

功能材料

磷酸铝表面修饰及增强双马来酰亚胺复合材料

牛永安¹, 宋博伦¹, 郑烁今¹, 石增辉¹, 张鑫^{2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以表面修饰的层状磷酸铝 (m-LAP) 为增强材料, 双马来酰亚胺 (BMI) 为基体, 利用机械共混制备了 m-LAP/BMI 复合材料。采用 FTIR 和 XRD 对修饰前后的 LAP 进行了表征, 利用 SEM、电子万能试验机、综合热分析仪、动态热机械分析仪对 m-LAP/BMI 复合材料进行了性能测试。结果表明, m-LAP 与基体之间形成了连续、紧密、低缺陷的界面结合。m-LAP/BMI 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 比纯 BMI (p-BMI) 提高了 12 °C 以上。m-LAP/BMI-3.5 复合材料 (3.5 为 m-LAP 的含量, 以 BMI 树脂预聚物的质量为基准, 下同) 的弯曲强度为 173.37 MPa, 比 p-BMI 提高了 15.1%; 经 300 °C 热处理 6 h 后, 其弯曲强度为未热处理的弯曲强度的 71.2%。m-LAP 的引入及其复合效应使 m-LAP/BMI-3.5 复合材料具有较高的介电性能, 在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 范围, 介电常数为 3.80~4.46, 介电损耗 < 0.02, 表明 m-LAP 与 BMI 交联反应形成的复合相使复合材料的综合性能得到明显提高。

关键词: 聚合物; 复合材料; 界面; 磷酸铝; 表面修饰; 功能材料

中图分类号: TQ323.7; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2417-07

Bismaleimide composites reinforced with surface-modified aluminum phosphate

NIU Yongan¹, SONG Bolun¹, ZHENG Shuojin¹, SHI Zenghui¹, ZHANG Xin^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: m-LAP/BMI composites were synthesized *via* mechanical blending of surface-modified layer aluminum phosphate (m-LAP), which acted as reinforcer and its structure before and after modification was characterized by FTIR and XRD, and the substrate of bismaleimide (BMI), followed by property analyses by SEM, electronic universal testing machine, integrated thermal analyzer and dynamic mechanical analyzer. The results showed that a continuous, tight interface with low defect was formed between m-LAP and BMI matrix, and the glass transition temperature (T_g) of m-LAP/BMI composites was 12 °C higher than that of pure BMI (p-BMI). The flexural strength of m-LAP/BMI-3.5 composites (3.5 refers to m-LAP content based on the mass of BMI prepolymer, the same below) was increased to 173.37 MPa at room temperature, 15.1% higher than that of p-BMI. Moreover, the flexural strength of composite heat treated at 300 °C for 6 h was still maintained 71.2% of the strength without heat treatment. Introduction of m-LAP and its composite effect made the m-LAP/BMI-3.5 composites have higher dielectric properties with a dielectric constant between 3.80 and 4.46 and dielectric loss < 0.02 in the frequency range of 1×10^3 to 1×10^5 Hz, indicating that the composite phase formed by the crosslinking reaction between m-LAP and BMI improved the comprehensive properties of the composites.

Key words: polymers; composites; interface; aluminum phosphate; surface modification; functional materials

收稿日期: 2022-04-06; 定用日期: 2022-06-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220380

基金项目: 国家自然科学基金 (51703134); 辽宁省教育厅面上项目 (LJKZ0428)

作者简介: 牛永安 (1983—), 男, 副教授, E-mail: niuyongan@163.com。联系人: 张鑫 (1983—), 女, 副教授, E-mail: zhangxin0406@126.com。

双马来酰亚胺 (BMI) 是聚酰亚胺树脂发展过程中派生出的一类工艺性能较突出的热固性树脂, 已广泛应用于航空航天、电气绝缘和交通运输等领域^[1]。但在实际应用中, BMI 树脂存在高温力学性能较差、成型加工温度窗口窄、产品介电损耗大等问题^[2], 其工艺性能仍有待提高。片状磷酸铝 (AlPO_4 , 以下简称 LAP) 作为增强材料具有突出的热稳定性、优异的介电性能^[3-4], 然而纯 LAP 在 BMI 基体中容易出现团聚、相界面分离等, 需通过有效的界面修饰进一步提升 LAP/BMI 复合材料的综合性能。

界面行为是决定聚合物基复合材料性能的重要因素, 良好的界面能为复合材料提供力学传递、界面阻断和诱导效应等。表面修饰是改善无机增强材料与聚合物相容性及其在聚合物中分散性的重要方法, 常规方法有偶联剂表面修饰^[5]、有机分散剂修饰^[6]、两亲性粒子修饰^[7]等。但采用常规修饰方法制备 LAP/BMI 复合材料, 通常存在附着能力差、界面结合不牢等问题。近年来, PROUPIN-PEREZ 等^[8]和 ENGEL 等^[9]提出采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 初步修饰 SiO_2 纳米粒子, 再与顺丁烯二酸酐 (MA) 反应形成含有端马来酰亚胺基团的 SiO_2 纳米粒子, 为 LAP 表面修饰提供了新的思路。端马来酰亚胺基团具有高反应活性和耐高温特性, 能参与 BMI 固化反应, 有利于改善复合材料的高温性能。因此, 利用 APTES 与 MA 逐步表面修饰 LAP, 将有效改善 LAP/BMI 复合材料的界面结合和综合性能。

本文拟采用 APTES 与 MA 逐步修饰 LAP 表面, 使 LAP 表面接枝高活性端马来酰亚胺基团, 促进其与 BMI 基体形成化学交联。然后将表面修饰 LAP (m-LAP) 作为增强材料, 以 2,2'-二烯丙基双酚 A (DABPA) 扩链改性 4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷 (BDM) 得到的 BMI 树脂作为基体, 经机械共混、固化制备 m-LAP/BMI 复合材料。通过分析 LAP 修饰前后的结构, 测定 m-LAP/BMI 复合材料的断面形貌, 研究 m-LAP/BMI 复合材料在常温和 300 °C 热处理 6 h 后的力学性能, 确定界面修饰对复合材料力学性能的影响, 掌握复合材料的动态热机械性能和介电性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BDM、APTES, 分析纯, Adamas 公司; DABPA, 工业级, 莱州鑫丰化工有限公司; LAP、MA、对甲苯磺酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲苯、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂有限公司。

Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美

国尼高力公司; TD-3500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 丹东通达公司; STA449C 型综合热分析仪, 德国耐驰公司; RGL-30A 型电子万能试验机, 瑞格尔仪器公司; JSM-6360LV 型高低真空扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; TH2838 精密 LCR 数字电桥, 常州同惠电子公司; Diamond DMA 动态热机械分析仪 (DMA), 美国珀金埃尔默公司。

1.2 方法

1.2.1 m-LAP 的制备

将 1.00 g LAP 加入到 50 mL APTES/甲苯溶液 (体积比为 1:50) 中, 在 80 °C 下搅拌反应 2 h; 再将 0.43 g MA 溶于 5 mL DMF 中, 并将其滴加到上述反应体系中继续反应 2 h, 随后加入 0.04 g 对甲苯磺酸升温至甲苯回流, 在此温度持续反应 2 h。反应结束后降温过滤得到粗产物, 再用无水乙醇洗涤, 80 °C 干燥 2 h 得到 0.958 g m-LAP, 收率约 95.8%。

1.2.2 LAP/BMI 复合材料的制备

首先, 将 BDM 和 DABPA 按物质的量比 1:0.87 混合, 并在 130 °C 下加热反应至半透明状, 制备出 BMI 树脂预聚体。按 100 份 (以质量计, 下同) 预聚体加入 X (1~3.5) 份 LAP (或 m-LAP), 经过搅拌使其均匀分散在树脂预聚体中, 加热后浇铸到成型模具中, 采用 150 °C/2 h、180 °C/2 h、200 °C/2 h、220 °C/2 h 的温度梯度进行固化。其中, 纯 BMI 树脂样品记为 p-BMI, 添加 X 份 LAP 或 m-LAP 制备的复合材料样品分别记为 LAP/BMI- X 或 m-LAP/BMI- X 。

1.3 结构表征与性能测试

采用 KBr 压片法通过 FTIR 表征 LAP、m-LAP 以及 300 °C 处理后 m-LAP/BMI 复合材料的化学结构。采用 XRD 表征 LAP 和 m-LAP 的结晶结构, 测试范围为 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 。使用综合热分析仪测定 m-LAP/BMI 复合材料的耐热性能, 升温速度为 10 °C/min, 温度范围为 40~880 °C, 空气氛围。按照 GB/T 9341—2008 和 GB/T 1040.2—2006, 采用电子万能试验机测试复合材料的力学性能。采用 SEM 观察复合材料样品的弯曲断面形貌。使用精密 LCR 数字电桥测试复合材料在 $1\times 10^3\sim 1\times 10^6$ Hz 频率范围内的介电性能。采用 DMA 测试复合材料在室温到 350 °C (空气环境下) 的动态弯曲力学曲线, 测试频率为 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 LAP 表面修饰前后的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 未修饰 LAP 在 1106 cm^{-1} 处存在明显的 PO_4^{3-} 非对称伸缩振动峰^[10], 且在 3441 cm^{-1} 处存在吸收峰, 说明 LAP 表面存在羟基基团, 提供了与 APTES

偶联反应的活性位点。在表面修饰后 m-LAP 的 FTIR 谱图中, 1633 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=C 键的伸缩振动, 1716 cm^{-1} 处出现 C=O 键的伸缩振动吸收峰^[11], 说明经过两步表面修饰在 LAP 表面成功接枝了马来酰亚胺基团。在 m-LAP 改性 BMI 树脂固化过程中, 马来酰亚胺基团能参与 BMI 树脂的固化反应形成化学键合, 有利于提高二者的界面结合。

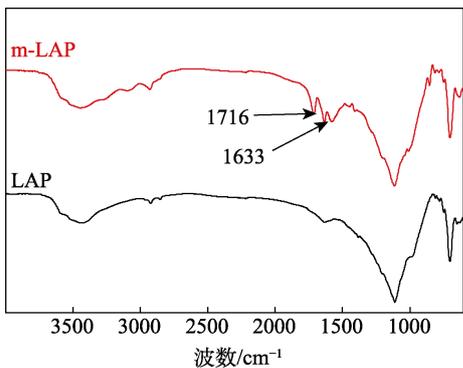


图 1 表面修饰前后 LAP 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of LAP before and after surface modification

图 2 为修饰前后 LAP 的 XRD 谱图。LAP 和 m-LAP 样品在 $2\theta=20.80^\circ$ 、 26.44° 、 36.32° 、 49.64° 、 59.56° 、 67.84° 处均有明显的衍射峰, 与标准卡片

(JCPDS No. 10-0423) 一致, 分别对应于六方晶系 AlPO_4 的(100)、(102)、(110)、(114)、(212)和(206)晶面。LAP 和 m-LAP 样品的衍射峰位置并未发生明显变化, 说明两步修饰法的反应条件较温和, 未使 LAP 产生晶型转变。

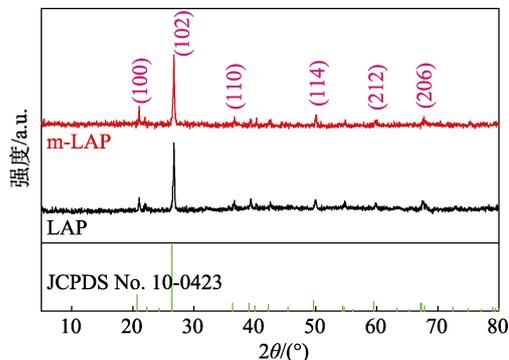


图 2 表面修饰前后 LAP 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of LAP before and after surface modification

LAP 表面修饰反应机理可以归纳为图 3。首先, LAP 表面的羟基与 APTES 发生取代反应^[12], 形成含端氨基的 LAP 接枝产物。然后, 与 MA 经过开环成酸、脱水缩合和亚胺化反应^[13], 在 LAP 表面形成了端马来酰亚胺基团, 使 m-LAP 获得较高化学反应活性与交联能力。

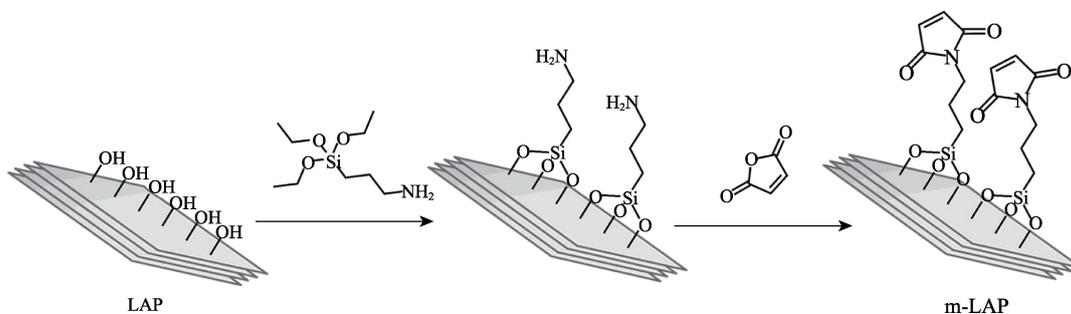
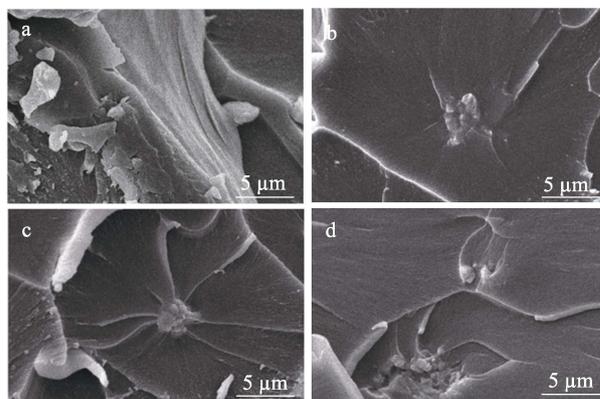


图 3 LAP 表面修饰反应机理
Fig. 3 Reaction mechanism of surface modification of LAP

2.2 复合材料的力学性能

为了研究 m-LAP 与 BMI 树脂的界面结合情况, 采用 SEM 分析了 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲断面形貌, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, m-LAP 与 BMI 基体形成了连续过渡相, 裂纹呈现围绕 m-LAP 放射状延伸。结合 m-LAP 的表面修饰机理, m-LAP 与 BDM 有相同结构, 易与树脂交联固化形成复合相, 有助于改善 m-LAP 与 BMI 树脂的相容性, 提高了 m-LAP 与 BMI 树脂的界面结合强度, 增加界面脱黏难度。在 m-LAP/BMI 复合材料断裂过程中, 裂纹扩展会受到分散于树脂中 m-LAP 复合相的阻碍而使断裂方向发生偏转^[14-15], 因而呈现放射状裂纹。



a—p-BMI; b—m-LAP/BMI-1.0; c—m-LAP/BMI-2.0; d—m-LAP/BMI-3.5
图 4 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲断面的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of bending sections of p-BMI and m-LAP/BMI composites

图 5 为 p-BMI 及其复合材料的常温力学性能。由图 5 可知, m-LAP/BMI 复合材料的弯曲强度随着 m-LAP 含量(以 BMI 预聚体的质量为基准,下同)增加逐渐上升,这说明 m-LAP 与 BMI 形成了复合相,促使 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲性能随 m-LAP 含量增加而逐渐提高。其中, m-LAP/BMI-3.5 样品的平均弯曲强度达 173.37 MPa,比 p-BMI 提高了 15.1%。LAP/BMI 复合材料的拉伸强度随着 LAP 含量的增加而降低,说明 LAP 不能完全与 BMI 良好结合。而 m-LAP/BMI-2.0 和 m-LAP/BMI-3.5 的平均拉伸强度分别为 86.79 和 84.83 MPa,较 p-BMI 提高了 30.6%和 27.6%。究其原因,LAP 粒子分散在 BMI 中,可改善 BMI 的力学性能,但未改性 LAP 粒子与树脂结合得较差,易产生界面脱黏、粒子团聚和沉降等问题,影响力学性能的稳定和提升。而 m-LAP/BMI 复合材料中, m-LAP 和 p-BMI 基体发生化学交联形成复合相,降低了界面脱黏和裂纹扩展,提高了复合材料抵抗裂纹扩展的能力,更有利于提高复合材料的力学强度。

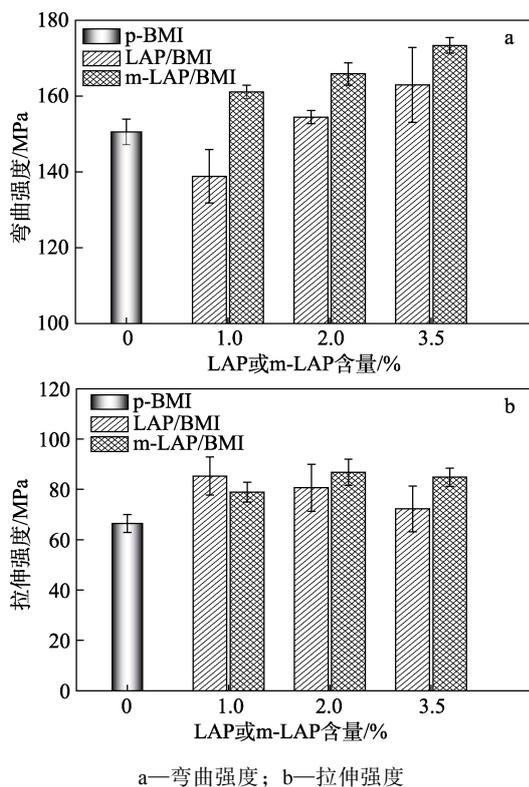


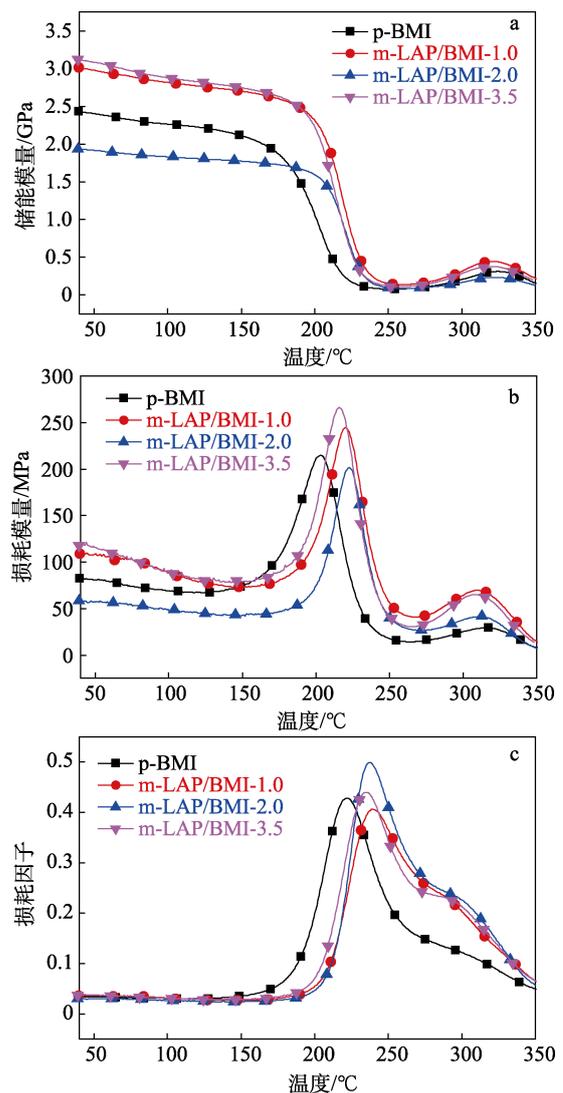
图 5 p-BMI 及其复合材料的常温力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of p-BMI and its composites at room temperature

2.3 复合材料的动态热机械性能

通过 DMA 分析力学状态与时间、温度或频率的关系,可以判断材料随温度变化而发生的状态改变。图 6 为 m-LAP/BMI 复合材料的动态热机械性能。由图 6a 可知, p-BMI 的储能模量在 40~175 °C 区间

内存在一个较宽的高模量玻璃态,意味着材料具有较好的力学性能,但在 175~260 °C 温度区间, p-BMI 的储能强度迅速下降,表明 p-BMI 发生了玻璃化转变,玻璃化转变温度(T_g)为 222.16 °C。随着 m-LAP 的加入, m-LAP/BMI 复合材料在 40~188 °C 区间内呈现高模量状态,说明复合材料的工作温区较宽。m-LAP/BMI-1.0、m-LAP/BMI-2.0、m-LAP/BMI-3.5 的 T_g 分别为 240.04、238.74、234.83,比 p-BMI 分别提高了 17.88、16.58、12.67 °C,幅度都在 12 °C 以上。



a—储能模量; b—损耗模量; c—损耗因子

图 6 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的动态热机械性能
Fig. 6 Dynamic mechanical properties of p-BMI and m-LAP/BMI composites

在多相材料中,根据损耗因子曲线对应的松弛过程可推测材料结构形态的复杂性。图 6b 和 c 中, m-LAP/BMI 复合材料的主峰在高温方向存在重叠峰向高温区移动。在较低温度下,分子运动能力受 BMI 链段约束,材料呈现玻璃态。随着温度的提高,

BMI 链段运动刚性下降, 但聚合物整体黏度较大、内摩擦较高, 力学损耗增加^[16]。结合图 4 中 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲断面形貌, m-LAP 与 BMI 发生交联固化, m-LAP 粒子对 BMI 链段运动产生牵制, 增加了高温段 BMI 内部力学损耗模量, 在损耗因子曲线表现为主峰的高温方向存在重叠峰。

可以推测, m-LAP 分散于 BMI 基体中形成了包覆结构的复合相, 有利于 m-LAP/BMI 复合材料热机械性能提高。m-LAP/BMI 复合材料动态热机械性能的改善主要源于体系中刚性 m-LAP 含量的增加, 使储能模量提升^[17]。说明 m-LAP 与 BMI 基体结合良好, 抑制了 BMI 分子链段的移动^[18]。

2.4 热处理后复合材料的力学性能

图 7 为热处理前后 m-LAP/BMI-3.5 复合材料不同区域的 FTIR 谱图。由图 7 可知, 所有谱图均含有 1707 cm^{-1} 处的 C=O 键的伸缩振动、 1514 cm^{-1} 处的苯环 C=C 键的伸缩振动、 1261 cm^{-1} 处的酰亚胺结构中 C—N—C 键、 1178 cm^{-1} 处的 DABPA 中 C—O 键的伸缩振动吸收峰以及 1093 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 的不对称拉伸振动吸收峰^[19]。热处理后的表面层部分的 C=O 键、C=C 键和 C—O 键吸收峰透过率大幅减弱, 表明热处理后复合材料表面发生部分炭化。 PO_4^{3-} 的高温稳定性较高, 以 PO_4^{3-} 的红外吸收峰为基准可以说明高温处理前后树脂官能团的变化情况。热处理后 m-LAP/BMI-3.5 树脂内芯的特征吸收峰相对面积大于 m-LAP/BMI-3.5 树脂表面炭化层, 因此, 树脂内部成分在高温环境下依然保持稳定^[20]。结合力学性能可知, 在高温环境下复合材料先在树脂表层发生炭化, 使复合材料更容易发生脆性断裂。

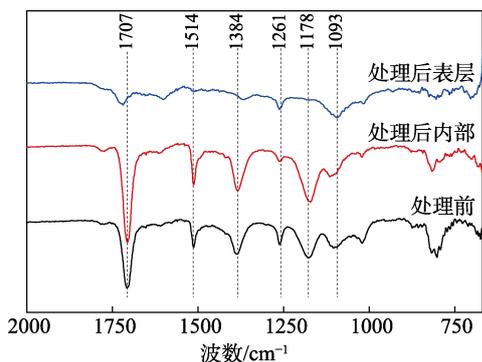


图 7 热处理前后 m-LAP/BMI-3.5 复合材料的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectra of m-LAP/BMI-3.5 composites before and after heat treatment

图 8 对比了经过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理前后 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲性能。由图 8 可知, 热处理后所有样品的力学性能均有下降, 原因主要是表面炭化更容易发生脆性断裂。随着 m-LAP 含量的提高, m-LAP/BMI 复合材料的力学性能保留率 (即

热处理后的弯曲强度占未热处理弯曲强度的百分数) 也逐渐增加。其中, p-BMI 热处理后的弯曲强度仅为热处理前的 56.9%, 而 m-LAP/BMI-3.5 复合材料的弯曲强度保留率达 71.2%。主要原因在于, m-LAP 表面的端马来酰亚胺基团具有较高的耐热性能和反应活性, 抑制了 m-LAP 和 BMI 基体在高温环境下发生相分离, 意味着 m-LAP/BMI 复合材料的力学性能受高温环境影响较小。

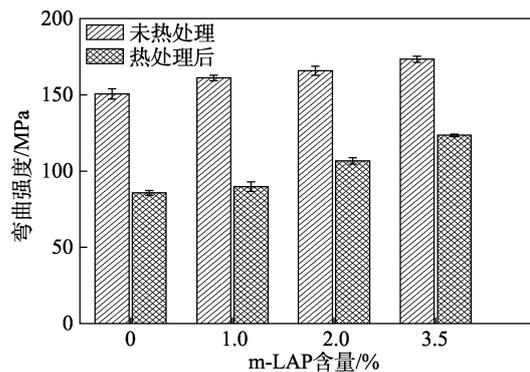
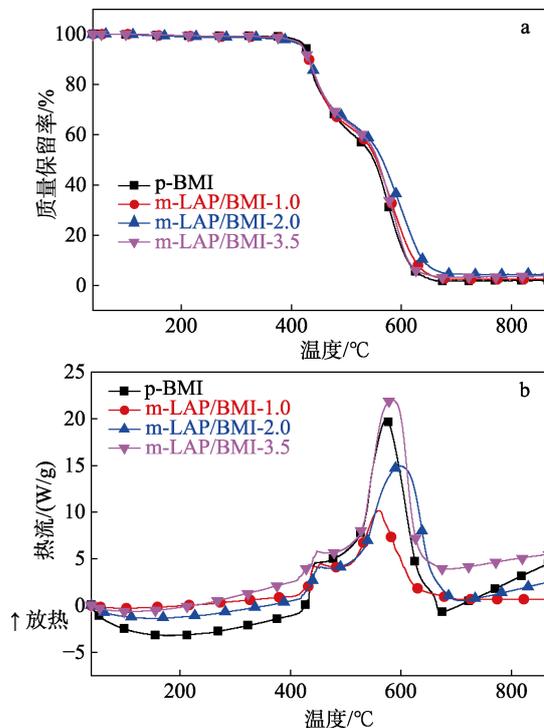


图 8 热处理前后 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的弯曲强度

Fig. 8 Bending strength of p-BMI and m-LAP/BMI composites before and after heating treatment

2.5 复合材料的耐热性能

图 9 所示为空气氛围下 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的耐热性能。



a—热失重曲线; b—差示扫描量热曲线

图 9 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的耐热性能
Fig. 9 Heat-resisting properties of p-BMI and m-LAP/BMI composites

由图 9 可知, BMI 热分解过程主要分两个阶段: 375~480 °C 的低温热分解阶段和 530~660 °C 的高温热分解阶段。结合图 7 的 FTIR 谱图, 热处理后复合材料内部的官能团基本稳定, 而表面炭化层的含氧官能团大大减少, 说明 BMI 表面炭化层能起到热绝缘体和传输屏障作用^[21], 抑制了热氧化分解。但随着温度的升高, 炭化层开始向内部扩散, 促使树脂全面炭化。在高温热分解阶段, 高温产生的氧化自由基使样品逐渐热氧化分解^[22], 但 m-LAP 粒子能够防止热量向树脂内部传递, 从而改善耐热分解性能。此外, m-LAP 还能抑制高温自由基形成而减少 BMI 基体树脂的分解和热破坏^[23-24], 改善 m-LAP/BMI 复合材料的耐高温热分解性能。

综上, 在 375~480 °C 范围内, 复合材料的热分解主要为树脂含氧基团的分解以及表层炭化; 而在 530~660 °C 范围内, 复合材料的热分解则体现为树脂基体的热氧化分解。m-LAP 粒子的加入使复合材料的耐热性得到一定程度的改善。

2.6 材料介电性能

图 10 为 m-LAP/BMI 复合材料的介电性能。

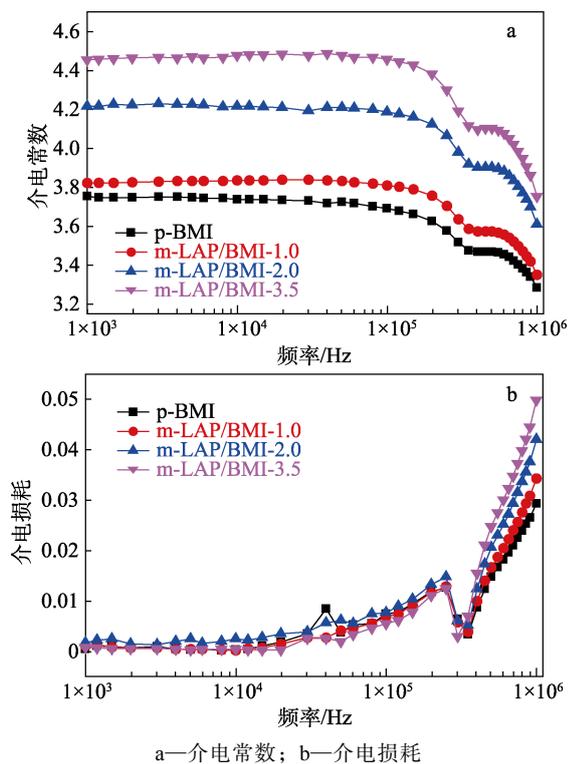


图 10 p-BMI 和 m-LAP/BMI 复合材料的介电性能
Fig. 10 Dielectric properties of p-BMI and m-LAP/BMI composites

由图 10 可知, 在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 的低频范围内, m-LAP/BMI 复合材料的介电常数表现稳定, 介电常数介于 3.80~4.46 之间, 说明其具有良好的宽频区介电常数稳定性^[25]。随着 m-LAP 含量的增加, 介电常数从 p-BMI 的 3.74 提高到 m-LAP/BMI-3.5 的

4.46, 主要是 m-LAP 粒子均匀地分散在 BMI 基体中, 形成了良好的界面结合^[26]。在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Hz 的高频范围内, 所有样品的介电常数呈现下降趋势, 且随着 m-LAP 含量的增加, 高频与低频区的介电常数落差加大, 其中 m-LAP/BMI-3.5 的介电常数落差为 0.37, 而 p-BMI 的仅为 0.27。根据导电填料/聚合物渗透理论^[27], 介电常数随着填料含量的增加而迅速提高。由于 m-LAP 与 BMI 基体形成了复合相, 可能引发电子隧穿效应, 提高 m-LAP/BMI 复合材料的介电常数。但随着频率的增加, 复合相与 m-LAP 偶极子反转跟不上电场的变化速度, 进而形成弛豫, 导致介电常数逐渐下降。图 10b 中, 复合材料在低频区的介电损耗较小, 但随着频率的增加介电损耗也逐渐增加。在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 内, 复合材料的介电损耗最高值仍 < 0.02 , 说明 m-LAP/BMI 复合材料具有低介电损耗特性^[28]。

3 结论

(1) 以 APTES 和 MA 两步表面修饰 LAP 粒子, 成功制备了含端马来酰亚胺基团的 m-LAP 粒子。

(2) m-LAP/BMI-3.5 复合材料的弯曲强度最高达 173.37 MPa, 比纯 BMI 提高了 15.1%; 而 m-LAP/BMI-2.0 复合材料的拉伸强度为 86.79 MPa, 比纯 BMI 提高了 30.6%。

(3) 根据 DMA 分析, m-LAP/BMI 复合材料的 T_g 提高到 234.83~240.04 °C, 增强了高温适用性。同时, m-LAP/BMI 复合材料在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 频率范围的介电常数介于 3.80~4.46 之间, 介电损耗 < 0.02 。

采用 APTES 和 MA 两步表面修饰 LAP 粒子, 能有效改善 m-LAP/BMI 复合材料的界面结合, 提高复合材料的力学性能和介电性能, 增强复合材料的高温适用性, 在耐高温涂层、结构材料、电容器及电介质等领域有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] IREDALE R J, WARD C, HAMERTON I, *et al.* Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 1-21.
- [2] LI X D, HU X Y, LIU X P, *et al.* A novel nanocomposite of NH₂-MIL-125 modified bismaleimide-triazine resin with excellent dielectric properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(2): 51487.
- [3] YAN W, XIE P, YANG Z W, *et al.* Flame-retardant behaviors of aluminum phosphates coated sepiolite in epoxy resin[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2021, 39(1): 3-18.
- [4] YAN S C, XUE Y H, YANG Y L, *et al.* Thermal, mechanical, and dielectric properties of aluminum silicate fiber reinforced aluminum phosphate-poly(ether sulfone) layered composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(47): 45542.
- [5] WANG C J (王成江), FAN Z Y (范正阳), ZHAO N (赵宁), *et al.*

- Adhesion of SiO₂-methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents[J]. *Journal of composite materials (复合材料学报)*, 2020, 37(12): 3079-3090.
- [6] GONG B R (贡宝仁), YAO C (姚超), CHEN Q (陈群), *et al.* Study on organic surface modification of nanosized TiO₂ with stearic acid[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2011, 39(1): 74-78.
- [7] YANG Y J (杨亚娟). Surface modification of Janus and SiO₂ particles and electrochemical sensor preparation for analysis applications[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2019.
- [8] PROUPIN-PEREZ M, COSSTICK R, LIZ-MARZAN L, *et al.* Studies on the attachment of DNA to silica-coated nanoparticles through a Diels-Alder reaction[J]. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*, 2005, 24(5/6/7): 1075-1079.
- [9] ENGEL T, KICKELBICK G. Thermoreversible reactions on inorganic nanoparticle surfaces: Diels-Alder reactions on sterically crowded surfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(2): 149-157.
- [10] STEFANOVSKY S, STEFANOVSKY O, MYASOEDOV B, *et al.* The phase composition, structure, and hydrolytic durability of sodium-aluminum-(iron)-phosphate glassy materials doped with lanthanum, cerium, europium, and gadolinium oxides[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 421-428.
- [11] AGUIAR E, DA SILVA J, RAMOS M. A theoretical study of the vibrational spectrum of maleimide[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 993(1/2/3): 431-434.
- [12] JANG I, SHIN K, YANG I, *et al.* Enhancement of thermal conductivity of BN/epoxy composite through surface modification with silane coupling agents[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 518: 64-72.
- [13] WANG J J, CHERN Y T, CHUNG M A. Synthesis and characterization of new poly(*N*-1-adamantylmaleimide) and poly(*N*-1-diamantylmaleimide)[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34(16): 3345-3354.
- [14] OOSTERBEEK R, ZHANG X C, BEST S, *et al.* A technique for improving dispersion within polymer-glass composites using polymer precipitation[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 123: 104767.
- [15] YAO H R (姚红蕊), BI W Y (毕文雅), JIANG Y (姜岩), *et al.* Research progress on protective properties of epoxy coatings reinforced by nanometer oxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 662-671.
- [16] TAN Y (谭宇), YAO J (姚进), ZHU H P (朱和平). Preparation and properties of silicone rubber foam/hollow glass beads composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1629-1635.
- [17] XIA L L, XU Y, WANG K X, *et al.* Preparation and properties of modified bismaleimide resins by novel bismaleimide containing 1,3,4-oxadiazole[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(3): 266-276.
- [18] BABU N, MUTHUKUMARAN S, AROKIASAMY S, *et al.* Thermal and mechanical behavior of the coir powder filled polyester micro-composites[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2020, 17(7): 1058-1068.
- [19] SHIBATA M, TERAMOTO N, SHIMASAKI T, *et al.* High-performance bio-based bismaleimide resins using succinic acid and eugenol[J]. *Polymer Journal*, 2011, 43(11): 916-922.
- [20] ZHUO D X, GU A J, LIANG G Z, *et al.* Flame retardancy materials based on a novel fully end-capped hyperbranched polysiloxane and bismaleimide/diallylbisphenol A resin with simultaneously improved integrated performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18): 6584-6594.
- [21] WANG Z, WU W, WAGNER M, *et al.* Synthesis of DV-GO and its effect on the fire safety and thermal stability of bismaleimide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 128: 209-216.
- [22] YAO H R (姚红蕊), GUO Y J (郭彦君), GAO H Y (高慧颖), *et al.* Effect of carrageenan modified aluminum tripolyphosphate on anticorrosive properties of waterborne epoxy coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 606-612.
- [23] HONG L Y, HAN H J, HA H, *et al.* Development of Cr-free aluminum phosphate binders and their composite applications[J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(6): 1195-1201.
- [24] WANG J H (王建航), XU Z Y (许志彦), YE X L (叶小林), *et al.* Synthesis of flame retardant based on DOPS derivatives and properties of polylactic acid composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 396-402.
- [25] ZHUO D X, GU A J, LIANG G Z, *et al.* Flame retardancy and flame retarding mechanism of high performance hyperbranched polysiloxane modified bismaleimide/cyanate ester resin[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(4): 505-514.
- [26] MOHARANA S, MAHALING R. Poly(vinylpyrrolidone)-embedded bismuth ferrite—Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) composites with enhanced dielectric properties[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(13): 1344-1351.
- [27] KOU Y J, ZHOU W Y, XU L, *et al.* Surface modification of GO by PDA for dielectric material with well-suppressed dielectric loss[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(9/10): 1183-1194.
- [28] ZENG X L, YU S H, RONG S, *et al.* Microstructure, thermal and dielectric properties of homogeneous bismaleimide-triazine/barium titanate nanocomposite films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131(1/2): 387-392.

(上接第 2440 页)

- [42] CHEN G Y, DONG S, CHEN Y, *et al.* Complex coacervation of zein-chitosan via atmospheric cold plasma treatment: Improvement of encapsulation efficiency and dispersion stability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 107: 105943.
- [43] ZHI Y W (支雅雯), ZHANG H J (张华江), WANG X Q (王晓琪), *et al.* Effect of different plasticizers on mechanical stability of soybean protein packaging films[J]. *Food Science (食品科学)*, 2018, 39(3): 245-251.
- [44] YAN T T (颜田田), QI B (戚勃), YANG X Q (杨贤庆), *et al.* Effects of plasticizers on properties of carrageenan edible films[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2019, 45(23): 97-102.
- [45] WANG L Y, GUO H Y, WANG J, *et al.* Effects of *Herba Lophatheri* extract on the physicochemical properties and biological activities of the chitosan film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133: 51-57.
- [46] WANG H S (王海粟), ZHAO T (赵婷), YU J H (于佳弘), *et al.* Preparation of zein film and study of the effect on *Hwangkumbae* preservation[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods (粮油食品科技)*, 2011, 19(6): 43-46.
- [47] GE S T (葛思彤), LI Q (李琦), JIA R (贾睿), *et al.* Based on zein/gallic acid composite nanoparticles improves the oxidation stability of corn oil pickering emulsion[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(20): 78-85.
- [48] SU J F, HUANG Z, YUAN X Y, *et al.* Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 145-153.
- [49] KHAIZURA M A, NOR K, RUSSLY A R, *et al.* Effects of plasticizers on the physicochemical properties of kappa-carrageenan films extracted from *Eucheuma cottonii*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules Structure Function & Interactions*, 2017, (103): 721-732.
- [50] GE S T (葛思彤), JIA R (贾睿), LIU H M (刘回民), *et al.* Progress in preparation and application of zein-based nanoparticles[J]. *Food Science (食品科学)*, 2021, 42(15): 285-292.