

酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能

李洪峰^{*1}, 曲春艳¹, 王德志¹, 刘仲良², 宿凯¹, 肖万宝¹

(1. 黑龙江省科学院石油化学研究院, 哈尔滨 150040; 2. 东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 采用酸化处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)增强双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯(BCE-NCE)树脂。通过 SEM、TEM 对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料微观结构进行表征, 利用 DSC、DMA 和 TG/DTA 对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料热性能进行研究, 采用电子拉力机对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料力学性能进行测试, 采用谐振腔法对 MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料介电性能进行测试。结果表明, 混酸处理过的 MWCNTs 在 BCE-NCE 树脂基体中的分散效果较好。MWCNTs 对 BCE-NCE 树脂热力学性能影响不大, 当 MWCNTs 添加量为 0.8wt% 时, BCE-NCE 树脂玻璃化转变温度(T_g)从 298℃ 下降到 285℃, 但仍维持较高水平。当 MWCNTs 添加量为 0.6wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料冲击强度为 11.40 kJ/m², 提高了 40.7%。MWCNTs 的加入增加了 BCE-NCE 树脂介电常数和介电损耗, 当 MWCNTs 添加量为 0.8wt%、频率为 1 GHz 时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料介电常数为 5.1, 介电损耗为 0.032。因此, MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料未来可在耐高温复合材料和电子等行业应用。

关键词: 氰酸酯树脂; 碳纳米管; 共混改性; 韧性; 介电性能

中图分类号: TB332; TQ323.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)11-2973-06

Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/ cyanate ester resin composites

LI Hongfeng^{*1}, QU Chunyan¹, WANG Dezhi¹, LIU Zhongliang², SU Kai¹, XIAO Wanbao¹

(1. Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150040, China;

2. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) treated with mixed acids were used to reinforce the bisphenol A cyanate ester-novolac cyanate ester(BCE-NCE) resin. The microstructure of the MWCNTs/BCE-NCE composites was characterized by SEM and TEM. The thermal performances of the MWCNTs/BCE-NCE composites were investigated by DSC, DMA and TG/DTA. The mechanical properties of the MWCNTs/BCE-NCE composites were investigated by electronic tension machine. The dielectric properties of the MWCNTs/BCE-NCE resin were investigated by cavity resonator method. The results show that the dispersion properties of the treated MWCNTs in the BCE-NCE resin matrix are improved compared with the untreated analogue. MWCNTs have little effect on the BCE-NCE resin thermodynamic properties. Upon addition of 0.8wt% MWCNTs to the BCE-NCE resin, the glass transition temperature(T_g) of the cured MWCNTs/BCE-NCE composites changes from 298℃ to 285℃, maintaining a relatively high value. The BCE-NCE resin impact strength of 0.6wt% MWCNTs is 11.40 kJ/m², and the toughness increases by 40.7%. The dielectric constant and dielectric loss of MWCNTs/BCE-NCE composites increase obviously. Upon addition of 0.8wt% of MWCNTs to the resin, the dielectric constant is 5.1 and dielectric loss is 0.032 under 1 GHz frequency. Therefore, the MWCNTs/BCE-NCE composites may be suitable for future applications involving high performance composites and electronic industry.

Keywords: cyanate ester; carbon nanotubes; blending modification; toughness; dielectric property

收稿日期: 2017-12-30; 录用日期: 2018-01-25; 网络出版时间: 2018-03-27 13:20

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180326.001>

基金项目: 中国博士后科学基金(2018M640314); 黑龙江省杰出青年科学基金(JJ2017JQ0018); 黑龙江省科学院杰出青年基金(CXJQ2017SH01)

通讯作者: 李洪峰, 博士, 副研究员, 研究方向为耐高温树脂及胶粘剂 E-mail: lihongfengcn@126.com

引用格式: 李洪峰, 曲春艳, 王德志, 等. 酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 2973-2978.

LI Hongfeng, QU Chunyan, WANG Dezhi, et al. Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2973-2978 (in Chinese).

氰酸酯(CE)树脂具有较高的玻璃化转变温度、优异的介电性能、低的吸湿率、低收缩率、优异的力学性能和胶接性能等^[1-4]。因此,在树脂基复合材料、胶黏剂、电子封装、绝缘功能材料等领域具有独特的应用潜力。但纯 CE 树脂脆性大,对其增韧成为研究重点。橡胶和塑料改性 CE 树脂韧性增加明显,但对其玻璃化转变温度和工艺性能影响较大^[5-9]。

近年来,碳纳米管(CNTs)增强热固性树脂材料成为新的研究热点^[10-14]。洛克希德马丁公司透露 CNTs 增强的环氧复合材料将代替碳纤维复合材料用于 F35 翼尖整流罩。目前,CNTs 增韧改性 CE 树脂的文献鲜有公开报道^[15-18]。另外,CNTs 可提高复合材料介电常数,高介电常数复合材料在微电子领域和电气工程领域具有重要的应用价值。

本文采用工业级多壁碳纳米管(MWCNTs)对 CE 树脂进行改性^[19-20]。双酚 A 型氰酸酯(BCE)树脂固化温度较低,韧性较好,但该树脂常温下为固态,工艺性能无法满足预浸料树脂要求,因此,大量研究都是采用环氧树脂对其工艺性进行改性,但树脂耐热性降低。酚醛型氰酸酯(NCE)树脂常温下为液态树脂,且该树脂耐热性好,玻璃化转变温度较高,NCE 改性 BCE 树脂体系兼容较好的韧性、耐热性且工艺性能可满足预浸料和胶黏剂的使用。

MWCNTs 缠结比较严重且具有很高的表面能,为了改善其在基体树脂中的分散性,提高 MWCNTs 与基体树脂之间的界面结合力,需要对 MWCNTs 进行表面改性。本研究选用浓 H₂SO₄-浓 HNO₃ 的混酸体系对 MWCNTs 进行处理,并对 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的微观形貌进行了探索,最后研究了 MWCNTs 对 BCE-NCE 树脂热性能、力学性能和介电性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

双酚 A 型氰酸酯树脂 BA3000(BCE),工业级,瑞士龙沙公司;酚醛型氰酸酯树脂 PT-30(NCE),工业级,瑞士龙沙公司;工业级多壁碳纳米管(MWCNTs),北京博宇高科新材料技术有限公司;浓 H₂SO₄、浓 HNO₃、丙酮,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 MWCNTs 酸化处理

将 MWCNTs 加入到三口烧瓶中,再加入体积

比为 3 : 1 的浓 H₂SO₄-浓 HNO₃ 混合溶液。将溶液超声分散 30 min,然后冷凝回流,60℃磁力搅拌反应 3 h。混酸处理的 MWCNTs 倒入蒸馏水中,多次洗涤直至滤液呈无色透明且 pH 值为中性。用聚四氟乙烯(PTFE)滤纸抽滤混酸处理的 MWCNTs,抽滤得到的产品在 60℃的真空烘箱中干燥 12 h,用玛瑙研钵研碎酸处理的 MWCNTs,即 MWCNTs—COOH。

1.2.2 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的制备

将 MWCNTs—COOH 加入到丙酮溶液中,混合溶液在超声仪中超声分散 30 min,然后在混合溶液中加入 BCE 和 NCE 树脂,树脂质量比为 BCE : NCE=90 : 10。搅拌至全部溶解。把溶液放进超声仪超声分散 30 min 得到混合均匀的 MWCNTs/BCE-NCE 的丙酮溶液,将混合液倒入铺垫隔离纸的浅盘中,放入 100℃烘箱中干燥 24 h 除去丙酮,得到 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料。

1.2.3 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料浇注体的制备

将 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料放入真空烘箱中在 125~130℃条件真空脱泡 1.5 h,脱泡后趁热浇注到涂有脱模剂预热的模具中,按 160℃×2 h+180℃×3 h+220℃×3 h 进行固化,在烘箱中缓慢冷却到室温后取出。样品编号如表 1 所示。

表 1 多壁碳纳米管/双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯 (MWCNTs/BCE-NCE) 复合材料试样编号及含量

Table 1 Specimen number of multi-walled carbon nanotubes/bisphenol A cyanate ester-novolac cyanate ester (MWCNTs/BCE-NCE) resin composites with different MWCNTs contents					
No.	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Mass fraction of MWCNTs/wt%	0	0.2	0.4	0.6	0.8

1.3 性能测试

采用美国 PE 公司 DSC7 型 DSC 测试试样热性能,升温速率为 5℃/min,测试温度范围为 25~350℃,N₂ 气氛。

按照 GB/T 2567—2008^[22],采用美国 MTS 公司的 ZBC7000 型塑料摆锤冲击试验机测试试样的冲击强度,无缺口试样,冲击样条尺寸为 (80±0.2) mm×(10±0.2) mm×(4.0±0.2) mm,测试 5 个试样。采用美国 Instron4505 型电子材料试验机对试样进行拉伸和弯曲性能测试,测试 5 个试样,拉伸试件为哑铃型,拉伸样条尺寸为 (170±

0.2) mm×(10±0.2) mm×(4.0±0.2) mm, 弯曲样条尺寸为(80±0.2) mm×(15±0.2) mm×(4.0±0.2) mm。

采用日本精工 DMS6100 型 DMA 进行测试, 玻璃化转变温度(T_g)采用三点弯曲加载法, 样条尺寸为 18 mm×5 mm×1.5 mm, 频率为 1 Hz, 升温速率为 5℃/min。采用美国 PE 公司 TGA4000TG 型 TGA 进行测试, 采用热失重法, 条件: N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 测试温度范围为 25~900℃。采用日本电子株式会社 JEM-2100 型 TEM 对 MWCNTs 在树脂中的分布情况进行扫描, 采用美国飞利浦公司 FEI Sirion 型 SEM, 观察试样固化产物断面的微观形态。试样经过液氮冷冻后脆断, 断面喷金处理。采用美国 Keysight 公司 N5234A-200 型介电测试仪对试样介电性能进行测试。谐振腔法, 试样形状为圆形, 直径为(40±0.2) mm, 厚度为(2±0.2) mm。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs/BCE-NCE 的微观结构

图 1 为 MWCNTs 酸化处理前后的 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 SEM 图像。可以看到, 酸化处理前的 MWCNTs 团聚现象严重, 在 BCE-NCE 树脂基体中的分散情况不理想, 断面平滑, 呈现典型的脆性断裂。酸化处理后 MWCNTs 在 BCE-NCE 树脂中没有明显的团聚现象, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料断面粗糙, 断裂面出现大量韧窝, 呈现韧性断裂。图 2 为酸化处理前后 MWCNTs/BCE-NCE 的 TEM 图像。可以看出, 酸化处理前 MWCNTs 出现缠绕现象, 酸化处理后 MWCNTs 可均匀分散在 BCE-NCE 树脂中。

结果表明, 使用混酸处理之后, MWCNTs 的缠绕及团聚情况有所改善, 在 BCE-NCE 树脂基体

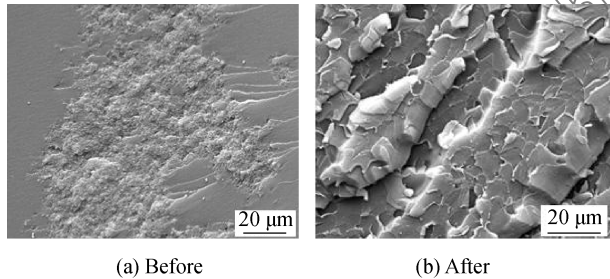


图 1 MWCNTs 酸化处理前后 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料固化后断裂面 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of cured MWCNTs/BCE-NCE composite before and after MWCNTs being treated with acid

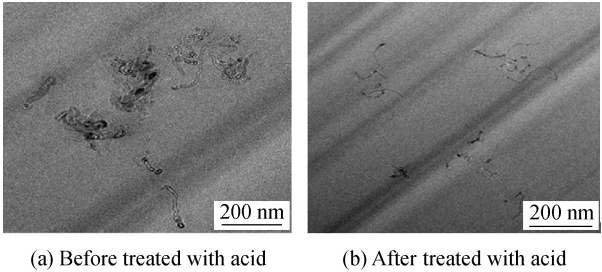


图 2 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of cured MWCNTs/BCE-NCE composite

中分散效果较好。下文进行的实验都是采用混酸处理后的 MWCNTs。

2.2 MWCNTs/BCE-NCE 的固化温度

图 3 为不同含量的 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 DSC 曲线。可知, BCE-NCE 树脂中加入 MWCNTs 后, 反应峰顶温度向高温方向移动, 0#~4# 试样对应的峰顶反应温度依次为 241.3℃、242.7℃、244.5℃、245.2℃、246.2℃。这是因为 MWCNTs 的加入对 CE 分子间的反应起到了阻聚作用, 虽然 MWCNTs 中的羟基和羧基可以促进 CE 树脂反应, 但 MWCNTs 含量太少, 阻聚作用仍占主导, 所以反应放热峰顶温度逐渐升高。

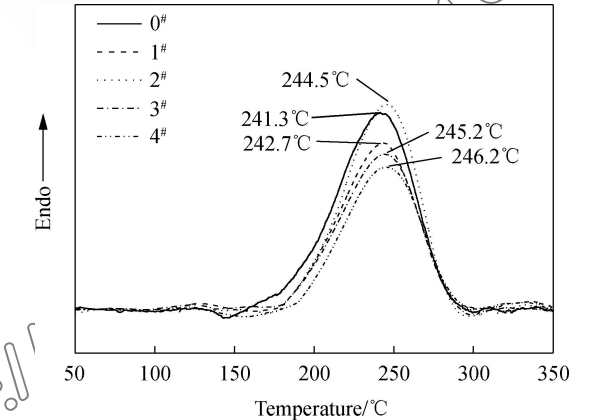


图 3 不同含量 MWCNTs 的 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of MWCNTs/BCE-NCE composite containing different mass fraction of MWCNTs

2.3 MWCNTs/BCE-NCE 的力学性能

图 4 为 MWCNTs 含量对 MWCNTs/BCE-NCE 冲击强度的影响。可以看到, 随着 MWCNTs 用量增加, MWCNTs/BCE-NCE 冲击强度逐渐增加, 当 MWCNTs 用量为 0.6wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料冲击强度为 11.40 kJ/m², 提高了 40.7%。当 MWCNTs 用量为 0.8wt% 时,

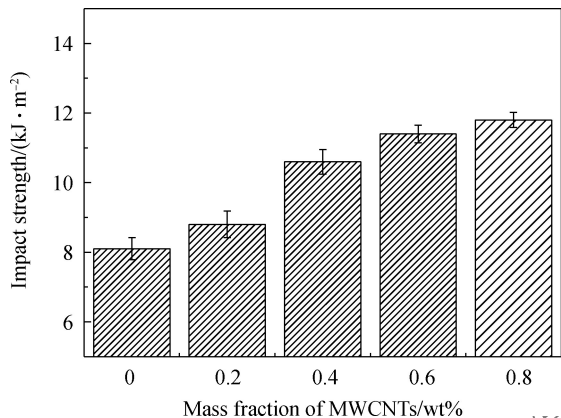


图4 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的冲击强度

Fig. 4 Impact strength of MWCNTs/BCE-NCE composites

MWCNTs/BCE-NCE 复合材料冲击强度增加趋势放缓,这可能是由于随着 MWCNTs 用量的提高,在 BCE-NCE 树脂中产生了缠绕现象造成缺陷。

图5为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的拉伸性能。可以看出, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的拉伸强度和拉伸模量并未受到太大的影响,当 MWCNTs 的含量为 0.6wt% 时,拉伸模量和拉伸强度小幅提高,拉伸强度从 83.6 MPa 增加到 85.9 MPa; 拉伸模量从 4 170 MPa 增加到 4 250 MPa。

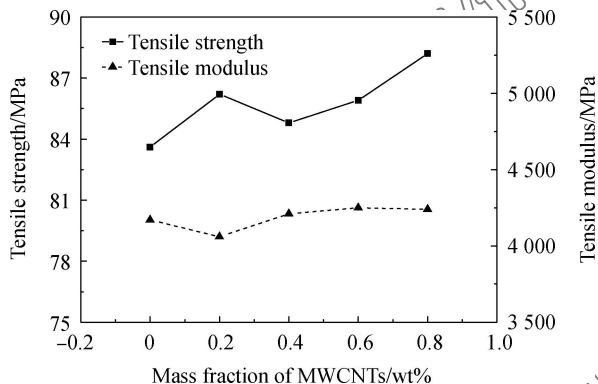


图5 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的拉伸性能

Fig. 5 Tensile properties of MWCNTs/BCE-NCE composites

图6为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的弯曲性能。可以看出, MWCNTs 的加入对 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的弯曲模量几乎没有影响,虽然弯曲强度有所下降,但仍可保持在较高水平。

2.4 MWCNTs/BCE-NCE 耐热性能

图7为 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料固化后 DMA 曲线。可以看出,加入 MWCNTs 后 MWCNTs/BCE-NCE 的玻璃化转变温度(T_g)有所降低,

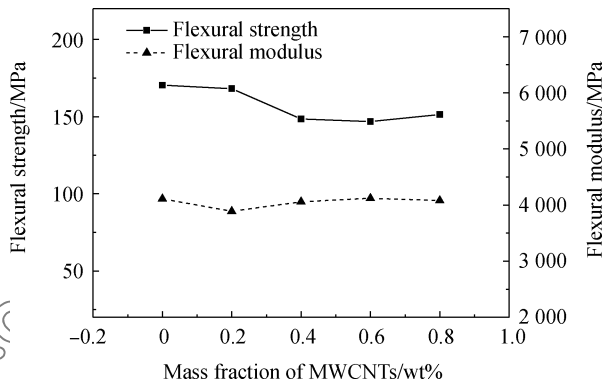


图6 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料弯曲性能

Fig. 6 Flexural properties of MWCNTs/BCE-NCE composites

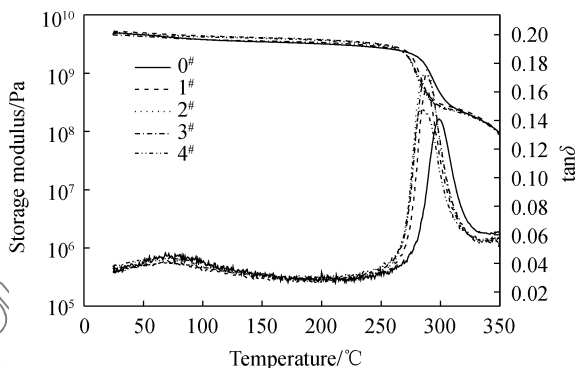


图7 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 7 DMA curves of MWCNTs/BCE-NCE composites

但降低的幅度不大,仍保持在较高水平,加入 MWCNTs 前 BCE-NCE 树脂的 T_g 为 298°C,当加入 0.8wt% MWCNTs 时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂的 T_g 为 285°C。一方面可能是由于 MWCNTs 的加入,使树脂在固化时体系黏度增大,凝胶化提前,影响自由基聚合的碰撞几率;另一方面,虽然接枝了活性基团,但 MWCNTs 表面仍缺少反应基团, MWCNTs 提前诱导 BCE-NCE 树脂固化反应链终止。这两方面共同作用影响了反应活性,导致交联网络结构不完全,降低了 BCE-NCE 树脂的交联密度。BCE-NCE 树脂加入适量的 MWCNTs 后,储能模量稍有提高,这是由于 MWCNTs 本身为高模量材料。在温度达到 266°C 时储能模量几乎没有降低,表现出非常好的高温力学性能。

图8是 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料热失重曲线。可知,以失重 5% 为初始分解温度, 0[#]、1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 体系的初始分解温度分别为 412°C、410°C、401°C、397°C、392°C。加入 MWCNTs 后 MWCNTs/BCE-NCE 的初始分解温度有所降低,

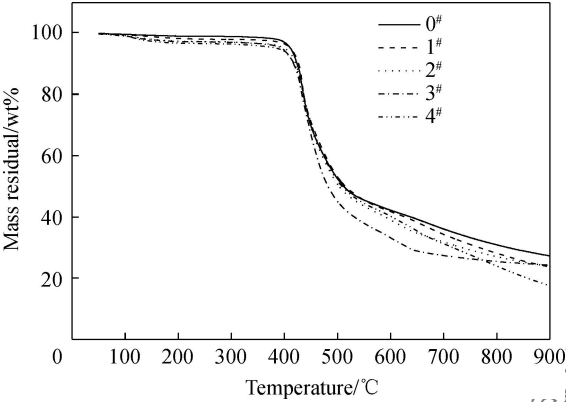


图8 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of MWCNTs/BCE-NCE composites

但降低幅度不大。可能是由于 MWCNTs 的加入降低了 BCE-NCE 树脂的交联密度。

2.5 MWCNTs/BCE-NCE 介电性能

图 9 为频率为 1 GHz 时 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的介电常数和介电损耗。可以看出, MWCNTs 质量分数小于 0.4wt% 时, 复合材料介电常数与 BCE-NCE 树脂基体基本相似, 略有升高。MWCNTs 质量分数大于 0.4wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂复合材料介电常数明显增加。MWCNTs 添加量为 0.6wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料介电常数为 4.2, 介电损耗角正切为 0.026; MWCNTs 添加量为 0.8wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 树脂介电常数为 5.1, 介电损耗角正切为 0.032。MWCNTs 含量为 0.4wt% ~ 0.6wt% 之间时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料出现渗流阈值, 低于该值时介电常数和介电损耗随 MWCNTs 含量的变化很小; 当 MWCNTs 含量高于渗流阈值时, 介电常数随 MWCNTs 含量的增加迅速增大。

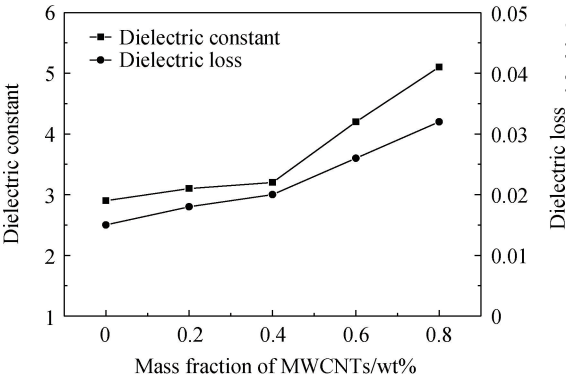


图9 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的介电常数和介电损耗
Fig. 9 Dielectric constant and dielectric loss of MWCNTs/BCE-NCE composites

3 结 论

使用浓 H_2SO_4 -浓 HNO_3 的混酸对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行处理, 用酸化后的 MWCNTs 改性双酚 A 型氰酸酯-酚醛型氰酸酯(BCE-NCE)树脂体系。

(1) 从微观结构可以看到, 混酸处理的 MWCNTs 在 BCE-NCE 树脂中的分散效果较好且呈现一定韧性。

(2) MWCNTs 的加入降低了 BCE-NCE 树脂的玻璃化转变温度(T_g), 但降低的幅度不大, 仍保持在较高水平, 当加入 0.8wt% 的 MWCNTs 后, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的 T_g 为 285°C, 5%热失重温度为 392°C。

(3) 力学性能结果表明, 当 MWCNTs 添加量为 0.6wt% 时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的冲击强度为 11.40 kJ/m², 提高了 40.7%。证明 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料在保持优异热性能的同时具有极为优异的韧性。拉伸性能和弯曲性能变化不大。

(4) MWCNTs 的加入增加了 MWCNTs/BCE-NCE 复合材料介电常数和介电损耗, 当 MWCNTs 添加量为 0.8wt%、频率为 1 GHz 时, MWCNTs/BCE-NCE 复合材料的介电常数为 5.1, 介电损耗为 0.032。

参考文献:

[1] WU Z, ZHAO L, GU L, et al. Improved cyanate resin with low dielectric constant and high toughness prepared using inorganic-organic hybrid porous silica[J]. Chemistry Letters, 2016, 46(1): 139-142.
[2] HAN C, GU A, LIANG G, et al. Carbon nanotubes/cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9): 1321-1328.
[3] WANG Y, KOU K, WU G, et al. The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer[J]. Polymer, 2015, 77: 354-360.
[4] YUAN W, FENG J, JUDEH Z, et al. Use of polyimide-graft-bisphenol a diglycerol acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24): 6542-6554.
[5] WANG B, QIN D, LIANG G, et al. High-k materials with

- low dielectric loss based on two superposed gradient carbon nanotube/cyanate ester composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(30): 15487-15495.
- [6] LI X, GAO H, SCRIVENS W A, et al. Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(11): 1416-1423.
- [7] WANG G, FU G, GAO T, et al. Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radome[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016, 68: 80-86.
- [8] WU H, GU A, LIANG G, et al. Novel permittivity gradient carbon nanotubes/cyanate ester composites with high permittivity and extremely low dielectric loss[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14838-14848.
- [9] 胡松青, 吕强, 王志坤, 等. 碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 12-22.
- HU S Q, LV Q, WANG Z K, et al. Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1): 12-22 (in Chinese).
- [10] FANG Z, WANG J, GU A. Structure and properties of multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2006, 46(5): 670-679.
- [11] MA X, SCARPA F, PENG H X, et al. Design of a hybrid carbon fibre/carbon nanotube composite for enhanced lightning strike resistance[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2015, 47: 367-377.
- [12] GANGULI S, BHUYAN M, ALJIE L, et al. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(13): 3593-3595.
- [13] 王结良, 梁国正, 赵雯, 等. 液体端羧基丁腈橡胶增韧改性氰酸酯树脂[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(1): 1-5.
- WANG J L, LIANG G Z, ZHAO W, et al. Cyanate esters modified by carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(1): 1-5 (in Chinese).
- [14] TANG Y S, KONG J, GU J W, et al. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: Surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48(4): 359-366.
- [15] 范雨娇, 顾轶卓, 邓火英, 等. 碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 332-340.
- FAN Y J, GU Y Z, DENG H Y, et al. Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 332-340 (in Chinese).
- [16] 邢丽英, 蒋诗才, 周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 1-9.
- XING L Y, JIANG S C, ZHOU Z G. Progress of manufacturing technology development of advanced polymer matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 1-9 (in Chinese).
- [17] 刘千立, 王晓蕾, 李敏, 等. 取向碳纳米管膜/氰基树脂复合材料的制备与性能强化机制[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2653-2660.
- LIU Q L, WANG X L, LI M, et al. Fabrication and strengthen mechanisms of aligned carbon nanotube sheet/cyanate resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2653-2660 (in Chinese).
- [18] GU A, LIANG G, LIANG D, et al. Bismaleimide/carbon nanotube hybrids for potential aerospace application I: Static and dynamic mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(10): 835-840.
- [19] 董慧民, 益小苏, 安学锋, 等. 纤维增强热固性聚合物基复合材料层间增韧研究进展[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 273-285.
- DONG H M, YI X S, AN X F, et al. Development of interleaved fibre-reinforced thermoset polymer matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 273-285 (in Chinese).
- [20] 赵新福, 张清杰, 郭健, 等. 环氧化合物上浆处理的 MWCNTs 对 MWCNTs/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 247-255.
- ZHAO X F, ZHANG Q J, GUO J, et al. Effect of epoxide sizing treated MWCNTs on the properties of MWCNTs/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 247-255 (in Chinese).
- [21] 曲春艳, 肖万宝, 王德志, 等. 乙炔基聚酰亚胺/氰酸酯互穿网络结构的固化动力学及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(2): 83-89.
- QU C Y, XIAO W B, WANG D Z, et al. Curing kinetics and properties of ethynyl terminated polyimide and cyanate ester sequential interpenetrating polymer network system[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(2): 83-89 (in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇注体性能试验方法: GBT 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GBT 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).