4%, the alkali corrosion resistance is best. Through observing the microstructure change of the impact fracture surface of the casting plate, the reason for improving the toughness of the composite casting plate is analyzed. It is concluded that, when the mass fraction of nano Ho_2O_3 particle is 0.3%, the toughening modification of CE resin is realized, and the acid and alkali corrosion resistance of CE resin is optimized, the bending and impact strength of the composite are 148.7 MPa and 13.5 kJ/m² respectively, which increase by 76.4% and 55.2% compared with pure CE, and the acid and alkali corrosion rate are 0.09% and 0.12% respectively, which decrease by 50% and 52% compared with pure CE.

Keywords : cyanate ester resin ; nano holmium trioxide (Ho_2O_3) ; mechanical property ; acid and alkali corrosion resistance ; microstructure

氰酸酯 (CE) 树脂是一种高性能热固性树脂, 单体及预聚体易溶于丙酮等有机溶剂, 固化产物具有良好的力学性能、耐热性能及对电磁波的特征吸收

特性, 常被用作军事领域的功能材料^[1-2]。但由于 CE 树脂固化过程中, 固化产物内部会生成大量的三嗪环, 致使体系内部交联度较高, 固化产物虽然硬度

基金项目: 广西科技厅重点研发计划项目 (桂科 AB17292032), 西部军民融合技术产业发展研究院项目 (18JMR53), 渭南师范学院重点项目 (17YKF03)

通讯作者: 祝保林, 工学硕士, 教授, 主要从事功能材料、复合材料、高分子材料的合成与制备 E-mail: zhubaolin1975@163.com

收稿日期: 2018-06-28

引用格式: 王君龙, 周胜波, 张敬人, 等. 氰酸酯树脂 / 纳米三氧化二钬复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):41-46.

Wang Junlong, Zhou Shengbo, Zhang Jingren, et al. Preparation and properties of cyanate ester resin / nano holmium trioxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):41-46.

大,但脆性较大,韧性差^[3]。所以,对CE基体的增韧改性,已成为拓展其应用领域,开发新型功能性复合材料的研究热点^[4-6]。

据文献报道^[7-10],无机金属或非金属纳米粒子氧化物(或其掺杂材料)引入高分子基体后,对有机高分子基体的力学性能、耐热性能、介电性能及摩擦性能等方面都有较大的提高和改善。原因在于,第二相纳米粒子的引入,会与有机树脂基体发生偶联、交联及共聚作用,调整了复合材料固化产物内部分子链的长度及分子链间的交联密度,从而改善了复合材料的韧性、吸水性能及耐酸碱腐蚀性能。同时,第二相无机金属或非金属纳米粒子(或其掺杂材料)引入后,在有机树脂基体固化过程中,还会发生“偏枝结晶”现象,在固化产物内部起到“锚固”作用,也可改善复合材料的韧性及相关性能^[11-12]。笔者在前期实验基础上,将无机纳米三氧化二钨(Ho_2O_3)粒子引入CE基体,以期改善CE树脂自身缺陷。通过连续改变纳米 Ho_2O_3 粒子与CE树脂基体的配比,制备了一系列CE/ Ho_2O_3 复合材料浇铸体板材。讨论了引入纳米 Ho_2O_3 粒子后,CE树脂的固化工艺及其在力学性能和耐酸碱腐蚀性能等方面的变化情况,总结了产生此类变化的原因。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚A型CE单体:分析纯,扬州天启新材料股份有限公司;

环氧树脂:EP-51,分析纯,南通星辰公司;

二月桂酸二丁基锡(BDTL):分析纯,成都先科化工股份有限公司;

纳米 Ho_2O_3 :粒径40~60 nm,上海及欧纳米科技有限公司;

7501耐高温真空硅脂:北京巩华特种油制品有限公司;

丙酮, H_2SO_4 ,NaOH:分析纯,西安试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

高速均质分散机:FJ-200型,上海科学实验仪器有限公司;

真空恒温箱:DZF-6050型,上海琅轩实验设备有限公司;

即热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,郑州长城科工贸有限公司;

精密增力电动搅拌器:JJ-1型,江苏省金坛市祥龙电子有限公司;

流变仪:AR2000型,美国TA公司;

悬臂梁冲击测试仪:JBD-Y型,济南凯铎试验机制造有限公司;

数显电子万能试验机:WDS型,济南凯铎试验机制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta-200型,日本日立公司;

浇铸体板材成型模具:自制。

1.3 浇铸体板材成型模具制作

将厚度为0.4 cm的玻璃裁制成长20 cm、宽15 cm的玻璃板以及长23 cm、宽2 cm与长15 cm、宽2 cm的玻璃条,用药棉沾取丙酮将玻璃擦拭干净晾干备用。用药棉沾取真空硅脂均匀涂抹于玻璃板与玻璃条上薄薄一层,将长玻璃条放置于玻璃板涂有硅脂的一面长边底部2 cm处,将短玻璃条放置于玻璃板短边1 cm处,将另一块涂有硅脂的玻璃板覆于其上压紧检查接触边角有无空隙。若无空隙用夹具将玻璃板与玻璃条接触处夹紧,并将模具固定于模具架上。

1.4 浇铸体板材制备

将CE单体粉末和纳米 Ho_2O_3 粒子分别于75℃和100℃下在鼓风干燥箱内鼓风干燥30 min,自然冷却后分别密封备用。

准确称取50 g干燥处理后的CE单体于干燥洁净的100 mL小烧杯内,加入用量为CE单体质量4%环氧树脂EP-51(150℃以上时,EP-51可起到引发剂作用,并参与CE的聚合,生成恶唑啉环^[13]),于90℃油浴下加热溶解。待CE与EP-51溶解完全后,加入一定量的引发剂BDTL,然后在均质分散机间断高速分散10 s后,迅速加入质量分数分别为0%,0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%和1%的纳米 Ho_2O_3 粒子,继续高速分散10 s。再于90℃油浴下预聚至既定黏度,停止油浴加入3 mL丙酮作为稀释剂(降低黏度,便于预聚体向模具中转移),玻璃棒搅拌均匀后快速移入已预热到85℃的模具中。将模具放入85℃真空恒温箱内,保持真空1.25 h,以抽出加入的丙酮与体系内部因杂质影响而发生副反应所放出的气体,防止固化后体系内存在气泡或板材开裂。降低真空度至常压后按一定工艺过程进行固化,固化完成后自然冷却,按照标准要求裁割浇铸体板材,密封备用。

1.5 测试与表征

(1) 力学性能测试。

参照 GB 2570-1995^[2],将浇铸体板材裁割成长 6 cm、宽 1 cm、厚 0.4 cm 的弯曲试样和长 3 cm、宽 1 cm、厚 0.4 cm 的冲击试样,分别进行弯曲性能和冲击性能测试。

(2) 耐酸、碱腐蚀测试。

将冲击、弯曲测试后的板材废料收集编号,将编号后的板材置于表面皿中,然后放入鼓风干燥箱中在 90~100℃ 下干燥 30 min,称重记录各板材酸、碱腐蚀前的质量。将不同编号的板材分别浸泡于浓 H_2SO_4 和饱和 NaOH 溶液中,72 h 后取出擦干表面,在 90~100℃ 下干燥 30 min,称重。通过测试酸、碱前后的质量损失计算酸、碱腐蚀率^[2]。

(3) SEM 表征。

先以氩离子束轰击纯 CE 及复合材料浇铸体板材的新鲜冲击断面,以形成镜面,保留新鲜断面真实孔隙。真空状态下,在断面表面镀 10~20 nm 厚的金膜,然后采用 SEM 观察材料断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 固化工艺的确定

通过流变仪以黏度法来确定 CE 树脂的固化工艺。称取 5 g CE 与用量为 CE 单体质量 4% 的 EP,放入 50 mL 小烧杯中,油浴加热融化,定量加入不同质量分数的引发剂 BDTL,经均质分散 20 s 后油浴预聚,预聚时用磁力搅拌器搅拌。以流变仪测量体系黏度,计算达到特定黏度 ($4.5 Pa \cdot s$) 时的时间。在 $4.5 Pa \cdot s$ 的黏度下,既可以保证原料预混体系定量转移至经预热的模具中,不至于黏度过大时造成原料预混体系的粘连损失;又可以保证预聚体具有适当的分子量和适当的沸点(要求预聚体沸点要高于特定阶段的固化温度),防止后期升温固化过程中,低分子量、低沸点的预聚体气化后,由于体系黏度过大,产生的气泡无法从板材中释放,被封闭在固化板材内,形成蜂窝状板材,从而导致板材报废。

对于 CE 树脂浇铸体板材固化工艺的确定,基本原则是在定量引发剂作用和特定的温度下,使单体在适宜的时间内预聚为分子量较大的预聚体,以减小预聚体在固化温度下的挥发损失,从而避免改变物料配比,预聚时间一般取 30 min 左右适宜。引发剂用量过少及预聚温度过低时,聚合时间过长,则在预聚温度下(模具内预聚温度为 90℃,而 CE 单体的熔点在 70℃ 左右,90℃ 左右 CE 单体会产生挥发),CE 单体由于挥发损失过大,无法保证既定的物料配比;引发剂用量过多及预聚温度过高时,则预聚时间

过短,聚合速度过快,容易产生“暴聚”,导致浇铸体板材呈蜂窝状,板材作废。又由于 CE 树脂在无引发剂存在下的聚合温度为 115℃ 左右,所以实验将温度上限设定为 120℃,选取了 90, 100, 110, 115, 120℃ 五个温度点进行优选^[12]。不同反应温度和不同 BDTL 用量下,CE 体系达到所需黏度 ($4.5 Pa \cdot s$) 时的时间如表 1 所示。根据表 1 的相关数据,采用正交实验法,最终确定引发剂 BDTL 质量分数为 0.2%,固化工艺为 90℃/60 min → 100℃/60 min → 110℃/60 min → 130℃/30 min → 150℃/30 min → 160℃/30 min → 180℃/60 min → 200℃/30 min,后固化工艺为 220℃/30 min。

表 1 不同温度及不同 BDTL 用量下达到特定黏度时所需时间 min

BDTL 质量 分数 / %	温度 / °C				
	90	100	110	115	120
0.1	146	55	43	22	12
0.2	75	38	23	13	8
0.3	40	23	17	7	5
0.4	35	15	10	4	3

2.2 纳米 Ho_2O_3 粒子对复合材料力学性能的影响

不同纳米 Ho_2O_3 粒子含量的 CE/ Ho_2O_3 复合材料浇铸体板材的弯曲强度与冲击强度见图 1。

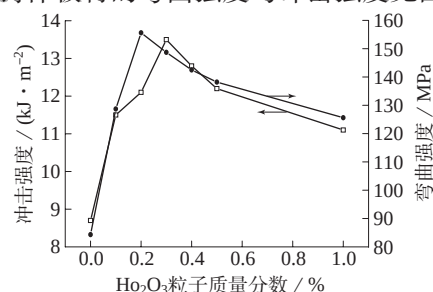


图 1 不同纳米 Ho_2O_3 粒子含量的复合材料弯曲强度与冲击强度

由图 1 可知,复合材料浇铸体板材的弯曲、冲击强度均随纳米 Ho_2O_3 粒子含量的增加呈现出先增强后减弱的趋势。当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.2% 时,复合材料浇铸体板材的弯曲强度出现最大值,达到 155.6 MPa,比纯 CE 基体浇铸体板材的弯曲强度 (84.3 MPa) 提高 84.6%,而此时冲击强度达到 $12.1 kJ/m^2$,比纯 CE 基体浇铸体板材的冲击强度 ($8.7 kJ/m^2$) 提高了 39.1%;纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的冲击强度出现最大值,达到 $13.5 kJ/m^2$,比纯 CE 提高了 55.2%,而弯曲强度也处在较高数值上,为 148.7 MPa,比纯 CE 提高 76.4%。所以,纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数在 0.2~0.3% 时,可使 CE 树脂的力学性能得到大幅改善。

由图 1 还可看出,随着纳米 Ho_2O_3 粒子含量的

继续增加,复合材料弯曲强度和冲击强度均呈下降趋势,但直至纳米 Ho_2O_3 粒子的质量分数达到 1% 时,复合材料浇铸体板材的弯曲强度和冲击强度总体上还是高于纯 CE 基体的力学性能,实现了实验预期对 CE 复合材料增韧的目的。

(1) 弯曲、冲击强度变化趋势原因分析。

当纳米 Ho_2O_3 粒子含量由 0% 增加到 0.2% 时,复合浇铸体板材弯曲强度呈上升趋势,这是因为纳米 Ho_2O_3 粒子的引入,相当于复合材料强化方式中的第二相强化。

从理论上分析,浇铸体板材断裂的机理^[14]为:当复合材料浇铸体板材承受外加载荷时,在内应力作用下,其内部首先会产生肉眼看不到的“银纹”,宏观表现在受力部位会产生“泛白”现象,外加载荷持续增加时,“银纹”会增多并加深,产生“银纹”合并,导致大的“裂纹”出现,“裂纹”再加深并产生合并,最终导致板材断裂。

引入纳米 Ho_2O_3 粒子后,一方面,纳米 Ho_2O_3 粒子由于粒径小,表面不饱和残键较多,在引发剂 BDTL 作用下,纳米 Ho_2O_3 粒子表面残键与高分子树脂基体之间会存在键合作用,使引入的第二相纳米 Ho_2O_3 粒子与基体树脂之间产生化学键相连,所以,复合材料板材在承受外加载荷时,引入的纳米 Ho_2O_3 粒子在材料内部起到“铆钉”作用,导致“银纹”在拓展到纳米 Ho_2O_3 粒子周边时,由于刚性纳米 Ho_2O_3 粒子的阻挠,“银纹”会由初始的直线延伸产生弯曲现象,绕过该刚性粒子,继续传播,从而产生位错现象。同时,位错现象的产生,导致周边高分子基体产生微小的塑性形变。在位错和塑性形变作用下,外加载荷能量被大幅耗散,从而使复合材料浇铸体板材的冲击、弯曲性能得以改善。另一方面,适量纳米 Ho_2O_3 粒子的引入,可部分阻断 CE 高分子基体自身的聚合,从而有效调整了复合材料固化产物内三嗪环的交联密度,延长基体 CE 树脂的碳链长度(在适当的交联密度下,基体树脂碳链长度越长,则韧性越好),从而改善了复合材料浇铸体板材的冲击性能。

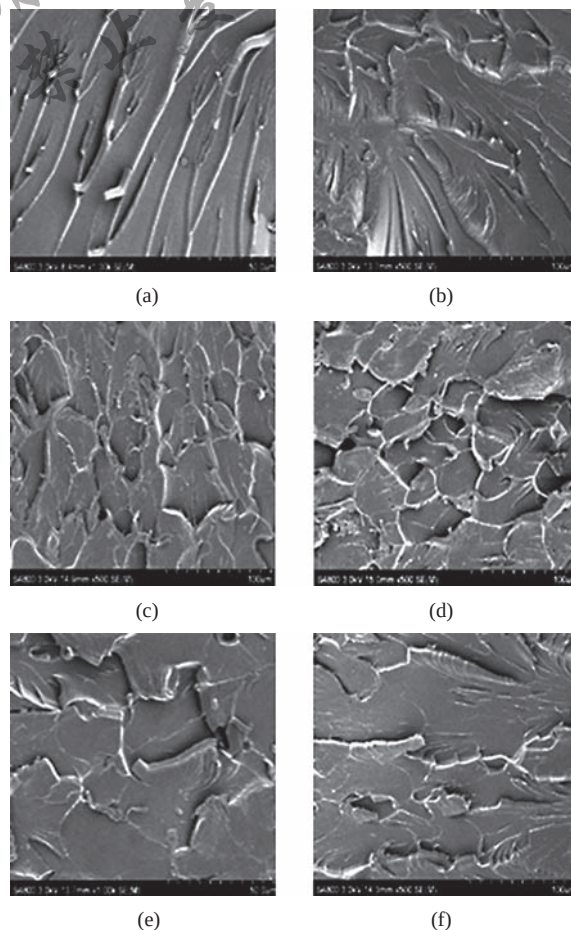
但过犹不及,当纳米 Ho_2O_3 粒子含量过大时,一方面,位错点在纳米 Ho_2O_3 粒子周边产生聚集,位错点由于应力过于集中,首先破坏了纳米 Ho_2O_3 粒子与高分子基体间的键合作用,使相分离加剧,造成复合材料浇铸体板材直接在刚性粒子周边产生“裂纹”,而不是“银纹”,外加载荷持续作用,导致“裂

纹”相互贯通、加深,最终导致浇铸体板材断裂^[2],使复合材料浇铸体板材的冲击、弯曲性能又开始下降。另一方面,纳米 Ho_2O_3 粒子的引入量过大,又会对 CE 树脂自身的聚合产生较大影响,具体来说,就是使复合材料浇铸体板材固化产物内部三嗪环生成量过少,体系内部交联密度过低,如织布时缺少“纬线”一般,这也会造成复合材料浇铸体板材冲击、弯曲性能又开始下降。

综合图 1 结果可知纳米 Ho_2O_3 质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的冲击强度最大,而此时弯曲强度与最大值(纳米 Ho_2O_3 质量分数为 0.2% 时)相差不大,出于综合性能考虑,纳米粒子 Ho_2O_3 质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的综合力学性能最好。

(2) 复合材料微观形貌分析。

分别对不同纳米 Ho_2O_3 含量的 CE/ Ho_2O_3 复合材料浇铸体板材冲击断面进行 SEM 扫描,获得的断面微观形貌如图 2 所示。



Ho₂O₃ 粒子质量分数: a—0%; b—0.1%; c—0.2%;
d—0.3%; e—0.4%; f—0.5%

图 2 不同纳米 Ho_2O_3 含量的 CE/ Ho_2O_3 复合材料冲击断面形貌

浇铸体板材的力学性能的优劣,体现在 SEM 微观形貌的粗糙程度、断面韧窝的深浅和均匀度上。微观形貌若表现为比较平滑的河流状形貌,则为脆性断裂面,复合材料浇铸体板材力学性能较差;微观形貌若表现为大量分布均匀且比较深的韧窝,则力学性能较佳,为典型的韧性断裂面。

从图 2a 可以看出,纯 CE 树脂的断面较平整,为平滑的河流状形貌,河流状断纹横贯整个板材,是典型的脆性断裂,轻微的塑性形变仅在部分区域发生,符合银纹断裂机理^[1]。在 CE 树脂基体中引入纳米 Ho_2O_3 粒子后,复合材料断面微观形貌开始发生改变,由图 2b(纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.1%) 开始,断面微观形貌中韧窝开始出现,但图 2b 中韧窝比较浅且不规则,尚未摆脱河流状断纹形态,可归属为高分子基体微晶界面脱粘导致的滑移而形成的孔隙,此类孔隙边缘及表层光滑、深浅不一、尺寸较大,孔隙周边存在轻微的塑性形变痕迹。在图 2c 和图 2d 上,复合材料断面上出现的韧窝密度、深度和均匀度均有了大的转变,图 2c 上脆性断裂的河流状断纹形态已经彻底消失,基体微观形貌已体现为韧性的韧窝状断面形态。图 2d 上,断面韧窝较深,且均匀,为理想韧性断裂微观形貌。原因在于,当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数达到 0.3% 时,复合材料浇铸体板材固化物内部的碳链长度增长、交联密度适宜。宏观体现出了典型的“韧性断裂”的微观形貌^[14],与力学性能部分的分析一致。

当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数达到 0.4% 后,浇铸体板材内部的应力集中点增多,如图 2e 和图 2f 所示,其断面微观形貌上的韧窝数目不仅减少,而且开始变浅且不均匀,又开始出现脆性断面的河流状特征。说明复合材料体系对未经表面处理的纳米 Ho_2O_3 粒子的容纳有特定的上限,超过该上限,复合材料性能又开始下降。所以对于 CE 基体中引入未经表面处理的纳米 Ho_2O_3 粒子时,纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数应低于 0.4%。

2.3 纳米 Ho_2O_3 粒子对复合材料耐酸碱腐蚀性能的影响

复合材料板材在使用过程中,难免会接触酸、碱,因此研究了纳米 Ho_2O_3 粒子含量对 CE/ Ho_2O_3 复合材料板材耐酸碱腐蚀性能的影响,如图 3 所示。根据图 3 可知,随纳米 Ho_2O_3 粒子含量的增加,复合材料的酸、碱腐蚀率都呈现出先降低后升高的趋势。当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时,复合材料

浇铸体板材的酸腐蚀率最低,仅为 0.09%,比纯 CE 降低 50%,碱腐蚀率也维持在较低水平,为 0.12%,比纯 CE 降低 52% (纯 CE 基体板材的酸腐蚀率为 0.18%,碱腐蚀率相对较高,为 0.25%);当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.4% 时,复合材料浇铸体板材的耐强碱腐蚀性能最好,碱腐蚀率仅为 0.08%,比纯 CE 降低 68%。

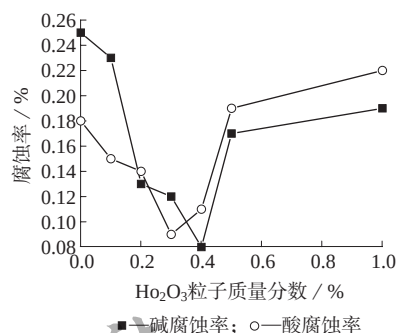


图 3 不同纳米 Ho_2O_3 粒子含量的复合材料耐酸碱腐蚀性能

出现上述变化趋势的原因可能是^[15]: ①由于纳米 Ho_2O_3 粒子的引入,对 CE 基体聚合速度有调节作用,适量纳米 Ho_2O_3 粒子的引入,更有利于基体 CE 自身碳链的延长,使复合材料浇铸体板材固化体系内短链分子更少,在强酸和强碱浸泡时,难以从整体大分子链中脱离短链分子链,从而使复合材料耐酸碱腐蚀性能得以提高;②当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数大于 0.4% 时,由于复合材料体系中,无机纳米 Ho_2O_3 粒子含量过大,反而阻断了 CE 自身的交联聚合,使得材料结构中三嗪环的生成受到影响,CE 基体碳链变短,短链分子链更容易从基体大分子链中脱离,造成材料耐酸碱腐蚀性能反而降低。但总体来说,CE 复合材料体系引入纳米 Ho_2O_3 粒子后,总体耐酸碱腐蚀性能都优于纯 CE,这表明,纳米 Ho_2O_3 粒子的引入,总体上提高了复合材料的耐酸碱腐蚀性能。

3 结论

(1) 当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的冲击强度最高;纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.2% 时,复合材料浇铸体板材的弯曲强度最高。

(2) 纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的酸腐蚀率最低;纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.4% 时,复合材料浇铸体板材碱腐蚀率最低。

(3) 从力学性能、耐酸碱腐蚀性能及成本综合考虑,当纳米 Ho_2O_3 粒子质量分数为 0.3% 时,CE/

HO₂O₃ 复合材料浇铸体板材的综合性能达到最佳,其弯曲和冲击强度分别为 148.7 MPa 和 13.5 kJ/m²,比纯 CE 树脂提高了 76.4% 和 55.2%,酸、碱腐蚀率分别为 0.09% 和 0.12%,比纯 CE 树脂降低了 50% 和 52%。

参考文献

- [1] 祝保林. 氰酸酯树脂性能研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2016:6-8.
Zhu Baolin. The study on properties of cyanate ester resin[M]. Beijing: Science Press, 2016:6-8.
- [2] 祝保林. 氰酸酯树脂应用研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2017:2-5.
Zhu Baolin. The study on the application of cyanate ester resin[M]. Beijing: Science Press, 2017:2-5.
- [3] Ma J J, Zhan M S, Wang K. Ultralightweight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(1):563-576.
- [4] 孙煜, 徐任信, 郑从伟, 等. 改性氰酸酯基复合材料力学和透波性能研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015, 45(6):18-25.
Sun Yu, Xu Renxin, Zheng Congwei, et al. Study on mechanical and wave-transparent properties of modified cyanate ester-based composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015, 45(6):18-25.
- [5] 李文峰, 辛文利, 梁国正, 等. 有机锡化合物催化氰酸酯树脂固化反应的研究——(I) 反应动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3):68-71.
Li Wenfeng, Xin Wenli, Liang Guozheng, et al. Curing reaction of cyanates ester resin catalyzed by organic tin compound——(I) Kinetics[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(3):68-71.
- [6] Gunasekaran M. Lightweight partially nano-particled polymer concrete: A new concept for electrical insulation[C]//Electrical insulation conference and electrical manufacturing expo. Nashville, USA: IEEE, 2007:172-174.
- [7] 祝保林. 偶联剂表面处理对纳米 SiO₂ / 氰酸酯树脂复合材料力学性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(2):78-82.
Zhu Baolin. Effect of coupling agent treatment on mechanical properties of SiO₂ / CE resin composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(2):78-82.
- [8] 杜宝中, 祝保林, 王君龙. 纳米 SiO₂ 界面处理对 CE 基复合材料静态力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):83-88.
Du Baozhong, Zhu Baolin, Wang Junlong. Effect of anchoring of interface treatment technology on quasi-static mechanical property of composite material[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):83-88.
- [9] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯基复合材料的研究 II: 固化动力学、静态、动态力学性能与耐热性能测试 [J]. 热固性树脂, 2015, 30(1):5-12.
Zhu Baolin. Study of Nd-doped anatase nano TiO₂ / cyanate ester composites II: Testings of curing kinetics, static mechanical properties, dynamic mechanical properties and heat resistances[J]. Thermosetting Resin, 2015, 30(1):5-12.
- [10] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯树脂基复合材料的研究 III: 耐热、摩擦与介电性能测试 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(2):9-16.
Zhu Baolin. Preparation and performance characterization of Nd-doped anatase titanium dioxide/cyanate ester composites III: Testings of heat resistance, friction and dielectric performance[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(2):9-16.
- [11] Schmidt L E, Krivda A, Ho C H, et al. Polymer concrete outdoor insulation—Experience from laboratory and demonstrator testing[C]//2010 annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena. West Lafayette, USA: Institute of Electrical and Electronic Engineers, 2010. doi:10.1109 / CEIDP.2010.5723942.
- [12] 欧秋仁, 嵇培军, 肖军, 等. 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(1):129-134.
Ou Qiuren, Ji Peijun, Xiao Jun, et al. Study on properties of bisphenol A cyanate ester modified by epoxy resin[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(1):129-134.
- [13] 邢云亮, 李云涛, 赵春霞, 等. 功能型核壳微球对环氧树脂燃烧性能和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1):57-61.
Xing Y L, Li Y T, Zhao C X, et al. Effect of functional core-shell microspheres on the combustion performance and mechanical properties of epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(1):57-61.
- [14] 李洪峰, 王德志, 刘仲良, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯 @ 聚丁二烯核壳结构纳米粒子增韧双酚 A 型氰酸酯树脂性能 [J]. 复合材料学报, 2018, 35(3):514-520.
Li Hongfeng, Wang Dezhi, Liu Zhongliang, et al. Bisphenol A-cyanate resin toughened by poly methyl methacrylate @ poly butadiene core-shell structured nano particles[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(3):514-520.
- [15] 刘刚, 张朋, 杨喆, 等. 尼龙无纺布结构化增韧层增韧碳纤维 / 环氧树脂复合材料的湿热力学性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(6):1 633-1 640.
Liu Gang, Zhang Peng, Yang Zhe, et al. Hygrothermal mechanical properties of carbon fabric / epoxy composites toughened by structural toughening layer of polyamide non-woven fabric[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 32(6):1 633-1 640.