

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.003

酚酞型聚芳醚砜改性氰酸酯树脂性能

张国庆¹, 赵道翔², 李刚¹, 宋军军¹, 崔宝军¹, 陈维君¹, 杨杰¹

(1. 黑龙江省科学院石油化学研究院, 哈尔滨 150000; 2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150000)

摘要: 氰酸酯树脂是一种黏接强度高、介电性能优异的耐高温树脂,但因韧性较差严重限制了氰酸酯树脂的应用,采用双酚 E 型氰酸酯(BEDCy)树脂作为基体树脂,酚酞型聚芳醚砜(PES-C)作为增韧剂,通过加热共混得到了 BEDCy/PES-C 树脂。通过拉力机、动态力学热分析、热重(TG)分析、X 射线光电子能谱、阻抗分析和扫描电子显微镜(SEM)测试了 BEDCy/PES-C 树脂对铝材的黏接强度、模量、耐热性、介电性能、微观结构和形貌的影响。结果表明, PES-C 对 BEDCy 树脂的增韧效果显著,以剪切性能为例, BEDCy 树脂在常温下剪切强度由最初的 19.9 MPa 提升至 30.4 MPa,相比纯 BEDCy 树脂提高了 52.8%, 230 °C 下剪切强度提高了 36.7%, 此时, SEM 下也能观察到明显的沟壑状增韧条纹。TG 分析测试表明,少量 PES-C (<40%) 的加入对耐热性能影响并不明显,失重率 5% 时温度基本保持在 418 °C。BEDCy/PES-C 的介电性能也明显提高,当 PES-C 质量分数为 20% 时, 10.1 GHz 下的介电常数为 2.41, 介电损耗为 0.010 6。

关键词: 双酚 E 型氰酸酯; 酚酞型聚芳醚砜; 增韧; 耐高温; 介电常数

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0015-06

Properties of Phenolphthalein Polyaryl Ether Sulfone Modified Cyanate Ester Resin

Zhang Guoqing¹, Zhao Daoxiang², Li Gang¹, Song Junjun¹, Cui Baojun¹, Chen Weijun¹, Yang Jie¹

(1. Institute of Petrochemistry Heilongjiang Academy of Science, Harbin 150000, China;

2. College Of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150000, China)

Abstract : Cyanate resin is a high temperature resistant resin with high adhesive strength and excellent dielectric properties, but the poor toughness severely limits the application scenario of cyanate resin. Bisphenol E-type cyanate ester (BEDCy) resin was used as the base resin, and phenolphthalein polyaryl ether sulfone (PES-C) was used as the toughening agent, and BEDCy/PES-C resins were obtained by heating and blending. The bond strength, modulus, heat resistance, dielectric properties, microstructure and morphology of BEDCy/PES-C resin on aluminium were tested by tensile strength machine, dynamic mechanical-thermal analyser, thermogravimetric apparatus (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy, impedance analyser, and scanning electron microscope (SEM). The results show that the toughening effect of PES-C on the cyanate ester resin is remarkable. Taking the shear performance as an example, the shear strength of the resin is increased from 19.9 MPa to 30.4 MPa at room temperature, which is 52.8% higher than that of the pure BEDCy resin, and the shear strength is increased by 36.7% at 230°C, at which time, obvious groove-like toughening stripes can also be observed under the scanning electron microscope. TG analysis tests show that the addition of a small amount of PES-C (<40%) does not have a significant effect on the heat resistance, and the temperature is basically maintained at 418 °C when the weight loss rate is 5%, and the dielectric properties of BEDCy/PES-C are also significantly improved, when the content of PES-C is 20%, the dielectric constant at 10.1 GHz is 2.41, and dielectric loss is 0.010 6, which is significantly lower than that of pure PES-C.

Keywords : bisphenol E cyanate ester ; phenolphthalein polyaryl ether sulfone ; toughing; high temperature resistance ; dielectric constant

基金项目: 黑龙江省财政厅基金项目(CZKFY2022-2-B001)

通信作者: 赵道翔, 博士研究生, 研究实验员, 主要从事高分子树脂的合成特种胶黏剂的研究

收稿日期: 2023-09-21

引用格式: 张国庆, 赵道翔, 李刚, 等. 酚酞型聚芳醚砜改性氰酸酯树脂性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 15-20.

Zhang Guoqing, Zhao Daoxiang, Li Gang, et al. Properties of phenolphthalein polyaryl ether sulfone modified cyanate ester resin[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 15-20.

氰酸酯树脂(CE)是指含有两个或两个以上—OCN官能团的双酚衍生物。因其在耐湿热、介电性能、力学性能等方面表现优异,自20世纪60年代被德国Bayer公司首次开发出来,一直受到广泛关注。目前CE树脂主要被应用于飞行器的雷达罩,高性能通讯卫星,基站(5G),印刷电路板(PCB)等方面^[1-4]。

CE单体较对称,固化时通过—OCN基团的环化反应形成三嗪环结构,整体结构高度交联^[5-7]。这就使CE的介电常数(ϵ 为2.8~3.2)和介电损耗正切值($\tan\delta$ 为0.002~0.008)很低^[8]。CE固化后的大分子形成一个共振体系,在有外加电磁场频率发生变化时,极化弛豫不明显,具有使用频率带宽(50 Hz~10 GHz)的特点,并且在-160~200 °C的范围内变化依旧不明显^[9-11]。但CE的韧性较差,严重限制了其应用场景。目前增韧改性的研究很多,主要包括热固性树脂改性、热塑性树脂改性、橡胶弹性体改性等主要改性方法^[12-17]。Li等^[18]将双马来酰亚胺树脂和环氧树脂与CE共混不仅提高了韧性,还使耐热性和工艺性有明显提升。Amirova等^[19]发现高分子量PES可以获得双连续和相反转结构,断裂韧性增加至132%。Tang等^[20]通过在环氧树脂和CE共混物中添加端羧基丁腈橡胶(CTBN)使断裂伸长率提高40%,并且CTBN有催化作用,可以降低共混物的固化温度。

大多研究在提升CE韧性的同时会降低树脂的介电性能和耐热性能,采用低介电常数(2.6)和介电损耗(0.008)的酚酞型聚芳醚砜(PES-C)作为增韧树脂对双酚E型氰酸酯(BEDCy)进行改性,PES-C是热塑性树脂,其加入有望在明显提高BEDCy韧性的基础上,还可以进一步提升介电性能,并且因为PES-C有较高玻璃化转变温度(T_g)(262 °C),预计可以降低改性后对耐热性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BEDCy单体:分析纯,扬州天启新材料股份有限公司;

PES-C:分析纯,中科院应化所徐州工程塑料厂。

1.2 主要仪器及设备

电子拉力机:UTM5504X-HA型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

动态热力学分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700型,广州尼高力公司;

阻抗分析仪:E5071C型,美国Keysight公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-84型,日本电子株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-7000X型,上海岛津有限公司;

热重(TG)分析仪:Q50型,美国TA公司。

1.3 BEDCy/PES-C样品的制备

将PES-C以5%为梯度加入到BEDCy中,在60 °C(10 h)条件下将PES-C溶入BEDCy中,得到黄色均一的透明状液体,两者配方比例列于表1。取少许共混物用压膜机压制出厚度为0.2 mm胶膜,另取部分共混物放入特定形状模具中固化出方形(3.5 mm×15 mm×50 mm)和圆形(厚0.6 mm,直径25 mm)样品用于测试。

表1 BEDCy/PES-C配方

材料	试样编号								%
	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	
BADCy	100	95	90	85	80	75	70	65	60
PES-C	0	5	10	15	20	25	30	35	40

1.4 性能测试与表征

黏接性能测试:使用铝合金黏接测试剪切强度,黏接面积为15 mm×30 mm,测试速率2 mm/min。

动态力学热分析:使用三点弯曲法,由常温升至400 °C,升温速率5 °C/min,氮气氛围。

FTIR分析:扫描范围400~4 000 cm⁻¹。

介电性能测试:采用谐振腔法测试频率在2,6,10.1,14.2 GHz和18.3 GHz下的介电常数和介电损耗角正切。

形貌表征:经液氮脆断后,断面镀金,加速电压为20 kV,观察形貌。

TG分析:样品质量5~10 mg,升温速率10 °C/min,氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 样品固化前后基团变化

分别对含有不同含量PES-C的BEDCy/PES-C树脂与未固化的纯BEDCy树脂作FTIR分析,结果如图1所示,未固化曲线没有三嗪环特征振动峰(1 363 cm⁻¹, 1 557 cm⁻¹),有明显的—OCN的伸缩振

动峰($2\ 235\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 269\ \text{cm}^{-1}$)。固化后发现—OCN基团特征峰消失,三嗪环的特征峰明显,且峰值在PES-C含量较高后有降低的趋势,这可能是因为PES-C含量增加影响到了氰酸酯中—OCN基团的环化。

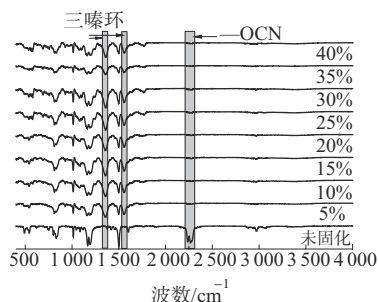


图1 未固化和不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂FTIR谱图

2.2 BEDCy/PES的XRD分析

图2是不同含量PES-C的BEDCy/PES-C树脂的XRD谱图。由图2可以看出,所有曲线均在 $2\theta < 20^\circ$ 时有着明显的衍射峰,说明添加不同质量的PES-C对共混后树脂的分子层间距无明显影响,且PES-C在BEDCy中分散性较好。通过XRD证明各类树脂中分子链间距大体相同,便于分析后面的介电测试情况。

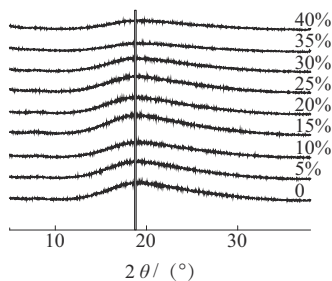
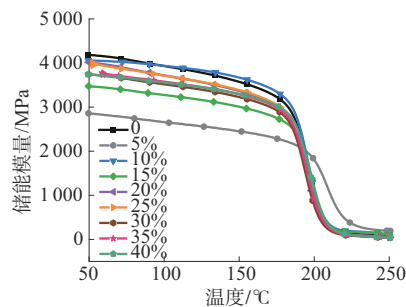


图2 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂XRD谱图

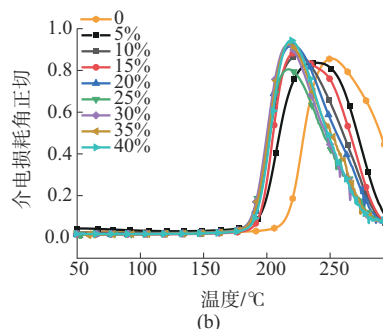
2.3 BEDCy/PES-C耐热分析

为进一步探究BEDCy/PES-C树脂的热力学性能,对以上树脂作DMA测试如图3所示。观察图3a发现,随着PES-C的加入,BEDCy/PES-C树脂的储能模量整体呈上升趋势,说明PES-C的加入对BEDCy增韧明显。储能模量在常温至 $150\ ^\circ\text{C}$ 范围内对温度感知不明显,说明树脂在黏接时,在此温度区间内黏接性能受温度影响不大,但在 $180\ ^\circ\text{C}$ 以后,储能模量急剧下降,意味着在此以后温度变化会明显影响到黏接性能,黏接强度会随着温度的增加而降低,对比常温和 $230\ ^\circ\text{C}$ 黏接强度可以明显证实这一点。由图3b可以看出,PES-C的加入明显降低了BEDCy/PES-C树脂的 T_g ,这是因为PES-C的加

入稀释了BEDCy的浓度,也就使得形成三嗪环变得更困难,从而导致了 T_g 的下降,从图1也可以发现,对应含量PES-C曲线三嗪环峰值下降。 T_g 下降在PES-C达到一定浓度后不再明显,这可能是因为PES-C的 T_g 较高。



(a)



a—储能模量; b—介电损耗角正切

图3 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂DMA曲线

图4为不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂在损失5%质量条件下的温度情况。

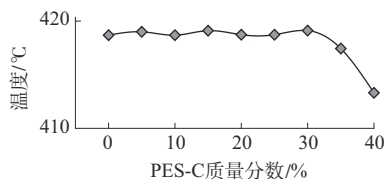


图4 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂TG曲线

从图4可以看出,当PES-C的质量分数达到40%时,BEDCy/PES-C树脂的耐热性明显下降,这可能是PES-C的加入使BEDCy交联密度过低导致的,过低的交联密度使BEDCy/PES-C树脂三嗪环含量低于一个临界值,使分子链之间作用力过低,从而导致耐热性发生骤降。纯BEDCy树脂在 $430.36\ ^\circ\text{C}$ 达到最大分解速率,随着PES-C含量的增加,最大分解速率温度会明显降低。PES-C质量分数达到20%时最大分解速率为 $425.87\ ^\circ\text{C}$,这一温度在PES-C质量分数达到40%时在质量损失5%时达到最低值 $418.57\ ^\circ\text{C}$ 。

2.4 BEDCy/PES-C黏接性能和微观形貌分析

PES-C作为热塑性树脂,可以与氰酸酯形成两相体系,有效地阻止微裂纹的产生,使BEDCy树脂被破坏时所需的能量增大,以达到增韧效果。分别测试在常温、230℃条件下不同PES-C含量下BEDCy/PES-C树脂的剪切强度,如图5所示。通过图5可以看到,相同温度下剪切强度随着PES-C掺杂量的增加有明显的上升趋势,这说明PES-C对BEDCy有明显的增韧效果,常温下在PES-C质量分数达到25%时,剪切强度达到最大值30.4 MPa。但是随着PES-C含量的增加,剪切强度开始有明显的下降趋势,这是因为PES-C的加入,稀释了BEDCy的浓度,使得BEDCy的交联密度下降,从而导致黏接强度下降。在230℃时,剪切强度整体与常温下变化趋势类似,都是先升高后降低的一个变化过程。在230℃条件下,当PES-C质量分数达到20%时,BEDCy/PES-C树脂的剪切强度有最大值26.2 MPa,明显低于常温时的剪切强度,这可能是PES-C的加入使得BEDCy树脂耐热性变差的原因,对比常温和高温最大剪切强度对应的PES-C的含量可以证实这一点,高温在PES-C质量分数为20%时出现峰值,与常温峰值出现在25%时相比,峰值更早出现,证实PES-C的加入降低了耐热性能。观察图5发现前期高温强度高于常温强度,这是因为,此时树脂固化后刚性较大,高温状态下,聚合物分子间作用力减弱,韧性相比常温更好一些,此时韧性的提升能够有效提升树脂的剪切强度,之后树脂本身韧性已经得到改善,高温对韧性的提升反而会降低剪切强度。

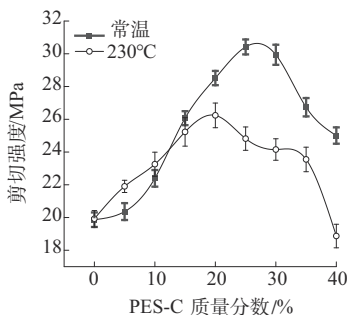
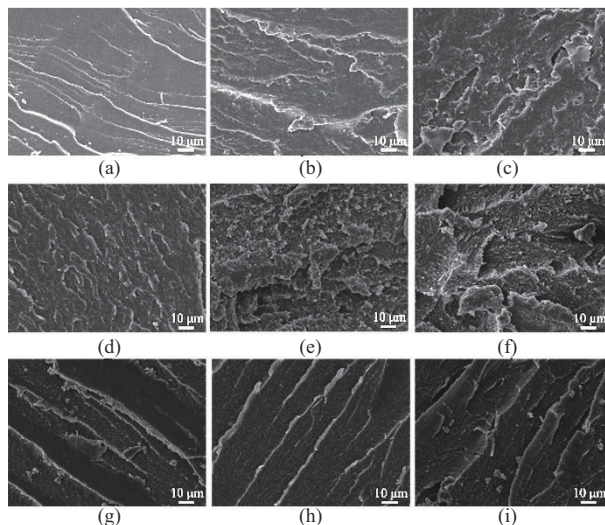


图5 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂在不同温度下的剪切强度

图6是不同含量PES-C的BEDCy/PES-C树脂SEM照片。观察图6a可以看到,断裂面纹路整齐且光滑,呈现出浅的河流状条纹,这是典型的脆性断裂特征。随着PES-C含量的增加,断裂面逐渐粗

糙,韧性特征逐渐显现出来,图6e、图6f中最为明显,此时的断裂面有明显的沟壑形状。粗糙的断口表面有利于通过裂纹路径偏转的方式提高塑性变形能力,抑制裂纹的扩展,提高黏接面断裂所需要的能量,使得试样在更高载荷下才会发生破坏。



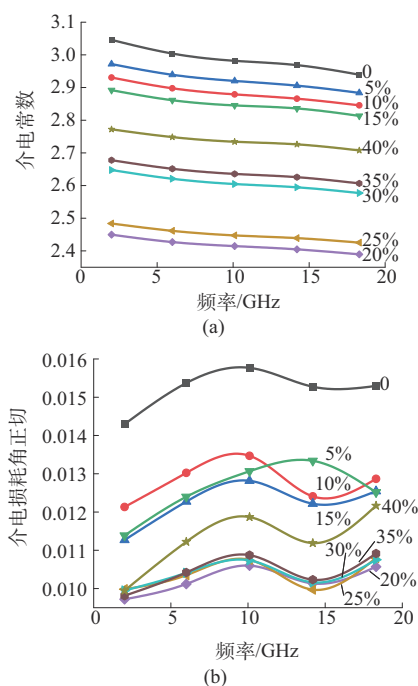
PES-C质量分数:a—0%;b—5%;c—10%;
d—15%;e—20%;f—25%;g—30%;h—35%;i—40%

图6 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂的SEM照片

2.5 BEDCy/PES-C介电性能变化规律分析

BEDCy树脂不同于其他树脂之处在于BEDCy树脂有着优异的介电性能,因此改性后的介电性能是判定BEDCy树脂优劣的一项重要参数。图7是通过波导法测试不同含量PES-C的BEDCy/PES-C树脂的介电常数和介电损耗角正切。对比不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂的介电常数可以发现,添加少数的PES-C并不会增加BEDCy树脂的介电常数,当PES-C质量分数达到20%之前,介电常数一直是下降趋势,这意味着改性后的BEDCy树脂介电性能在逐渐提升,在这之后,随着PES-C含量的增加,BEDCy树脂的介电常数有上升趋势。当PES-C质量分数为20%时,10.1 GHz下的介电常数为2.41,介电损耗为0.010 6。介电损耗角正切的整体趋势也与介电常数大体吻合。这意味着加入适当含量的PES-C不但可以明显提升BEDCy树脂的力学性能,还可以改善BEDCy树脂的介电性能。

影响树脂介电性能的主要因素有以下几点,分别是:①基体树脂本身介电性能;②增强相的介电性能;③基体树脂与增强相两者之间的相容性越好,介电性能越好,反之,越差;④树脂内部的空腔体积越大,介电性能越好。PES-C的介电常数和介



a—介电常数; b—介电损耗角正切

图7 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂在2,6,10.1,14.2,18.3 GHz频率下的介电性能

电损耗正切值较低,与BEDCy树脂共混后,可以适当改善BEDCy树脂的介电性能。通过图2可看出,两者之间界面相容性较好,不存在界面相容性导致介电性能差异化的问题。可能是随着PES-C的加入,使得BEDCy树脂的微观结构发生变化。由此可以确定BEDCy树脂介电常数的这种变化规律应当是受到两方面影响:一是PES-C的低介电常数和低介电损耗角正切,二是BEDCy树脂的交联密度。

为进一步探究介电性能变化的原因,根据公式(1)计算了复合材料中BEDCy树脂的交联密度^[21]。

$$\rho = \frac{E}{3\varphi RT} \quad (1)$$

式中: ρ 为交联密度; φ 为前因子,值为1; T 为绝对温度; R 为气体常数; E 为储能模量,对应的是 T_g 以上40℃的储能模量。

公式一般适用于橡胶平台的聚合物网络,因为此时储能模量只与化学键有关,而与物理效应(如氢键)无关。因此,该公式可用于定性地比较这些树脂的交联度。同时,为了保证每个样品都在橡胶平台上, E 对应于 T_g 以上40℃,从而计算出交联密度 ρ 。

将DMA测试得到的 T_g 与储能模量与公式(1)相结合得到表2,通过表2能够直观地看到,在添加少量的PES-C时(质量分数<15%),BEDCy树脂的交联密度在稳步上升,在这之后交联密度逐渐下降。

在这个过程中PES-C的低介电常数和BEDCy树脂的交联密度都对体系的介电性能有影响,但是在BEDCy树脂中PES-C的质量分数达到20%之前,BEDCy树脂受前者的影响较大,因此随着PES-C的加入BEDCy树脂的介电常数在不断降低。但是在PES-C达到一定含量后,这种效果不再明显,随着PES-C的加入,BEDCy被稀释,浓度降低,导致BEDCy树脂的交联密度下降,使得体系中三嗪环结构被大量破坏,此时,PES-C的低介电常数对BEDCy树脂的影响不再明显,BEDCy的介电性能的降低主导了BEDCy/PES-C树脂的介电性能,使得BEDCy/PES-C树脂的介电常数在20%以后呈现上升趋势。

表2 不同含量的PES-C的BEDCy/PES-C树脂的DMA数据

PES-C质量分数/%	E/MPa	$T_g/^\circ\text{C}$	T/K	$\rho/\times 10^{-3}$
5	33.8	236.3	549.3	2.47
10	63.1	223.5	536.6	4.7
15	63.9	221.9	534.6	4.8
20	45.6	219.7	532.8	3.43
25	31.6	216.9	530.0	2.39
30	28.8	216.7	529.8	2.18
35	26.1	217.6	530.7	1.98
40	24.1	219.0	532.1	1.8

3 结论

通过以BEDCy为基体树脂,加入PES-C共混得到了一种性能较为优异的BEDCy/PES-C树脂。该树脂不仅增韧效果显著,还能提高BEDCy的介电性能。通过测试发现PES-C质量分数为20%时BEDCy/PES-C树脂的综合表现最好,此时的常温剪切强度可以达到30.4 MPa,高温时下降并不明显,230℃时可以达到26.2 MPa。此时它的介电常数在2.41左右,介电损耗角正切为0.010 6。优于纯CE树脂,并且热失重5%时为418℃,相较于改性前基本一致,BEDCy树脂的耐热能力损失较小,由此可以说明PES-C是一种优秀的增韧改性剂,另外改性得到的BEDCy/PES-C树脂也是用于制作发泡胶/复合泡沫的理想材料。

参考文献

- [1] Tang L, Zhang J, Tang Y, et al. Polymer matrix wave-transparent composites: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, Shenyang: Journal Mater Sci Technol, 2021, 75:225-251.
- [2] 陈浩然,荆佳奇,曲广岩,等.高韧性氰酸酯研究现状[J].纤维复合材料,2022,39(2):115-119.
Chen Haoran, Jing Jiaqi, Qu Guangyan, et al. Research status toughness cyanate ester[J]. Fiber Composites, 2022, 39(2):115-119.

- [3] 廖凌元,彭忠泉,章明秋,等.高频印制电路板用低介电高分子材料的研究进展[J].功能高分子学报,2021,34(4):320-335.
Liao Lingyuan, Peng Zhongquan, Zhang Mingqiu, et al. Research progress of low dielectric polymers for high-frequency printed circuit boards[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 320-335.
- [4] Hamerton I, Hay J N. Recent technological developments in cyanate ester resins[J]. High Performance Polymers, 1998, 10(2): 163-174.
- [5] Reams J T, Guenther A J, Lamison K R, et al. Effect of chemical structure and network formation on physical properties of di(cyanate ester) thermosets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, Washington: Amer Chemical Soc, 2012, 4(2):527-535.
- [6] 李栓,张宝艳,石峰晖,等.发泡剂的研究与应用[J].中国胶粘剂, 2021,30(9):55-61.
Li Shuan, Zhang Baoyan, Shi Fenghui, et al. Research and application of foamed structural adhesive[J]. China Adhesives, 2021, 30 (9):55-61.
- [7] Anshin V S. Cyanate Ester monomers and oligomers. overview of the modern research state and perspectives[J]. Polymer Science, Series B, 2022. DOI:10.1134/S156009042200027.
- [8] CG J, Salunke A D, Joshi M, et al. Cyanate ester-epoxy blends toward microwave transparent polymer composites through resin film infusion for wideband electromagnetic applications[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, 61(2):145-160.
- [9] 叶清,袁莽龙,黄发荣.含硅芳炔树脂改性氰酸酯树脂的性能[J].宇航材料工艺,2021,51(2):56-61.
Ye Qing, Yuan Qiaolong, Huang Farong. Properties of cyanate ester modified by silicone-containing arylacetylene resin[J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(2):56-61.
- [10] Gurov D A, Novikov G F. Phase separation during the curing of a cyanate ester oligomer[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, New York: Maik Nauka/Interperiodica/Springer, 2018, 92(7): 1 443-1 446.
- [11] Goyal S, Cochran E W. Cyanate ester composites to improve thermal performance: A review[J]. Polymer International, Hoboken: Wiley, 2022, 71(5):583-589.
- [12] 陶凌云.热固性树脂改性氰酸酯树脂的研究进展[J].绝缘材料, 2019,52(12):10-13.
Tao Lingyun. Research progress of cyanate ester resin modified by thermosetting resin[J]. Insulating Materials, 2019, 52(12): 10-13.
- [13] 乔海涛,包建文,钟翔宇,等.氰酸酯树脂的改性与固化特性分析[J].航空材料学报,2019,39(6):63-72.
Qiao Haitao, Bao Jianwen, Zhong Xiangyu, et al. Modification and thermal analysis for curing properties of cyanate-ester resin [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(6):63-72.
- [14] Wang J L, Liang G Z, Zhao W, et al. Modification of bisphenol a dicyanate ester by carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile and its composites[J]. Polymer Engineering and Science, Hoboken: Wiley, 2006, 46(5):581-587.
- [15] Tang L, Zhang J, Gu J. Random copolymer membrane coated PBO fibers with significantly improved interfacial adhesion for PBO fibers/cyanate ester composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(2):659-668.
- [16] Wang C, Tang Y, Zhou Y, et al. Cyanate ester resins toughened with epoxy-terminated and fluorine-containing polyaryletherketone[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(26):3 753-3 761.
- [17] Huang J G, Li P H, Du W H, et al. Improving the toughness of polycyanate ester by adding epoxy pre-polymer with different molecular weights[J]. Journal of Applied Polymer Science, Hoboken: Wiley, 2020, 137(45). DOI:10.1002/app.49395.
- [18] Li Houyu, Li Changming, Gao Junguo, et al. Ameliorated mechanical and dielectric properties of heat-resistant radome cyanate composites[J]. Molecules, Basel: Mdp, 2020, 25(14): 3 117-3 129.
- [19] Amirova L, Schadt F, Grob M, et al. Properties and structure of high temperature resistant cyanate ester/polyethersulfone blends using solvent-free toughening approach[J]. Polymer Bulletin, New York: Springer, 2022, 79(1):213-225.
- [20] Tang Zhangzhang, Yang Jing, Gong Junhui, et al. Cyanate ester based shape memory polymers with enhanced toughness and tailored property[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 166. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104982.
- [21] Li Xiaodan, Liu Xiaoqing, Liu Hongyu, et al. The low-k epoxy/cyanate nanocomposite modified with epoxy-based POSS: The effect of microstructure on dielectric properties[J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 184. DOI: 10.1016/j. reactfunct-polym.2023.105522.