

国内氰酸酯树脂增韧改性新技术研究进展

王瑞海 李金焕 李勇 胡晶晶 肖军

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

文 摘 从增韧改性 CE 角度出发,介绍了近几年增韧改性氰酸酯树脂的方法,包括纳米粒子(SiO_2 、 SiC)改性、笼型倍半硅氧烷(POSS)改性、热固性树脂(EP、BMI)改性、热塑性树脂改性及其他改性方法,并且着重阐述了增韧机理。

关键词 氰酸酯树脂,增韧改性,新技术

Recent Progress on Toughening Technology of Domestic Cyanate Ester Resin

Wang Ruihai Li Jinhuan Li Yong Hu Jingjing Xiao Jun

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract The paper introduces the methods of the toughening modification cyanate ester resin in recent years, including the nanoparticles(SiO_2 , SiC) modification, polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) modification, thermosetting resin(EP, BMI) modification, thermoplastic resin modification and other modification methods, then the toughening mechanism was discussed.

Key words Cyanate ester resin, Toughening modification, New technology

0 引言

目前 CE 树脂主要应用于宇航电子仪器的印刷电路板(PCB)、飞机的主次承力结构件、高性能雷达天线罩、隐身材料、航空航天结构部件、胶黏剂及导弹材料等^[1-2]。CE 单体的分子结构中含有 2 个或 2 个以上的氰酸酯官能团($-\text{OCN}$),结构通式为: $\text{NCO}-\text{R}^{[3]}-\text{OCN}$,由于结构中的氧原子、氮原子的电负性接近,其结构是共振结构: $-\text{O}=\text{C}=\text{N}$,碳、氮原子之间的 π 键的键能较低,易断裂,故 $-\text{OCN}$ 具有较高的活性^[4-5]。在热和催化剂作用下,CE 发生环化三聚反应,形成具有三嗪环的高度交联网络结构的大分子,故 CE 具有以下特点^[6-10]:优良的力学性能;低的介电常数(2.8~3.2)和极小的介电损耗角正切值(0.002~0.008),高的耐热性;低的吸湿率(<1.5%)。尽管氰酸酯树脂具有很多优异的性能,但是其结构中有大量的芳香环,且分子中的三嗪环结构高度对称、结晶度高及交联密度大,使得固化物体系

的脆性较大。所以 CE 在作为高性能复合材料使用时,其韧性不能满足要求,限制了树脂的推广使用,故需要对其增韧改性^[11]。以热固性树脂和热塑性树脂改性研究开展较早,近些年相继出现各种纳米粒子、倍半硅氧烷、不饱和化合物、晶须、碳纳米管等的改性研究报道。本文针对国内 CE 改性的最新研究报道,简要论述传统的热固性树脂和热塑性树脂改性研究成果,特别对新近出现的 CE 改性方法进行详细阐述。

1 CE 增韧改性方法

1.1 热固性树脂增韧改性

热固性树脂与 CE 共混或共聚是增韧 CE 的重要方法之一,由于加入其他的热固性树脂提高了 CE 的交联密度并且能生成一些韧性基团,故使其韧性得到提高。常用的热固性树脂有环氧树脂(EP)及双马来酰亚胺(BMI)。

EP 与 CE 发生共聚反应,机理研究证实生成氰

收稿日期:2011-12-28

基金项目:博士点基金资助项目(200802871049)

作者简介:王瑞海,1988 年出生,硕士研究生,研究方向为氰酸酯树脂的改性。E-mail:wrh880122@163.com

通讯作者:李金焕,副教授。E-mail:jinhuan_nj@nuaa.edu.cn

脲环、异氰酸酯环、噁唑烷环及三嗪环等复杂的结构组成^[12]。研究表明,EP 对 CE 固化具有明显的催化作用,由于反应初期,使得转化率在短时间内达到较高程度,而随着 EP 和 CE 反应的进行,扩散控制阶段主要是未聚合的 CE 单体形成二聚体、三嗪环及大分子的阶段,故转化率的增加幅度下降。EP 与 CE 共聚可以明显的改善 CE 的韧性,树脂的冲击和弯曲强度随着 EP 用量的增加而增强,EP 的加入使得 CE 的断裂韧性得到改善,但介电性能也略有下降,改性后 CE/EP 体系的介电常数和介电损耗随 EP 用量的增加而增加^[13-14]。

BMI 具有优异的耐热性、耐辐射性及阻燃性,良好的力学性能和尺寸稳定性。其与 CE 共聚或共混反应生成双马来酰亚胺三嗪树脂(BT 树脂),使其韧性获得提高。BT 树脂具有更好的韧性、耐热性及优良的冲击性能,低的介电常数和介电损耗。研究表明,CE/BMI 体系固化温度在 150℃ 左右,而纯 CE 的固化温度在 200℃,BMI 对 CE 的固化具有有效的催化作用,降低了 CE 的固化温度。BMI 与 CE 反应包含三个反应,CE 自聚反应生成三嗪环,BMI 自聚反应以及 CE 与 BMI 共聚生成噁唑和吡啶结构^[15]。由于 BMI 与 CE 反应生成的噁唑和吡啶结构,减小了体系的交联密度,使 CE 的韧性得到提高。

用 EP 和 BMI 共同改性 CE 也有研究报道,改性后的树脂既保持了介电性能、耐热性能和尺寸稳定性等,又改善了 CE 的韧性和模量。

1.2 热塑性树脂增韧改性

热塑性树脂改性氰酸酯树脂,对其玻璃化温度没有影响,但可以有效地改善 CE 体系的脆性,两者熔融共混形成半互穿网络结构(semi-IPN),随着热塑性树脂含量的增加,固化体系出现了相分离(CE 为连续相,热塑性树脂为连续相)、共连续相及相反转(热塑性树脂为连续相,CE 为分散相),热塑性树脂由于在 CE 中富集或形成连续相从而有效地阻止了微裂纹的产生和扩展,故能有效地改善 CE 体系的韧性。

颜红侠等^[16]采用热塑性聚苯醚(PPO)与 CE 共混改性。研究表明,在 CE 中加入适量的 PPO 能大幅度提高其韧性,尤其是当 PPO 含量为 10wt% 时,改性后的体系的冲击强度提高 30.6%,且耐热性下降幅度不大。通过扫描电镜发现,当 PPO 的量较少时,PPO 均匀分散在 CE 基体中,通过引发银纹、诱发剪切带和终止裂纹来提高树脂的韧性;当 PPO 的量较多时,PPO/CE 共混体系则形成连续相来增韧。

还有学者^[17]采用聚砜(PS)与 CE 进行共混以改性。研究表明,PS 有效地降低了 CE 的固化温度,拓宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 5 期

宽了树脂固化温度的范围;固化后的树脂具有相分离结构,且 CE 为连续相;改性后的树脂具有更高的耐热性、耐湿热性及冲击强度;但是,CE/PS 体系复合材料有很少甚至没有相分离,并且弯曲强度有所减小,只保持了冲击强度的性能。所以对于制备 CE/PS 体系复合材料的相分离结构,还有许多工作需要做。

1.3 纳米粒子改性

纳米材料是一种颗粒尺寸在纳米量级(1~100 nm)的超细材料,被誉为是“二十一世纪最有前景的材料之一”^[18]。无机纳米聚合物复合材料是以聚合物为基体(连续相)、无机物填充颗粒以纳米尺度分散于基体中的新型高分子复合材料。与传统的复合材料相比,由于纳米粒子带来的纳米效应和纳米粒子与基体间强的界面相互作用,聚合物基复合材料具有优于相同组份常规聚合物复合材料的力学、热学等各项性能^[19]。无机纳米粒子增强增韧热固性树脂的一般机理是^[20],当材料受到外界的作用力时,会产生银纹,而银纹会进一步发展成为裂纹,此时均匀分散在聚合物基体内的纳米粒子通过活性表面和活性中心与高分子链作用产生特殊的网络结构,使得裂纹又转变成银纹,这样裂纹被终止,从而阻止了进一步的破坏性开裂,故需更大的作用力或更高的能量才能使材料断裂,从而能起到增韧的作用。

纳米 SiO₂ 具有很高的化学稳定性、耐高温性能、较低的线胀系数、良好的力学性能及优异的介电性能,故常用其来改性 CE。纳米 SiO₂ 粒子增韧改性 CE 的原因,主要是由于纳米 SiO₂ 特殊的界面效应,其 SiO₂ 表面 Si—OH 上活泼的 H 与 CE 官能团反应,形成强烈的物理作用与粒子均匀分散在基体大分子网络空隙间,所引发的协同效应而导致的。

王君龙等^[21]研究了在不同配比下,几种纳米 SiO₂ 的工业品和溶胶-凝胶法自制品对双酚 A 型 CE 进行改性。结果表明:SiO₂ 以 15~45 nm 的尺寸分散于 CE 大分子网络结构的空隙间,在结构中具有协同、增强及增韧的作用;当 SiO₂ 含量为 2wt%~4wt% 时,纳米复合材料的力学性能最佳。以 DPI 和 Sol-gel 为例,冲击强度提高了 8%~15%,弯曲强度提高了 44%~73%,达到了增韧的目的。

姚雪丽等^[22]采用高速均质剪切法制备了 SiO₂/CE 纳米复合材料,并研究了该体系的静态、动态力学性能及热稳定性。研究表明:纳米 SiO₂ 的加入提高了复合材料的冲击和弯曲强度;当 SiO₂ 含量为 0.35wt% 时,复合材料的冲击强度比纯 CE 的提高了 88.9%,达到最大值;当 SiO₂ 含量为 0.15wt% 时,复合材料的弯曲强度比纯 CE 的提高了 20.0%,达到最大值;同时复合材料的储能模量和高温损耗模量比纯

CE 树脂的也有明显提高, T_g 比纯 CE 提高了 31.2℃。

纳米 SiC 也具有增强增韧的作用, 当 CE 中引入纳米 SiC 时, 纳米 SiC 以纳米尺寸存在于复合材料中, 与 CE 结合紧密, 连接形态良好, 切面无缝隙, 确保了纳米材料在氰酸酯树脂中发挥有效的改性作用, SiC 中 Si 原子与三嗪环发生了一定的电荷转移, 从而提高了复合材料的储能模量和力学性能, 而经偶联剂处理纳米 SiC 后, 形成的吸附层产生了一系列的位能, 抑制了分散粒子的团聚, 促使其更加均匀稳定地分散, 降低了三嗪环的交联密度, 故既能增强复合材料的韧性又能提高其强度。

王君龙等^[23]利用纳米 SiC 在一定条件下掺入到 CE 中, 并对其进行改性。研究发现, 纳米 SiC 对氰酸酯树脂有明显的催化作用。力学性能测试表明, 当 SiC 的含量为 1wt% 时, 冲击和弯曲强度都达到最大值, 比纯 CE 分别提高了 123.62% 和 140.29%; 改性后的复合材料的 T_g 提高, 具有良好的耐热性和吸水性。DSC 和 TEM 分析测试结果表明, 纳米 SiC 以纳米尺寸存在于复合材料中, 与 CE 结合紧密, 连接形态良好, 切面无缝隙, 确保了纳米材料在 CE 中发挥有效的改性作用。

张学英等^[24]采用模塑成型法制备了 CE/纳米 SiC 复合材料, 分别考察了纳米 SiC 及其经偶联剂 KH560 表面处理对 CE/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响, 并且分析探讨了其作用机理。研究表明: 纳米 SiC 能够有效地改善复合材料的力学性能, 并且经 KH560 表面处理的纳米 SiC 能进一步的提高复合材料的冲击强度和弯曲强度; 当纳米 SiC 含量仅为 1wt% 时, CE/纳米 SiC 复合材料的冲击强度和弯曲强度达到最大值, 比纯 CE 分别提高 73.66% 和 20.85%, 而 CE/纳米 SiC/KH560 复合材料的冲击和弯曲强度比纯 CE 分别提高了 86.26% 和 29.56%。

此外, Sheng xia 等^[25]利用纳米氧化铝改性双酚 E 型 CE, 通过一系列测试分析表明, 改性后的树脂在 200℃ 下能维持其力学性能数百小时, 并且具有很高的储能模量, 但是却降低了其 T_g 。张雪霞^[26]利用纳米 TiO₂ 改性 CE 复合材料, 结果表明, 当 TiO₂ 含量为 3wt% 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及压缩强度都比纯树脂的提高了, 并且其热性能也明显提高。

1.4 笼型倍半硅氧烷增韧改性

笼型倍半硅氧烷 (POSS) 是一类结构式为 $(R_3SiO_{1.5})_n$ 的特殊有机硅化合物, 结构见图 1, R 可以是氢、烷基、烯基、芳基、亚芳基及其衍生物基团, 可以根据需要连接反应性和非反应性的有机官能团, 达到与有机高分子基体反应性相容或分子级分散的目的, 给材料提供了一个很大的设计空间, 最典型的结

构是六面体结构, 简称 T_8 。POSS 分子结构中的无机硅氧结构使其具有优越耐热性、阻燃性及抗辐射性; 其三维尺寸都处于纳米尺度范围内, 具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等, 其结构具有高度的对称性, 这些特殊的结构使 POSS 具有优异的介电性能、光学性能、热力学性能等^[27~28]。将 POSS 接入到高分子基体中, 可以形成性能优异的分子级有机/无机杂化材料, 故 POSS 作为高分子材料的改性剂越来越受到人们的关注^[29]。

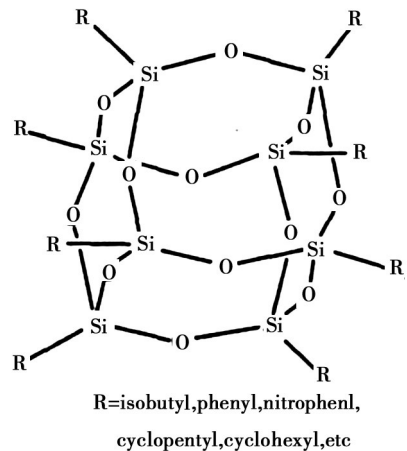


图 1 笼型倍半硅氧烷的结构

Fig. 1 Structures of POSS

商宇飞等^[30]采用环氧基 POSS 对双酚 A 型 CE 和 EP 进行共聚改性。系统地研究了该固化体系的纳米粒子相分散状态、热性能、力学性能及介电性能。结果表明, 当 POSS 含量为 1wt% 时, POSS 呈现出优异分散效果, 且以分子级尺寸均匀地分散在基体树脂中, 接入到了聚合物的分子链段中。XRD 和 DSC 分析表明: 当 POSS 的含量为 1wt% 时, EP-CE/POSS 复合材料较纯 EP/CE 复合材料具有更高的 T_g 、热分解温度及较高的热残余量; 同时, 适量加入 POSS 能提高材料的拉伸和介电性能, 并在宽频率范围内保持恒定。

妙颖等^[31]采用分子中含有反应性环氧基团的倍半硅氧烷 (SSQE) 与 CE 共固化, CE-SSQE 形成了杂化材料。FTIR 谱图分析表明, SSQE 结构成功地引入到 CE 分子链上, 形成了 CE-SSQE 分子水平的杂化材料; 当 SSQE 的摩尔分数较低时杂化材料的 T_g 低于纯 CE 树脂, 但是随着 SSQE 含量的增加, 使得材料的分子链刚性化, 增加了交联密度, 同时较大体积与质量的 SSQE 结构对分子链起到阻碍作用, 从而使 T_g 提高; 且随着 SSQE 含量的增加, 杂化材料的热解温度均高于纯 CE 树脂的热解温度, 较大程度的提高了材料的热残余量。

张增平等^[32]采用甲基 POSS 改性 CE,研究了不同含量的 POSS 对 CE 结构及性能的影响。结果表明,POSS 的加入显著地降低了材料的介电常数,但是介电损耗角的正切值却显著增大;当 POSS 为 10wt% 时,体系的起始热分解温度 (T_{di}) 比纯树脂的提高了 50℃,同时 POSS 的加入使得杂化材料的吸水率明显下降。

Lin 等^[33]制备了三-甲基苯基 POSS/CE 纳米复合材料,并研究了固化动力学,利用 FTIR 和拉曼光谱法对其反应进行了跟踪。研究表明,POSS 对树脂固化反应具有强烈的催化作用,改性体系的活化能随着 POSS 含量的增加而下降。拉曼光谱表明,在此固化反应中,树脂与 POSS 中的—OH 发生反应,生成—O—(C=NH)—O—键。正是由于生成—O—(C=NH)—O—键才使得 POSS 具有强烈的催化作用。

由于 POSS 结构与聚合物基体在纳米水平上的相互作用,POSS 分子就像绳索中的节点一样,通过其扩散和相互间的缔合,发生的分子链缠绕可能决定了材料的物理性能。同时 POSS 分子笼型结构上的 O 原子与树脂中的 Si—O 键、Si—C 键形成氢键作用,并且倍半硅氧烷分子本身具有优良的耐热性,故使得改性后的树脂复合材料的热稳定性得到提高。但是如果加入大量的 POSS 后,POSS 会在树脂基体内出现自聚现象,也会影响树脂的固化程度,导致复合材料的综合性能下降。

除了上面的主流改性方法之外,目前还有其他一

些改性方法报道,如晶须改性、不饱和化合物改性及碳纳米管改性等。

杨莉蓉等^[34]采用多碳纳米管(MWNTs)对环氧树脂/双酚 A 型 CE 体系进行增韧改性。研究表明:由于 MWNTs 分子结构中有—OH,对 CE 自聚有一定的促进作用,故 MWNTs/DGEBA/BACDy 体系的凝胶时间随着 MWNTs 的增加而缩短;当 MWNTs 含量为 1wt% 时,复合材料的冲击和弯曲强度均达到最大值,比未添加分别提高了 15% 和 8%,且复合材料的吸水率有所降低;MWNTs 增韧 CE 的机理可能是桥联效应、拔出效应和裂纹偏转效应。

唐玉生等^[35]采用表面处理过的硼酸铝晶须增韧改性 CE。研究表明,经 KH550 处理过的硼酸铝晶须改性 CE,其弯曲和冲击强度均有所提高,这可能是由于处理过的晶须改性体系的断裂表面积大,可以吸收更多的能量。

张中云等^[36]制备了新型的腰果酚型氰酸酯单体(CNSLCY),并用于改性 BADCy 树脂。研究表明, T_g 随着 CNSLCY 含量的增加而有所降低,CNSLCY 对 BADCy 的热稳定性影响不大;当 CNSLCY 含量为 8wt% 时,固化树脂的综合力学性能最佳,且体系的介电和耐水性能也有所提高。

李静等^[37]用苯乙烯和二乙烯基苯改性氰酸酯树脂,得到黏度低、贮存稳定性好的树脂,且固化物具有较好的综合性能。一些改性氰酸酯性能数据总结列于表 1。

表 1 改性 CE 的性能

Tab. 1 Properties of modified cyanate ester resin

改性方法	冲击强度/kJ·m ⁻²	弯曲强度/MPa	耐热性/℃	T_g /℃	吸水率/%
溶胶凝胶法制纳米 SiO ₂ 改性	14.7	134	-	252	0.460
纳米 SiO ₂ 改性	13.5	139	440	280	-
纳米 SiC 改性	15.1	139	440	226	2.89
KH560 处理纳米 SiC 改性	14.6	146	-	-	-
多壁碳纳米管改性	16.0	137	-	-	2.41
POSS 改性	23.8	79.1	324	208	-
E-51 改性	14.6	-	380	282	<2.00
BMI 改性	18.6	154	410	-	-
EP/BMI/CE 体系	12.2	115	-	248	0.610
聚甲基丙烯酸甲酯	15.5	146	-	245	-
聚乙烯基吡咯烷酮	14.2	120	-	-	3.10
聚苯醚(PPO)	15.8	149	-	189	-
聚砜(PS)	14.2	548	-	290	0.870

2 展望

传统方法已经可以使树脂体系的综合性能得到明显的改善,但是改性后的体系部分性能却有所下

降。相比较新近出现的改性方法使树脂综合性能增强,同时树脂固化工艺的条件趋向更加温和。CE 目前还处于初步研究阶段,虽然经过改性后的树脂具备

了许多优异的综合性能,其应用范围也相对广泛,但是其本身还存在很多不足。未来 CE 的研究重点是,提高 CE 基体和增强纤维之间的界面强度,提高 CE 复合材料的稳定性,降低其加工成型的温度,减少其研制的成本,同时还得保持其特有的耐热性和介电性能等优异性能。随着不断的深入研究,相信 CE 会在不同的领域发挥其特有的作用。

参考文献

[1] 赵磊,梁国正,孟季茹,等. 氰酸酯树脂在导弹材料中的应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(6): 43-50

[2] 赵磊,梁国正,秦华宇,等. 氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(2): 17-21

[3] 欧育湘,孙晓丽,韩廷解. 氰酸酯树脂改性研究进展[J]. 塑料科技, 2010, 38(8): 87

[4] 陈淑海,王浩静. 氰酸酯树脂增韧改性研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(2): 57-60

[5] Roman W, Hillermeier Brian S, Hayes, et al. Processing of highly elastomeric toughened cyanate esters through a modified resin transfer molding technique[J]. Polymer Composites, 1999, 20(1): 155-165

[6] 周宏福,刘润山. 氰酸酯树脂的改性研究[J]. 纤维复合材料, 2009, 1(3): 4-7

[7] 王兆华,曾金芳,等. 氰酸酯树脂结晶性研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(1): 12-18

[8] 李倩,颜红侠,王倩倩,等. 环氧基硅烷改性氰酸酯树脂的性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(9): 1-4

[9] 刘琳,戴光宇,蒋望. 碳纳米管/氰酸酯复合材料的研究[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(4): 457-462

[10] 王薇薇. 氰酸酯树脂改性体系研究[D]. 南京: 南京大学, 2011: 5-7

[11] 吴广磊,寇开昌,晁敏,等. 氰酸酯树脂改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(10): 51-55

[12] 秦华宇,吕玲,梁国正. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究[J]. 机械科学与技术, 2000, 19(10): 137-139

[13] 周忠政,倪礼忠,陈麒. 环氧树脂改性氰酸酯树脂固化体系研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(2): 13-17

[14] 杨洁颖,梁国正,任鹏刚,等. 氰酸酯/环氧树脂体系的研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 21-25

[15] 方芬,颜红侠,张军平,等. 双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 222-225

[16] 颜红侠,梁国正,马晓燕,等. 聚苯醚改性氰酸酯树脂的研究[J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(3): 301-303

[17] Suman J N, John Kathi, Shekharam Tammishetti. Thermoplastic modification of mono-meric and partially polymerized bisphenol a dicyanate ester[J]. Polymer, 2005, 41: 2963-2972

[18] 王君龙,王闯. 纳米 SiC 改性氰酸酯树脂基复合材料的研究[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 44

[19] 吴利敏,齐暑华,刘乃亮,等. 纳米材料改性酚醛树脂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(4): 58

[20] 张玉龙,王化银. 热固性塑料改性技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 216-220

[21] 王君龙,梁国正,祝保林. 纳米 SiO₂对氰酸酯树脂的增韧改性研究[J]. 宇航学报, 2006, 27(4): 745-750

[22] 姚雪丽,马晓燕,陈芳,等. SiO₂/氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 54-59

[23] 王君龙,王闯. 纳米 SiC 改性氰酸酯树脂基复合材料的研究[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 44-46

[24] 张学英,张文根,祝保林,等. 纳米 SiC 改性氰酸酯树脂的性能及其作用机理[J]. 中国塑料, 2009, 23(1): 43-46

[25] Xia Sheng, Mufit Akinc, et al. Creep behavior of bisphenol E cyanate ester/alumina nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 5892-5899

[26] 张雪霞. 纳米 TiO₂改性氰酸酯复合材料及其抗真空电子辐照研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 4-30

[27] 司凌霞. POSS/环氧树脂/氰酸酯纳米复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010: 11-13

[28] 倪礼忠,周权. 高性能树脂基复合材料[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010: 148-155

[29] 张增平,梁国正,裴建中,等. 笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯树脂杂化材料研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10): 10

[30] 商宇飞,孙晶川,李齐芳. 低介电笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯-环氧树脂复合材料[J]. 功能材料, 2008, 11(39): 1817-1820

[31] 妙颖,张华,颜红侠,等. 氰酸酯-倍半硅氧烷杂化材料制备及其性能研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2): 5-8

[32] 张增平,梁国正,裴建中,等. 笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯树脂杂化材料研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10): 10-13

[33] 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: 1716-1724

[34] 杨莉蓉,何少波,梁国正. 多壁碳纳米管改性氰酸酯树脂体系的研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(3): 1-4

[35] 唐玉生,梁国正,孔杰,等. 硼酸铝晶须改性氰酸酯树脂体系的研究[J]. 材料工程, 2006(7): 28-30

[36] 张中云,王家樑,王帆,等. 新型的单官能团氰酸酯改性氰酸酯树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(2): 34-37

[37] 李静,梁国正. 苯乙烯改性氰酸酯树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2000(10): 37-38

(编辑 任涛)