

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.001

具有低介电常数的 CE/POSS-MPS 复合材料的结构与性能^{*}

焦剑,赵莉珍,汪雷,曹静,夏雨

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:由蠕虫型结构的氨基功能化的介孔二氧化硅(AP-MPS)和八环氧基倍半硅氧烷(G-POSS)制备出一种新型杂化的纳米颗粒(POSS-MPS),作为填料加入到氰酸酯树脂(CE)中制备了CE/POSS-MPS复合材料。通过傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱、N₂吸附脱附等方法表征了POSS-MPS的结构,对比分析了CE/MPS及CE/POSS-MPS复合材料的力学性能、介电性能和耐热性能。结果表明,POSS成功接枝到MPS上,对MPS的孔结构进行了部分封闭,且提供了更多的反应性基团。与纯CE相比,MPS和POSS-MPS的引入,均使复合材料的力学性能和玻璃化转变温度(T_g)得到提高,介电常数和介电损耗降低。CE/POSS-MPS复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量总体上略低于CE/MPS复合材料,但其冲击强度比后者有明显的提高。在高填料用量下,CE/POSS-MPS复合材料的介电常数和介电损耗相比于CE/MPS得到有效降低, T_g 提高,当POSS-MPS用量为4份时,复合材料的介电常数和介电损耗分别为2.78和0.0079, T_g 达到251℃。POSS-MPS的加入使CE的断裂呈韧性断裂,并使其高温下的热分解得到抑制。

关键词: 氰酸酯树脂;介孔二氧化硅;笼型倍半硅氧烷;介电性能;力学性能;耐热性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0001-06

Structures and Properties of CE/POSS-MPS Composites with Low Dielectric Constant

Jiao Jian, Zhao Lizhen, Wang Lei, Cao Jing, Xia Yu

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: A novel hybrid functional nanoparticle (denoted POSS-MPS) was synthesized by the reaction of aminofunctionalized mesoporous silica (AP-MPS) with a wormhole framework structure and glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (G-POSS), and then cyanate ester resin (CE)/POSS-MPS composites were prepared. The structure of POSS-MPS was verified by FTIR, XPS and N₂ adsorption-desorption, the mechanical, dielectric and thermal properties of CE/MPS and CE/POSS-MPS composites were compared. The results show that the introduction of POSS indicates a successful post-grafting reaction of —NH₂ groups onto MPS, partly envelops the pores of MPS and provides more reactive groups. Compared with the pure CE, the two composites exhibit enhancement in mechanical properties and glass transition temperature (T_g), have lower dielectric constant (κ) and dielectric loss ($\tan\delta$). Although the bending strength and modulus of the CE/POSS-MPS composite are slightly lower than those of the CE/MPS composite in general, its impact strength has more obvious improvement. Moreover, under the high filler content, compared with the CE/MPS, the κ and $\tan\delta$ of the CE/POSS-MPS composite are lower and T_g is higher, and their value is 2.78, 0.0079 and 251℃ respectively when POSS-MPS content is 4 phr. With adding POSS-MPS, the composites exhibit ductile fracture, and the thermal degradation is effectively inhibited in the higher temperature region.

Keywords: cyanate ester; mesoporous silica; polyhedral oligomeric silsesquioxanes; dielectric property; mechanical property; thermal property

氰酸酯树脂(CE)作为一种高性能的树脂基体,在较宽的频率和温度范围内均能保持低且稳定的介电常数和介电损耗,同时还具有良好的耐热性能、低收缩率和低吸湿率^[1-3],这些性能决定了它具有广泛的应用潜力。但是CE也存在着不可忽视的缺点,如其固化温度较高、固化物脆性较大等^[4-5],极大地限制了其在高性能复合材料上的应用,因而需对CE

进行增韧改性^[3,6]。另外,也需要进一步降低CE的介电常数以扩展其应用范围。

目前,制备具有低介电常数的聚合物材料最普

^{*} 国家自然科学基金项目(51373135)

联系人:焦剑,副教授,主要研究方向为功能高分子和聚合物基介孔复合材料

收稿日期:2015-07-27

遍的方法是把氟原子^[7-8]或芳香化合物^[9]加入到聚合物中。这种方法可使材料具有较低的介电常数,但会降低力学性能和耐热性能^[10]。为了得到具有更低的介电常数和介电损耗、更优异的耐热性能和力学性能的材料,利用多孔性无机填料改性聚合物已成为一种制备高性能复合材料的重要手段。目前,纳米二氧化硅如介孔二氧化硅(MPS)^[11-13]在低介电常数和高力学性能的复合材料改性中得到了广泛的关注。MPS的纳米孔结构和可修饰的化学结构能够使复合材料具有大量的孔隙并且可通过表面修饰提高材料的界面相互作用。但是在将MPS添加到聚合物中时,过量的聚合物易渗入到MPS的孔中,减少了气体空间并导致介电常数下降不明显。因此,在将MPS应用到聚合物前需将MPS进行改性,以求得到介电常数更低的复合材料^[14-15]。

八环氧基笼型倍半硅氧烷(G-POSS)具有可调节性反应基团,且由于堆积密度的降低和自由体积或孔隙率的增加,将其添加到聚合物中有利于降低材料的介电常数并提高韧性。因此,结合G-POSS和MPS各自的优势,笔者采用G-POSS和氨基功能化的MPS反应合成了一种新型杂化的微介孔颗粒(POSS-MPS),作为填料加入到CE中,制备CE/POSS-MPS复合材料。其中G-POSS对MPS孔结构进行部分封装以防止过量的聚合物渗入到MPS中,G-POSS提供了更多的反应性基团,加强了CE和MPS之间的界面相互作用。笔者对POSS-MPS的结构进行了分析,并对比研究了CE/MPS和CE/POSS-MPS复合材料的力学性能、介电性能和耐热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

α 、 ω -端氨基聚氧化丙烯(D2000):分析纯,Huntsman公司;

无水乙醇(EtOH):分析纯,天津市红岩化学试剂厂;

正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,Kermel化学试剂有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES):工业级,南京曙光有机硅化工有限公司;

G-POSS:工业级,Hybrid Plastics公司;

双酚A型CE:固用量98%,扬州市江都区吴桥树脂厂;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):纯度100%,江

苏南通艾德旺化工有限公司总厂。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10型,美国Necolet公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-7000X型,岛津有限公司;

N_2 吸附-脱附物理吸附仪:ASPS2020型,北京金埃谱科技有限公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:PHI5300型,美国PE-PHI公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2700型,捷克共和国TESCAN公司;

万能材料试验机:CMT6104型,深圳市新三思材料检测有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-2050型,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:TAMDSC2910型,美国TA公司;

高频Q表:WY2851型,上海爱仪电子设备有限公司;

冲击试验机:XCJ-40型,河北承德市材料试验机厂。

1.3 试样制备

(1) POSS-MPS的制备。

将D2000溶解在EtOH中,加入去离子水,在45℃下恒温搅拌1h。将TEOS加入到上述溶液中于65℃恒温20h。过滤、洗涤、干燥,得到含有模板剂的二氧化硅,将其于600℃焙烧6h后除去模板剂,得到MPS。反应物物质的量之比为TEOS:D2000:H₂O:EtOH=1:0.125:220:17。

将MPS加入到含APTES的甲苯中,超声分散30min后,110℃冷凝回流反应5h,过滤,洗涤,真空干燥(80℃),得到端氨基修饰的MPS(AP-MPS)。将G-POSS溶解在适量甲苯中,并把AP-MPS加入上述溶液中,超声分散。100℃下回流反应2h,将所得产物粉碎即得POSS-MPS(其中POSS的质量分数为40%)。POSS-MPS的合成路线图如图1所示。

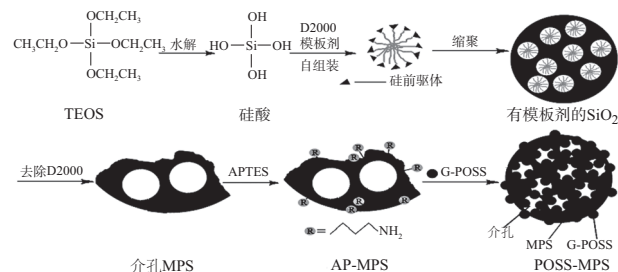


图1 POSS-MPS的合成路线图

(2) CE/POSS-MPS 复合材料的制备。

向熔融状态 CE 中分别加入 0.5 份,1 份,2 份和 4 份的 POSS-MPS,均匀搅拌,超声分散后,加入催化剂 DBTDL,在真空干燥箱中除去气泡,然后浇注到玻璃模具中,置入烘箱中固化,固化工艺为 $150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+180^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+200^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+220^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$,得到浇铸体试样,然后在 240°C 下后处理 4 h,即可得 CE/POSS-MPS 复合材料。采用相同工艺制备 MPS 用量为 0.5 份,1 份,2 份,4 份的 CE/MPS 复合材料及纯 CE。

1.4 性能测试与结构表征

利用 FTIR 仪对 POSS-MPS 进行结构分析;

利用 XRD 仪测定 POSS-MPS 的介观有序性;

利用 N_2 吸附-脱附物理吸附仪测定 POSS-MPS 的孔容 (V_{BJH})、孔径 (D_{BJH})、比表面积 (S_{BET});

利用 XPS 仪测定 POSS-MPS 界面处的 C, O 和 Si 元素电子能谱;

利用 SEM 在 10 kV 加速电压下观察复合材料试样断裂面形貌,测试前向试样表面喷金 1 min 增加其导电性;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

利用 TG 分析仪测试复合材料的热稳定性, N_2 气氛,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试范围 $30\sim 800^{\circ}\text{C}$;

利用 DSC 仪测试复合材料的玻璃化转变温度 (T_g), N_2 气氛,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试范围 $25\sim 300^{\circ}\text{C}$;

利用高频 Q 表测定复合材料的介电性能,测试温度 25°C ,测试频率为 1 MHz,试样厚度为 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的结构分析

(1) FTIR 分析。

为除去未与 MPS 的氨基进行反应的 POSS,利用丙酮对制备的 POSS-MPS 进行了处理,所得产物为 A-POSS-MPS。图 2 为 G-POSS, AP-MPS, POSS-MPS 和 A-POSS-MPS 的 FTIR 谱图。由图 2 可以发现,上述 4 种填料在 $804, 1085\text{ cm}^{-1}$ 处均存在 Si—O—Si 的非对称和对称伸缩振动吸收峰,说明其主要的结构为 Si—O—Si。AP-MPS 在 $3440, 1653\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 Si—OH 和 O—H 的弯曲振动峰,其中部分包含 $-\text{NH}_2$ 在 3440 cm^{-1} 附近的伸缩振动吸收峰,说明 $-\text{NH}_2$ 成功接在 MPS 上。相对于 G-POSS, POSS-MPS 在 908 cm^{-1} 处的环氧

基吸收峰强度变弱,说明 G-POSS 上的部分环氧基与 AP-MPS 的氨基发生反应,而 POSS-MPS 未反应的环氧基可与 CE 反应形成化学键合,能够提高 POSS-MPS 与 CE 基体界面的相互作用。由图 2 还可以看出, POSS-MPS 和 A-POSS-MPS 的结构基本相似,表明 G-POSS 在 MPS 上实现了较为完全的接枝反应,而不是普通的附着在 MPS 表面上。因此,在之后的实验中,均直接采用 POSS-MPS 进行实验。

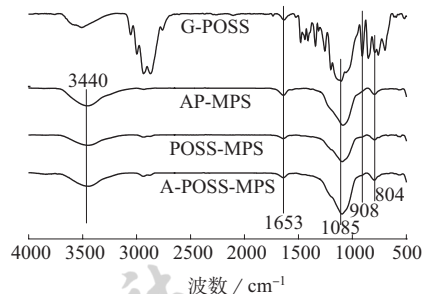


图 2 G-POSS, AP-MPS, POSS-MPS, A-POSS-MPS 的 FTIR 谱图

(2) XPS 分析。

图 3 为 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 XPS 谱图。由图 3 可以看出, MPS 的特征峰出现在 103, 152 eV 和 532 eV 处,分别对应于 Si_{2p} , Si_{2s} 和 O_{1s} 。而 AP-MPS 的 XPS 谱图上增加了两个位于 284 eV 和 399 eV 处的特征峰,分别对应于 C_{1s} 和 N_{1s} ,主要来自 APTES 上的氨基丙基基团,说明 MPS 表面已成功接枝上氨基。另外,由图 3 还可以明显地看出,相比于 AP-MPS, POSS-MPS 中 N_{1s} 所对应的峰明显变弱,即 N 原子的相对用量减少,说明 G-POSS 已对 MPS 修饰成功。

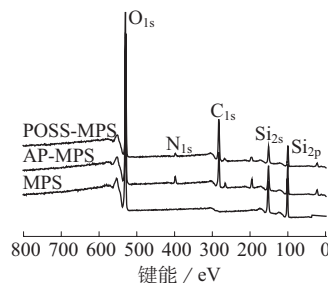


图 3 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 XPS 谱图

(3) XRD 分析。

图 4 为 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 XRD 谱图。由图 4 可以看出,所有曲线均在 $2\theta < 1.5^{\circ}$ 处有且仅有一个强的衍射峰 (100),且 AP-MPS 和 POSS-MPS 的衍射峰较 MPS 的弱。说明 MPS 的介孔结构是短程有序的,且有机化修饰对其介孔有序性无影响,虽然 G-POSS 的引入对 MPS 的部分孔道进行了封闭,但它没有改变 MPS 的蠕虫型结构。

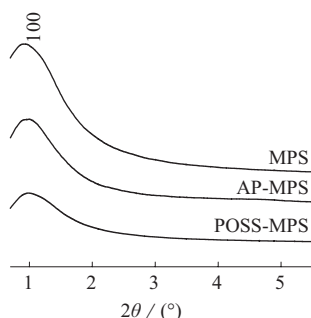


图4 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 XRD 谱图

(4) 孔结构分析。

采用 N_2 等温吸附-脱附法测定了 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 N_2 等温吸附-脱附曲线,发现其均为 IV 型回滞曲线,同时测定了它们的孔径分布曲线,发现其均为单峰。MPS, AP-MPS 和 POSS-

MPS 的 S_{BET} , V_{BJH} 和 D_{BJH} 如表 1 所示。由表 1 可以看出,相对于 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的 S_{BET} , V_{BJH} 和 D_{BJH} 均减小,其中 POSS-MPS 的 S_{BET} , V_{BJH} 和 D_{BJH} 最小,这说明 POSS 对 MPS 中的介孔成功地进行了部分的封闭。

表 1 MPS, AP-MPS 和 POSS-MPS 的孔结构参数

样 品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{BJH}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{BJH}/nm
MPS	672	1.97	11.5
AP-MPS	378	1.26	10.6
POSS-MPS	262	0.64	10.0

2.2 CE/MPS 和 CE/POSS-MPS 复合材料的性能对比分析

表 2 为纯 CE 及填料用量为 0.5 份,1 份,2 份和 4 份的 CE/MPS 和 CE/POSS-MPS 复合材料的力学性能、介电性能和 T_g 。

表 2 纯 CE、CE/MPS、CE/POSS-MPS 复合材料的性能

材料类型	填料用量 / 份	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	冲击强度 / $(kJ \cdot m^{-2})$	介电常数	介电损耗	$T_g / ^\circ C$
CE	0	98.49	3.28	9.21	3.27	0.0119	234
CE/MPS	0.5	116.61	3.74	10.65	3.15	0.0099	236
	1	120.85	3.80	12.48	3.02	0.0090	240
	2	107.59	3.69	9.74	3.09	0.0094	245
	4	102.99	3.40	8.68	3.20	0.0100	242
CE/POSS-MPS	0.5	98.82	3.36	12.92	3.11	0.0098	235
	1	105.27	3.49	14.32	3.08	0.0089	241
	2	112.53	3.44	14.51	2.94	0.0084	245
	4	94.89	3.36	10.03	2.78	0.0079	251

(1) 力学性能。

由表 2 可以看出,与纯 CE 相比,CE/MPS 和 CE/POSS-MPS 复合材料基本表现出增强增韧作用,随 MPS 和 POSS-MPS 用量增加,其冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量呈现先上升后下降的趋势。

对于 CE/MPS 复合材料,当 MPS 的用量为 1 份时,其力学性能达到最佳,弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度相对于纯 CE 分别提高了 22.7%, 15.9% 和 35.5%。对于 CE/POSS-MPS 复合材料,当 POSS-MPS 用量为 2 份时,其综合力学性能达到最优,弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度较纯 CE 分别上升了 14.3%, 4.9% 和 57.5%。总体来看,虽然 CE/POSS-MPS 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量略低于 CE/MPS 复合材料,但其冲击强度比 CE/MPS 复合材料有明显的提高,并且当填料用量较高 (≥ 2 份) 时,两种复合材料的强度和刚性差异变小。这可能是因为 G-POSS 的加入在一定程度上削弱了 MPS 所具有的高硬度二氧化硅骨架结构,从而使 CE/POSS-MPS 复合材料的强度和刚性有所降低,但 MPS 在基体中只能形成有限的物理交联结构,不能与 CE 形成化学键合,当用量较高时会产生

大量沉淀,使 CE/MPS 复合材料在强度和刚性方面的优势变弱;另外,在 MPS 中存在大量的基体有机分子对其孔道的填充现象,这减少了 CE 自由体积的用量,对韧性的提高有不利影响。从 POSS-MPS 的结构分析来看, MPS 周围包裹的 G-POSS 增强了有机与无机相之间的界面作用,能有效的改变裂纹断裂的方向,吸收断裂能,另外笼型结构的 G-POSS 也能为复合材料提供更多的自由体积从而提高复合材料的韧性。

(2) 介电性能。

由表 2 中的介电性能测试结果可知,CE/MPS 和 CE/POSS-MPS 复合材料的介电常数和介电损耗都比纯 CE 的低。随 MPS 用量增加,CE/MPS 复合材料的介电常数和介电损耗先下降后上升,而随 POSS-MPS 用量增加,CE/POSS-MPS 复合材料介电常数逐渐下降,介电损耗也呈此变化规律。当填料用量较小时,两种复合材料的介电性能相差不大,而当填料用量较高时,CE/POSS-MPS 复合材料的介电常数和介电损耗远小于 CE/MPS 复合材料。当 POSS-MPS 质量分数为 4% 时,CE/POSS-MPS 复合材料的介电常数和介电损耗分别降低到

2.78 和 0.0079。

在上述两种复合材料中,储存的空气体积是介电性能的主要影响因素,MPS及POSS-MPS的孔容较大,可以储存介电常数低的空气,并且低用量时两种填料在CE基体中成均匀分布状态,所以可以降低复合材料的介电常数和介电损耗。然而,相对于POSS-MPS,由于MPS未与CE形成化学键合,故随着MPS用量的增加,会造成其在CE基体中发生团聚沉降,产生不均匀分散,形成不良的接触界面,而且还会降低复合材料总的空体积用量,从而使材料的介电常数和介电损耗增加。

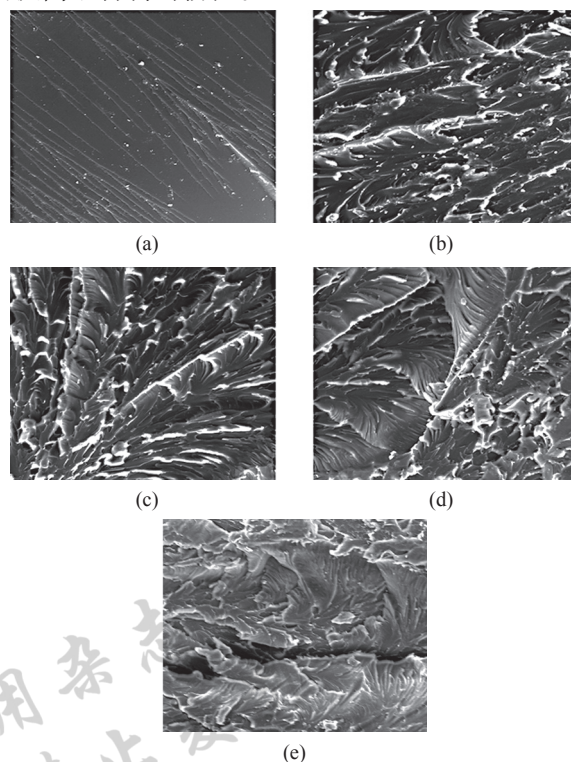
(3) 耐热性能。

T_g 是聚合物材料一项重要的参数,决定着材料的使用温度上限,是表征聚合物材料耐热性能的指标之一。由表2中的DSC测试结果可知,两种复合材料的 T_g 均高于纯CE。随着MPS用量增加,CE/MPS复合材料的 T_g 先升高后下降,而随POSS-MPS用量增加,CE/POSS-MPS复合材料的 T_g 逐渐升高。当两种填料用量较低时,CE/MPS复合材料与CE/POSS-MPS复合材料的 T_g 几乎相同,而当MPS和POSS-MPS的质量分数都为4%时,两种复合材料的 T_g 差异明显,CE/POSS-MPS复合材料的 T_g 达到251℃,比同用量下的CE/MPS复合材料高9℃。这表明向CE中引入高用量的POSS-MPS能更有效地阻止链段的运动和旋转。这是因为G-POSS的环氧基团与CE的氰基间形成的化学键合及物理缠绕限制了体系中柔性结构的运动,并且部分CE渗透进入蠕虫状孔道结构的MPS中,孔道内壁与CE基体形成很好的界面作用,形成物理交联点,这些都抑制了CE分子链的运动,从而使CE的耐热性能大幅度提高。

2.3 CE/POSS-MPS复合材料的微观形貌分析

图5为不同POSS-MPS用量的CE/POSS-MPS复合材料断面的SEM照片。由图5可以看出,纯CE表现出光滑的断裂面,说明其断裂为脆性断裂。所有含有POSS-MPS的复合材料表现出粗糙的断裂面,说明其断裂为韧性断裂。这是因为具有无机核结构的POSS-MPS可以诱导CE基体产生塑性变形,另外通过POSS-MPS的无机氧化硅内核上的环氧基团与CE有机相上的氰基之间的化学键合作用,可提高两相间的界面结合,当受到应力时可诱导产生大量的微裂纹,这些微裂纹吸收大量的能量,而较强的界面结合可吸收能量阻止微裂纹扩展,从

而提高了材料的韧性。

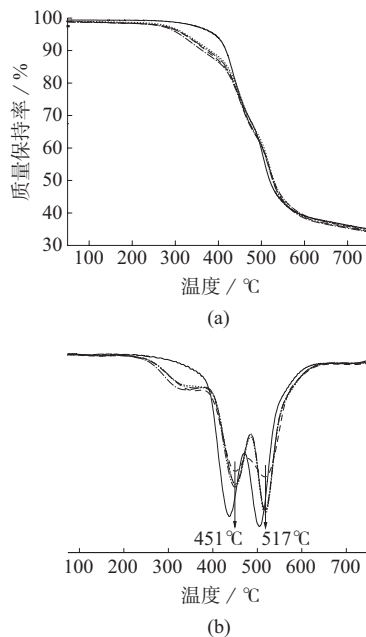


a—0份; b—0.5份; c—1份; d—2份; e—4份

图5 不同POSS-MPS用量的CE/POSS-MPS复合材料断面SEM照片

2.4 CE/POSS-MPS复合材料的热稳定性分析

图6为不同POSS-MPS用量的CE/POSS-MPS复合材料的TG和DTG曲线。



—0份; ---0.5份; 1份; -.-2份; ——4份
a—TG曲线; b—DTG曲线

图6 不同POSS-MPS用量的CE/POSS-MPS复合材料的TG和DTG曲线

由图6可以看出,与纯CE相比,CE/POSS-MPS复合材料的初始分解温度稍微降低,但在高温分解区域的分解有所抑制。这是因为在相对高的温度下,POSS-MPS纳米粒子在材料的表面形成一层二氧化硅保护层,有效的阻止了复合材料的分解。所有复合材料在高温下均呈现出3个分解温度:300℃左右时,聚合物链段上碳氢化合物发生断链;450℃时对应的三嗪环开始断链开环,产生出大量的不稳定分解物;在517℃时,由于聚合物中芳香环的用量增加,出现了芳香环的分解。

3 结论

(1) 成功制备了新型杂化纳米颗粒 POSS-MPS, G-POSS 对 MPS 的孔结构进行了部分封闭,且提供了更多的反应性基团,加强了 CE 和 MPS 间的界面作用。

(2) 添加 MPS 和 POSS-MPS 后,CE 的力学性能和 T_g 明显提高,介电常数和介电损耗明显降低。

(3) CE/POSS-MPS 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量总体上略低于 CE/MPS 复合材料,但其冲击强度比后者有明显的提高。在高填料用量下,与 MPS 相比,POSS-MPS 可以更有效地降低材料的介电常数和介电损耗并大幅提高 T_g ,当 POSS-MPS 质量分数为 4% 时,CE/POSS-MPS 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 2.78 和 0.0079, T_g 达到 251℃。

(4) CE/POSS-MPS 复合材料均表现出韧性断裂的特征,且其高温下的热分解得到明显抑制。

参考文献

- [1] Lin Qilang, Qu Lijuan, Lu Qiufeng, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets / cyanate ester resin composites[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2):330-337.
- [2] Sakthidharan C P, Sundararajan P R, Sarojadevi M, et al. Thermal and mechanical properties of azomethine functionalized cyanate ester / epoxy blends[J]. RSC Advances, 2015, 5(25):19 666-19 674.
- [3] Zhou Cheng, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Novel toughened cyanate ester resin with good dielectric properties and thermal stability by copolymerizing with hyperbranched polysiloxane and epoxy resin[J]. Polymers Advanced Technologies, 2011, 22(5):710-717.
- [4] Lin Yue, Jin Jie, Song Mo, et al. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin / polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52(8):1 716-1 724.
- [5] Liu Jing, Ding Naidong, Xu Renfu, et al. Cyanate ester resin modified by hydroxyl-terminated polybutadiene: Morphology, thermal, and mechanical properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(7):1 404-1 408.
- [6] Rakesh S, Thulasiraman V, Sarojadevi, M, et al. Synthesis, characterization, and thermal properties of cyanate esters with azo linkages[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(1):47-53.
- [7] Ge Ziyi, Tao Zhiqiang, Lin Fan, et al. Synthesis and properties of novel fluorinated epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(1):148-155.
- [8] Yan Zhenlong, Liu Weiqu, Gao Nan, et al. Synthesis and properties of a novel UV-cured fluorinated siloxane graft copolymer for improved surface, dielectric and tribological properties of epoxy acrylate coating[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11):683-691.
- [9] Zhao Xiongyan, Wang Mingzhu, Wang Zhi, et al. Structural and dielectric properties of conjugated polynitrile thin films deposited by plasma polymerization[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(23):8 272-8 277.
- [10] Sasikala T S, Nair B P, Pavithran C, et al. Improved dielectric and mechanical properties of polystyrene-hybrid silica sphere composite induced through bifunctionalization at the interface[J]. Langmuir, 2012, 28(25):9 742-9 747.
- [11] Devaraju S, Vengatesan M R, Selvi M, et al. Mesoporous silica reinforced cyanate ester nanocomposites for low k dielectric applications[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 179:157-164.
- [12] Jiao Jian, Wang lei, Lv Panpan, et al. Low dielectric constant nanoporous silica / PMMA nanocomposites with improved thermal and mechanical properties[J]. Materials Letters, 2013, 109:158-162.
- [13] Jiao Jian, Sun Xin, Pinnavaia T J, et al. Reinforcement of a rubbery epoxy polymer by mesostructured silica and organosilica with wormhole framework structures[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18:1 067-1 074.
- [14] Hu Jiangtao, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Synthesis of mesoporous silica and its modification of bismaleimide / cyanate ester resin with improved thermal and dielectric properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3):454-462.
- [15] Hu Jiaotao, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Preparation and properties of mesoporous silica / bismaleimide / diallylbisphenol composites with improved thermal stability, mechanical and dielectric properties[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(6):555-568.

欢迎订阅, 欢迎投稿, 欢迎刊登广告