

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.004

PMMA/纳米三氧化二镧复合材料的制备及性能^{*}

王君龙, 祝保林

(渭南师范学院化学与生命科学学院, 陕西渭南 714000)

摘要: 制备了聚 2-甲基-2-丙烯酸甲酯 (PMMA)/纳米三氧化二镧 (La_2O_3) 系列复合材料, 对复合材料浇注体板材进行了力学性能、腐蚀性、吸湿率测试。结果表明, 表面经 PMMA 接枝处理后的纳米 La_2O_3 质量分数为 0.3% 时, 浇铸体复合材料板材的力学性能最佳, 冲击强度比纯 PMMA 板材提高了 154.7%, 弯曲强度提高了 52.0%; 当纳米 La_2O_3 含量为 0.5% 时, 浇铸体板材的耐酸、碱腐蚀性、吸湿性得到明显改善; 在实验含量范围内, 随着纳米 La_2O_3 含量的增加, 浇铸体板材的邵氏硬度线性上升。得到了性能优异的复合材料浇铸体板材, 并总结了浇铸体板材性能得以综合提升的原因。

关键词: 纳米三氧化二镧; 聚 2-甲基-2-丙烯酸甲酯; 复合材料; 性能; 改性

中图分类号: TQ323.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0018-05

Study on Preparation and Properties of PMMA/ La_2O_3 Composites

Wang Junlong, Zhu Baolin

(Materials Chemistry, College of Chemistry and Life science, Wei Nan Normal University, Weinan 714000, China)

Abstract: PMMA / nano- La_2O_3 composite was prepared, and the mechanical properties, corrosion resistance, moisture absorption and resistance test of the castable composite sheet were tested. The results show that when the content of nano- La_2O_3 is 0.3%, the mechanical properties were the best, the impact strength and bending strength is 254.7% and 152.0% higher than those of pure plate respectively; and water absorption rate and acid and alkali corrosion rate are improved when adding 0.5% content of nano- La_2O_3 ; Shore hardness increases linearly with the increase of nano- La_2O_3 . Cast iron sheet with excellent properties is prepared, and the reasons for the comprehensive improvement of composite cast slab are summarized.

Keywords: nano- La_2O_3 ; PMMA; composite; property; modification

2-甲基-2-丙烯酸甲酯 (MMA) 在引发剂作用下可通过自由基链式反应, 得到透明性好、韧性强、耐光老化的聚合产物 PMMA。PMMA 在新型涂料、胶粘剂、纺织浆料、改性热固性树脂、改性热塑性树脂、新型仪器仪表材料等方面都有着广泛应用, 此外还可被用作工程塑料基体^[1-3]。特定类型的工程塑料得以推广和应用的前提, 是该材料自身的力学性能, 而 PMMA 树脂的强度及耐磨性较差, 限制了其用途。对该 PMMA 的增强增韧改性, 已成为该领域的研究热点^[4]。

纳米稀土氧化物具有优异的光触媒催化、电磁学及光化学性能。通过特殊工艺, 将无机纳米稀土氧化物表面实现有机化, 再将其以纳米级别引入工程塑料基体, 在“协同因素”作用下, 可改善工程塑料基体自身的性能缺陷, 并有望使新型复合材料具备基体所不具备的优异性能, 这类研究已成为工程塑料改性领域研究的热点^[5-6]。

笔者通过新型接枝工艺, 在无机纳米三氧化二镧 (La_2O_3) 粒子表面生成有机层。其次, 通过对固化工艺和基体原料配比的优化, 在保证基体有机树脂各方面性能尽可能不降低的前提下, 希望复合材料在光学、材料力学和电磁学性能等方面性能有所改进^[3]。

1 实验部分

1.1 原材料

MMA、丙酮、偶氮二异丁腈 (AIBN)、二甲基亚砩、硅烷偶联剂 KH-590、冰醋酸、 α -甲基吡啶: 分析纯, 西安试剂厂;

NaOH: 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限

^{*} 陕西省科技厅工业攻关课题 (2013K09-31), 陕西省教育厅专项基金项目 (2015 JK1266), 西部军民融合技术产业发展研究院项目 (17 JMR22)

联系人: 祝保林, 教授, 主要从事功能材料、复合材料研究

收稿日期: 2017-06-11

公司;

纳米 La_2O_3 : 纯度 $\geq 99.99\%$, 球形粒子, 初始粒径 40 ~ 60 nm, 上海三浦化工有限公司;

大分子偶联剂 SEA-171: 由苯乙烯、丁二烯及四乙氧基硅烷水解后定量预聚制备, 自制。

1.2 设备及仪器

恒温磁力搅拌器: 79-1 型, 常州国华电器有限公司;

电子天平: BSA224S 型, 北京赛多利斯仪器系统有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050A 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

高速分散均质机: FJ-200 型, 上海标本模型厂;

简支梁冲击试验机: XCL-40 型, 河北省承德试验机厂;

材料试验机: ZMF-1250 型, 河北省承德试验机厂;

邵氏硬度计: LX-D 型, 河北省承德市试验机厂;

超声波分散仪: KQ5200E 型, 江苏昆山超声仪器有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2200/PCX 型, 日本岛津公司;

透射电子显微镜 (TEM): Hitachi-H7650 型, 日本日立电子公司。

1.3 原料的预处理

(1) MMA 预处理。

MMA 单体中含双键, 存放过程中会以少量对苯二酚阻聚剂抑制其聚合, 所以, MMA 自聚前需除去阻聚剂对苯二酚。将 MMA 单体、10% 的 NaOH 溶液等体积量取后, 置于 250 mL 分液漏斗中, 震荡, 对苯二酚与 NaOH 反应, 进入水相, 滤去下层水相溶液, 取上层有机相, 重复上述萃取过程。萃取完成后, 再以超纯水洗至中性, 最后在有机相中加入无水 CaCl_2 干燥保存, 密封冷藏备用。

(2) 纳米粒子表面有机化处理。

在 100℃ 左右的真空干燥箱中 (-0.05 MPa) 将纳米 La_2O_3 真空干燥 30 min, 密封待用。

在 70% 的丙酮溶液中, 水解硅烷偶联剂 K-590, 以冰醋酸调节 pH 值为 4.8 ~ 5.2。定量称取纳米 La_2O_3 加入上述硅烷偶联剂水解液溶液中, 用均质搅拌机搅拌 10 s 后, 超声震荡 30 min, 过滤取固体粒子^[7]。真空干燥得到经硅烷偶联剂 KH-590

处理过的 La_2O_3 粒子 (标记为 N 粒子)。

将二甲苯亚砷, 偶联剂 SEA-17, AIBN 和 α -甲基吡啶定量加入 250 mL 装有搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的三颈瓶, 再定量加入 N 粒子, 超声波震荡 10 min 后, 油浴加热至 75 ~ 80℃, 以 8 ~ 10 滴/s 速度滴加经预处理除去阻聚剂的 MMA 单体, 滴加完后, 恒温搅拌保持反应 90 min。自然冷却后, 过滤除去 PMMA 预聚体凝胶, 得到 PMMA 二次接枝处理的纳米 La_2O_3 粒子 (标记为 N' 粒子)^[7]。

1.4 板材的制备

(1) 纯浇铸体树脂基体板材的制备。

将除去阻聚剂的树脂单体定量转入 100 mL 圆底烧瓶中, 定量加入引发剂 AIBN 后, 圆底烧瓶内通过均质分散机高速剪切分散后, 油浴 (85℃) 恒温预聚。黏度适当 (以平板小刀法定性判断) 后, 趁热将预聚体转入自制玻璃模具 (已预热至 80℃ 左右), 真空干燥箱 80℃ 恒温, 逐步提高真空干燥箱真空度 (至 -0.06 MPa)。预聚体随真空度提升, 模具内初始出现密集小气泡, 随时间延长, 模具内由初始小气泡转变为大气泡缓慢释放。此时停止抽真空, 缓慢恢复正常气压, 梯度升温实现固化。固化工艺如下: 80℃ / 120 min + 90℃ / 60 min + 100℃ / 120 min + 110℃ / 60 min + 120℃ / 60 min + 130℃ / 60 min + 140℃ / 60 min。固化完成后, 自然冷却后去除模具, 密封备用。

(2) 浇铸体复合材料板材制备。

100 mL 圆底烧瓶中, 加入单体 MMA 树脂后, 再按照一定配比, 定量加入引发剂 AIBN 及 N' 粒子。完成物料配比后, 先以高速均质机剪切分散物料, 再油浴 (85 ~ 90℃) 预聚, 黏度适当后, 将预聚后物料定量转入 80℃ 左右的自制模具, 实现板材固化。

(3) 浇注体板材预处理。

将两种浇铸体板材按 GB/T 2567-2008 进行裁割, 分类密封保存备用。

1.5 性能测试

冲击强度按 GB/T 2567-2008 测试; 弯曲强度按 GB/T 2567-2008 测试; 邵氏硬度按 GB/T 2567-2008 测试。

耐碱、酸腐蚀性能测试: 板材编号后, 95℃ 鼓风干燥 0.5 h, 以电子天平称量各编号板材的初始质量并记录, 再将板材分别放入装有饱和 NaOH、浓硫酸的碘量瓶中浸泡 48 h。取出, 以滤纸吸净表面残液, 95℃ 下鼓风干燥 0.5 h, 称重, 计算编号板材对应的

腐蚀率。

吸湿率测试: 板材编号后, 105 ~ 110℃鼓风干燥 0.5 h, 以电子天平称量各编号板材的初始质量并记录。蒸馏水煮沸后, 放入编号板材, 保持微沸 24 h, 然后自然冷却。取出, 以滤纸吸净表面残液, 不烘干, 再次称重, 分别计算编号板材的吸湿率。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的转化率

在 MMA 树脂的预聚反应中, 由于加成聚合反应的发生, 整个体系的黏度随反应温度的升高和反应时间的延长而不断增大, 并且该反应为放热反应, 反应释放的反应热会加速反应的进行, 高温下极易产生 MMA 树脂的暴聚现象。因此, 预聚反应应在特定条件下进行 (恒温油浴), 当反应达到既定的预聚度和转化率时, 应该尽快冷却降温并减慢反应, 得到特定转化率的预聚物。在 MMA 树脂的聚合反应过程中, 引发剂的用量、反应时间、反应温度均会对成品浇铸体板材性能产生较大影响。

图 1 为 85℃ 恒温下, 不同引发剂 AIBN 用量时单体转化率随反应时间的变化曲线。由图可知, AIBN 质量分数为 0.25% 时, 2 h 后, MMA 树脂单体的转化率仅为 20.66%, 速率较慢, 耗时较长; 引发剂 AIBN 质量分数为 0.50% 时, 2 h 后, MMA 树脂单体的转化率达到 69.75%, 体系基本无流动性, 黏度明显增大; AIBN 质量分数为 1.00% 时, 仅 1 h 后, MMA 树脂单体的转化率就达 70.88%, 速率又过快, 此时反应难以控制, 不利于浇铸体板材成型, 极易产生暴聚现象。因此, 通过图 1 条件, 在保证浇铸体板材质量的前提下, 基体树脂预聚条件优化为: 温度 85℃, AIBN 质量分数 0.5%, 预聚时间 2 h。此条件下, 即保证了体系具有一定黏度, 防止固化过程中单体的挥发, 又保证了体系黏度适当, 便于纳米粒子的分散和向模具中定量转移, 制备浇铸体板材。

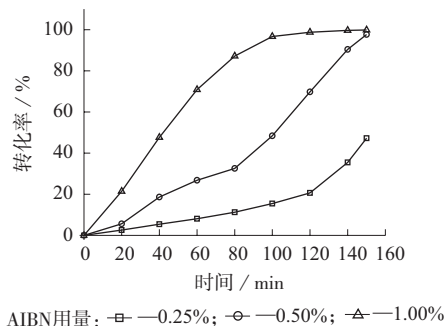


图 1 MMA 树脂转化率随时间的变化曲线

2.2 N' 粒子的 XRD 分析

图 2 为纯 N' 粒子和分散于复合材料内的 N' 粒子的 XRD 谱图。La₂O₃ 特征峰值如下: 27.76° 对应 (110) 晶面, 28.76° 为 (101) 晶面, 40.42° 为 (201) 晶面, 49.74° 为 (211) 晶面。对比纯 N' 粒子, 复合材料内的 N' 粒子特征衍射峰未有显著变化。因此可认为, 复合材料浇铸体板材内分散的 N' 粒子晶型、晶格常数及晶胞体积均未改变。但复合材料内的 N' 粒子在 24.259° 和 34.559° 出现了新的较强峰形, 表明在“多步接枝”工艺作用后, N' 粒子表面形成了有效的有机层, 实现了 N' 粒子表面的有机化。这样, 既实现了 N' 粒子表面的有机化, 又保留了其特有的光学、电学磁学特性^[8]。

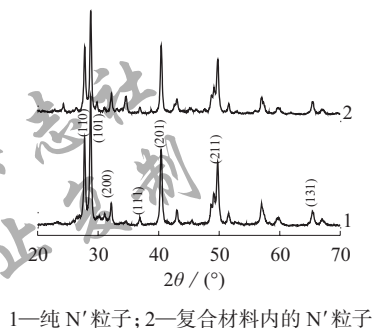


图 2 纯 N' 粒子及分散于复合材料内的 N' 粒子的 XRD 谱图

2.3 N' 粒子的 TEM 分析

图 3 为纯 N' 粒子和分散于复合材料内的 N' 粒子的 TEM 照片。对比图 3a 与图 3b 可知, 两者在表面经 PMMA “二次接枝”后, 共同点是在无机相外形成了有机壳层, 无机-有机两相的相界面变得模糊, 根据“相似相溶”原理, 无机相外层有机壳层的充分形成, 更有利于无机相在有机基体中的分散。而图 3a 中发现分散于复合材料内的 N' 粒子有趋向于形成棒状结构的趋势, 而在图 3b 中却没有出现这种现象。原因与经表面 PMMA 二次接枝后的 N' 粒子在有机基体中的固化动力学过程有关。

经二次接枝后, 无机 La₂O₃ 纳米粒子表面形成

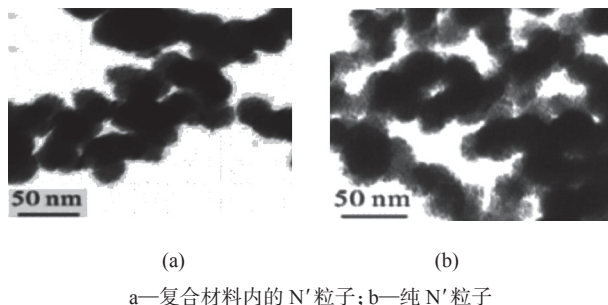


图 3 纯 N' 粒子及分散于复合材料内的 N' 粒子的 TEM 照片

PMMA 有机壳结构,无机相与有机相两相界面更加模糊,一方面有利于无机纳米粒子的分散,减弱了相分离;另一方面,经二次接枝后接枝于 N' 粒子表面的 PMMA 分子链末端活性基团,由于受到内层无机相的影响,活性更大,更易发生加聚反应,在复合材料固化成型过程中, N' 粒子表层的 PMMA 分子起到了类似“晶核”的作用。MMA 单体在 AIBN 自由基引发下,自聚时,更容易加成聚合于 N' 粒子表层 PMMA 分子链“晶核”的活性点,继续延长分子链,使分子链纵向发展,在空间便会形成棒状粒子的结构。如果增大表面接枝程度, PMMA 链状分子还有可能以无机粒子为核,有机高分子链为桥,在空间形成特殊线性骨架。说明乳液接枝改性使无机相和有机基体间的界面相互作用加强,既有利于在有机相中提高无机相的分散;又可在基体中形成棒状纤维骨架,有利于复合材料力学性能的提高^[9]。

2.4 浇铸体板材力学性能对比

(1) 冲击强度和弯曲强度。

表 1 示出不同 N' 粒子含量复合材料的力学性能。由表 1 可知, PMMA/N' 粒子复合材料浇铸体板材的冲击、弯曲强度随 N' 粒子含量增加总体表现为先增后减,当 N' 粒子含量为 0.3% 时,都达到了最大值,分别为 3.49 kJ/m² 和 67.2 MPa,相对于 PMMA 树脂纯板材提高了 154.7% 和 52.0%。

表 1 复合材料力学性能对比

项目	N' 粒子含量 / %					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	1.37	2.24	2.81	3.49	2.96	2.75
弯曲强度 / MPa	44.2	51.7	59.6	67.2	63.5	62.1
邵氏硬度 / HD	65.0	66.9	69.1	75.4	83.1	94.5

复合材料板材冲击、弯曲强度得到提升,存在以下原因:

首先,经 PMMA 接枝后的 N' 粒子仍为纳米级粒子,表面的晶格缺陷和非配对原子依然存在,类似于强活性的“自由基”,这些“自由基”与基体发生物理或化学反应的可能性大,在 PMMA 长链线性分子(类似于经线)间起到“硫化”作用(类似于纬线),横向将线性长链分子键合,在空间形成网状结构,强化了无机相与有机基体之间的结合,提高了浇铸体板材负载外加载荷的能力,达到对复合材料增强增韧的作用^[10]。

其次,随 N' 粒子引入量的增加, N' 粒子除了与基体实现接枝键合外,还有部分 N' 粒子结构单元以纳米级别分散填充于聚合物基体的线性长链分子之

间的缝隙内,当复合体系受力承担载荷时,没有实现键合的 N' 粒子,由于自身为近球形,且表面已经形成有机壳层,会在基体空隙内产生相对位移,起到“滚珠”作用,从而消散载荷,起到对复合体系的增强增韧作用^[11]。

第三,由于两相之间界面积大,并且基体分子链之间有足够的空隙容纳形变,保证了有机基体与无机相间有较理想的粘结性,更有利于两相的热膨胀系数相互匹配,削弱两相间的相分离。同步对复合材料起到了增强增韧作用^[11]。

以上三点的“协同作用”,保证了复合材料浇铸体板材的冲击、弯曲强度得到了提高。

但由于 N' 粒子毕竟为无机相,随其引入量的递增, N' 粒子会出现更大的聚集体,这些聚集体的生成,一方面在阻断“银纹”扩展、合并的同时,同样对 MMA 单体自身聚合形成链造成影响,使有机基体自身分子链长度缩短。宏观表现出了 N' 粒子含量虽增多,但冲击、弯曲性能均有所下降的趋势。但总体来说,复合体系冲击、弯曲性能仍总体高于纯的 PMMA 树脂浇铸体板材。

(2) 邵氏硬度。

由表 1 可看出, PMMA/N' 粒子复合材料浇铸体板材的邵氏硬度随 N' 粒子的含量的增加呈线性上升。在实验范围内, N' 粒子含量最大时,邵氏硬度也达到最大,数值为 94.50 HD,比纯的 PMMA 树脂板材提高了 45.38%。

PMMA/N' 粒子复合材料浇铸体板材邵氏硬度随 N' 粒子含量增多而线性上升,存在以下原因:首先 N' 粒子为纳米级,表面缺陷和残键较多,“化学活性”强,与有机基体界面的作用力也强;其次, N' 粒子自身为刚性粒子,硬度比有机基体大;第三,由于固化工艺的优化, N' 粒子在有机基体中分散均匀。当复合材料浇铸体板材受到外力时, N' 粒子起到刚性支撑点的作用,类似于钢材珠光体中的渗碳体。随 N' 粒子含量递增,刚性支撑点增多,决定了复合材料浇铸体板材的邵氏硬度得以改善^[12]。

虽然随着 N' 粒子加入量的增大,复合材料浇铸体板材的邵氏硬度会线性上升,但从弯曲、冲击性能变化和成本考虑, N' 粒子在复合体系中的加入量应低于 0.5%。

2.5 复合材料的耐酸、碱腐蚀性能

图 4 示出复合体系的耐酸、碱腐蚀率随 N' 粒子含量的变化。由图 4 可知,随 N' 粒子含量的增

加,复合材料浇铸体板材的酸、碱腐蚀率都呈现先降后升的趋势。 N' 粒子含量在力学性能最佳点上,复合材料浇铸体板材在饱和 NaOH 溶液中腐蚀率为 0.065%,相比于纯 PMMA 板材,腐蚀率下降 13.16%; N' 粒子含量为 0.4% 时,复合材料在浓 H_2SO_4 溶液中腐蚀率为 0.091%,相比于纯 PMMA 板材,腐蚀率下降 56.87%。

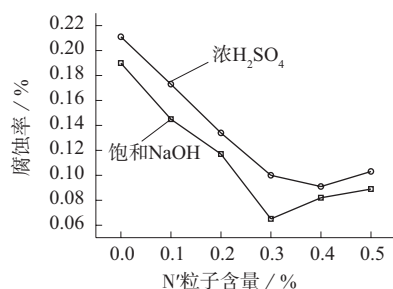


图4 复合体系的耐酸、碱腐蚀率随 N' 粒子含量的变化

PMMA/ N' 粒子浇铸体板材的耐酸、碱腐蚀性能的提高,与板材遇强酸碱时内部酯键的水解程度、引入无机相的质量分数、板材基体分子链间的交联密度三因素都有关。酯键遇碱易水解,浇铸体板材分子链间,由于 N' 粒子的“横向”键合,会形成空间网络结构,增大了基体分子链间的交联密度和板材密度,都起到了阻止了酯键与碱液的接触的作用,防止了酯键的水解。所以复合体系耐碱腐蚀率得到改善^[13]。当 N' 粒子含量增加到一定程度时,由于其阻断了部分线性分子链的自聚,导致少数低分子量聚合体没有键合到基体大分子链体系上,在酸、碱浸泡时,这些小的聚合体容易脱落,从而又导致复合体系的耐酸、碱腐蚀性能又降低。所以, N' 粒子引入量不宜太高,应低于 0.5%。

2.6 复合体系的吸湿性能

图5示出复合体系的吸湿性随 N' 粒子含量的变化。由图5可知,随着 N' 粒子引入量的递增,复合材料浇铸体板材吸湿性得到优化,在研究的配比范围内出现最小值,为 3.57%。比纯基体板材吸湿性下降了 46.07%。

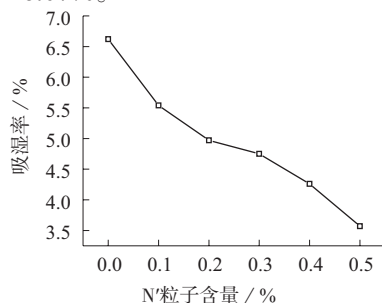


图5 复合体系的吸湿性随 N' 粒子含量的变化

复合材料浇铸体板材吸湿性能得到改善,可归纳为以下原因:第一, N' 粒子引入到基体后,由于接枝成键及物理填充的“协同”作用,在很大程度上增大了 PMMA/ N' 粒子复合体系的密度;第二是因为 N' 粒子以纳米级别分散,自身具有纳米粒子的“小尺寸效应”和“宏观量子隧道效应”,使得复合材料浇铸体板材内部产生相应的应力场。在密度增大和应力场作用下,水分子在浇铸体板材内部难以实现迁移,从而使复合材料浇铸体板材的吸湿率得以改善^[4]。

3 结论

(1) 引发剂的用量和预聚时间是影响复合材料浇铸体板材固化后性能的两个主要因素。85℃下,引发剂质量分数 0.5%、预聚 2 h 时,反应速率适中,体系黏度适宜,既有利于预聚体系定量向模具中转移,又可避免“暴聚”现象的发生。

(2) 在逐步接枝工艺处理无机相后, N' 粒子质量分数为 0.3% 时,复合材料浇铸体板材的力学性能得到综合改善。其冲击、弯曲强度均达最大,分别比基体板材提高 154.7% 和 52.0%。

(3) 复合材料浇铸体板材在 N' 粒子的接枝键合及物理填充的“协同”作用下,体系的耐酸、碱腐蚀性、吸湿性及邵氏硬度都得到了不同程度的改善,弥补了基体自身的缺陷。

参考文献

- [1] 赵渠森. 先进复合材料手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
Zhao Qusen. Advanced composite materials handbook [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2003.
- [2] 刘继纯, 李晴媛, 付梦月, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯改性研究进展 [J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 5-7.
Liu Jichun, Li Qingyuan, Fu Mengyue, et al. Research advances in the modification of PMMA [J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 5-7.
- [3] 张玉龙. 纳米复合材料手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
Zhang Yulong. Handbook of nanocomposite materials [M]. Beijing: Sinopec Press, 2005.
- [4] 邵羽. 核壳结构改性剂增韧聚甲基丙烯酸甲酯类树脂的研究 [D]. 长春: 东北大学, 2010.
Gui Yu. The research on core-shell modifiers toughening poly (methyl methacrylate) resins [D]. Changchun: Northeastern University, 2010.
- [5] 祝保林. CE/ TiO_2 复合材料的固化及摩擦磨损性能 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6): 94-98.

(下转第 27 页)

- three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Polymer Journal*, 1972, 3:600–610.
- [3] He Xujiang, Yao Kui. Crystallization mechanism and piezoelectric properties of solution-derived ferroelectric poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89:112909–1–12909–3.
- [4] Thakur P, Kool A, Bagchi B. Effect of in situ synthesized Fe_2O_3 and Co_3O_4 nanoparticles on electroactive β phase crystallization and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17:1 368–1 378.
- [5] Thakur P, Kool A, Bagchi B. Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite / halloysite modified poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99:149–159.
- [6] Dipankar M, Karsten H, Dieter S. The electroactive β -phase formation in poly(vinylidene fluoride) by gold nanoparticles doping[J]. *Materials Letters*, 2012, 73:123–125.
- [7] Swarup M, Arun K N. Piezoelectric β polymorph in poly(vinylidene fluoride)—Functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite films[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111:14 670–14 680.
- [8] Maya S, Giridhar M, Suryasarathi B. Contrasting effects of graphene oxide and poly(ethylenimine) on the polymorphism in poly(vinylidene fluoride)[J]. *Crystal Growth Design*, 2015, 15:3 345–3 355.
- [9] 洪浩群,何慧,丁超,等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J]. *材料研究学报*, 2006, 2(20):197–202.
- Hong Haoqun, He Hui, Ding Chao, et al. Effect of compound organification of montmorillonite on the structure and properties of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, 2(20):197–202.
- [10] 张起,李笃信,赖登旺,等. 聚酰亚胺/绢云母复合材料的制备及表征[J]. *高分子学报*, 2014, 3:370–377.
- Zhang Qi, Li Duxin, Lai Dengwang, et al. Preparation and characterization of polyimide / sericite mica composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014, 3:370–377.
- [11] Rinaldo C, Marcelo C. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1994, 32(5):859–870.
- [12] Salimi A, Yousefi A A. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF Solution-Cast Films[J]. *Polymer Physics*, 2004, 42:3 487–3 495.
- [13] Pedro M, Carlos M C, Maria B. On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) β -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(8):2 807–2 811.
- [14] Martins P, Lopes A C, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4):683–706.
- [15] Ramasundaram S, Yoon S, Kim K J. Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride) / organically modified silicate nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2008, 46:2 173–2 187.

(上接第 22 页)

- Zhu Baolin. Curing and friction property of CE / TiO_2 composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(6):94–98.
- [6] 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, 32(2):9–16.
- Zhu Baolin. Preparation and performance characterization of Nd-dope anatase titanium dioxide / cyanate ester composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, 32(2):9–16.
- [7] 王君龙,祝保林. 多步接枝改性锐钛矿型 TiO_2 的制备及其在 CE 中分散性[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(3):117–118.
- Wang Junlong, Zhu Baolin. Preparation of multistep graft modified anatase TiO_2 and its dispersion in cyanate ester resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(3):117–118.
- [8] 郭奕强. 稀土掺杂改性塑料的研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2011.
- Guo Yiqiang. Research on rare earth doping and modifying plastic[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2011.
- [9] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛/氰酸酯树脂复合材料的研究 I: 复合粒子的合成及结构表征[J]. *热固性树脂*, 2014, 29(6):6–11.
- Zhu Baolin. Study of Nd doped anatase nano TiO_2 / cyanate ester composite I: Synthesis and structure characterization of compound particles[J]. *Thermosetting Resin*, 2014, 29(6):6–11.
- [10] 孔文晓,刘渝,张凯,等. 纳米微粒改性聚甲基丙烯酸甲酯的研究进展[J]. *上海塑料*, 2014(2):1–6.
- Kong Wenxiao, Liu Yu, Zhang Kai, et al. Research progress of PMMA modified by nanoparticles[J]. *Shanghai Plastics*, 2014(2):1–6.
- [11] 祝保林. 氰酸酯树脂性能研究[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- Zhu Baolin. The study on properties of cyanate ester resin[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [12] 祝保林. 氰酸酯树脂应用研究[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- Zhu Baolin. Cyanate ester resin application research[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [13] 高静雅,候发秋,卿宁. 有机硅/纳米 SiO_2 改性核壳型丙烯酸酯乳液的研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(6):68–72.
- Gao Jingya, Hou Faqiu, Qing Ning. Study on core-shell acrylate emulsion modified by organic silicon / nano- SiO_2 [J]. *Materials Review*, 2015, 29(6):68–72.