

文章编号:1674-2974(2016)06-0040-06

微/纳米无机颗粒对聚氨酯-环氧树脂基 复合材料性能的影响*

高朋召^{1,2†}, 林明清², 林海军², 高波², 吴传清², 肖汉宁¹

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082;

2. 湖南中泰特种装备有限责任公司, 湖南常德 415211)

摘要:通过机械搅拌混合法制备了微/纳米无机颗粒改性的聚氨酯-环氧树脂复合材料, 研究了颗粒组成和含量对复合材料力学和热稳定性的影响, 进而探讨了所得复合材料的强韧化机理. 结果表明: 相比微米颗粒, 纳米颗粒的加入能显著提高复合材料的层间剪切强度和拉伸强度, 降低层间剪切模量, 同时改变材料的断裂方式. 当纳米 SiC 颗粒的添加量(质量分数)为 2% 时, 所得复合材料的层间剪切强度和拉伸强度分别为 44.7 MPa 和 56.56 MPa, 相比添加前提高约 88% 和 74%, 所得复合材料不同失重率下对应的温度较添加前提高了 4~8 °C. 纳米颗粒弥散强化和钝化银纹扩展是复合材料主要的强韧化机理.

关键词:微/纳米粒子; 聚氨酯-环氧树脂; 力学性能; 热稳定性; 强韧化机理

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

Effect of Micro/nano Inorganic Particles on the Properties of PU-EP Composites

GAO Peng-zhao^{1,2†}, LIN Ming-qing², LIN Hai-jun², GAO Bo², WU Chuan-qing², XIAO Han-ning¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China;

2. Hunan Zhongtai Special Equipment Co Ltd, Changde, Hunan 415211, China)

Abstract: The mechanical blending method was used to prepare the micro/nano inorganic particle modified PU-EP composites. The influence of the composition and the amount of the particles on the properties of the PU-EP composites were studied, and the toughness mechanism of the obtained composites was also discussed. The results show that the addition of nanoparticles can noticeably improve the interlaminar shear strength and the tensile strength of the PU-EP composites, while reducing the elastic modulus and changing its fracture behaviors. When the content of the nano-SiC particles equaled 2%, the interlaminar shear strength and tensile strength of the composites reached 44.7 MPa and 56.56 MPa, an improvement of about 88% and 74% compared with that of un-modified composites. Also, the temperature corresponding to different weight-losses of the nano-SiC particle modified composites was improved by about 4~8 °C. The nanoparticles dispersed and strengthened the blunt of the silver strip, which played an important role in the course of the toughness mechanism of the composites.

* 收稿日期: 2015-08-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372078), National Natural Science Foundation of China(51372078)

作者简介: 高朋召(1976-), 男, 陕西兴平人, 湖南大学副教授, 博士

† 通讯联系人, E-mail: gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

Key words: micro/nano particles; PU-EP; mechanical properties; thermal stability; strengthening and toughness mechanism

环氧树脂(EP)具有良好的热稳定性、电绝缘性、粘结性、力学性能,成型工艺多样化,性价比较高,被广泛应用于航空/航天、电气/电子等领域^[1-4]。由于环氧树脂具有三维网状交联结构,此结构带来众多优点的同时,也赋予其固有的缺点,固化后质脆、耐冲击性较差和容易开裂等。利用环氧树脂制备的复合材料存在层间韧性不足,受到低速冲击后层间容易发生分层等问题,严重影响其使用寿命和范围,这就要求对环氧树脂进行增韧^[5]。当前,广泛采用的改性方法是向树脂中加入橡胶^[6-7]或热塑性树脂^[8],通过反应诱导相分离形成相结构^[9-10],实现对树脂基体的增韧。但是这些增韧成分的引入,增加了树脂体系的化学复杂性,带来了一系列问题,例如增韧剂要与原有树脂相匹配,改性剂的存在会导致树脂的工艺条件发生改变,对树脂的刚度、模量、湿/热等性能可能产生影响等^[11]。

近年来很多研究者采用无机刚性纳米粒子^[11-16]对环氧树脂进行增强、增韧改性。这是因为纳米粒子的表面非配对原子多、活性高,很容易与环氧树脂中的某些官能团发生物理或化学作用,提高粒子与环氧树脂基体的界面结合能力,有助于降低聚合物键的能动性,因而可承担一定的载荷,具有增强、增韧的可能。而且,这种无机纳米颗粒的加入,对体系的物理化学性质没有明显影响,有利于保持现有树脂体系及其工艺条件不变。同时这种利用物理手段实现的强度韧性提升,由于不涉及化学计量,可以方便地选择增韧剂的使用量。

本研究以商用的聚氨酯-环氧树脂复合材料为基体,系统研究了几种无机微米/纳米粒子的添加对复合材料力学和热稳定性的影响,并对改性后复合材料的强韧化机理进行了初步讨论。

1 实验部分

1.1 原料

纳米 SiO₂, 粒径:30 nm (杭州万景新材料有限公司,简称为 N-SD)。纳米 SiC, 50 nm; 纳米 MgO, 30 nm; 纳米 Al₂O₃, 30 nm (上海水田材料科技有限公司,分别简称为 N-SC, N-MG 和 N-AL)。微米 Al₂O₃, 1~3 μm (郑州市海旭磨料有限公司,简称为 L-AL)。微米 MgO, 0.5~1 μm (深圳晶材化工有限公司,简称为 L-SC)。聚氨酯改性环氧树脂粘结剂

(商业原料,缩写为 PU-EP),其主剂和固化剂分别标示为 PU-EP-M 和 PU-EP-S。

1.2 实验步骤

参考文献[17],采用 γ-2-(甲基丙烯酰氧)-丙基三甲氧基硅烷(KH570)对几种微/纳米无机颗粒进行表面改性,得到亲油性颗粒。

采用机械搅拌混合法来制备无机颗粒改性的 PU-EP 基复合材料。步骤如下:按照不同比例分别称取一定量表面改性后的无机颗粒,加入 PU-EP-S 中,超声分散 20 min,再机械搅拌 20 min,促使颗粒均匀分散在 PU-EP-S 中。按照 PU-EP-S 与 PU-EP-M 质量比为 1:2 的比例将对应质量的 PU-EP-M 加入颗粒与 PU-EP-S 的混合物中,超声分散 60 min,在机械搅拌 120 min,得到无机颗粒改性的 PU-EP 基复合材料,实验中所添加无机颗粒的比例均为质量比。

1.3 无机颗粒改性 PU-EP 基复合材料的性能表征

按照 GB/T 7124-2008 的方法来测定颗粒改性前后 PU-EP 基复合材料的拉伸剪切强度,测试在 Instron3382 万能电子实验机上进行,加载速率为 5 mm/min。拉伸剪切强度按式(1)进行计算:

$$\tau = \frac{P}{BL} \quad (1)$$

其中:τ 为粘结剂拉伸剪切强度,MPa;P 为试样剪切破坏的载荷,N;B 为试样搭接面宽度,mm;L 为试样搭接面长度,mm。

颗粒改性前后 PU-EP 基复合材料的拉伸强度测定按照 GB2568-1981 标准,在 Instron3382 万能电子实验机上进行,加载速率为 5 mm/min。用德国 NETZSCH 公司的 STA-449C 型综合热分析仪研究复合材料的热稳定性,温度范围为室温~1 000 °C,升温速率为 10 °C/min,测试气氛为惰性气氛。

用日本电子(Jeol)公司生产的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观测复合材料的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 颗粒组成和含量对复合材料拉伸剪切强度的影响

图 1 为无机颗粒组成和含量与复合材料拉伸剪切强度的关系曲线。从图 1 可以看出,向 PU-EP 体系加入

无机颗粒后,其拉伸剪切强度均先增加后降低,最佳添加量均为 2%。在该加入量时,2%-L-MG 改性 PU-EP 复合材料的拉伸剪切强度相比未添加的 PU-EP 复合体系增加了 14.7%,2%-L-AL 增加了 8.0%,2%-N-MG 增加了 68.9%,2%-N-SI 增加了 61.3%,2%-N-SC 增加了 87.8%,添加 2%-N-AL 增加了 54.2%。这是因为无机颗粒经硅烷偶联剂处理后其表面带有活性基团,颗粒可以充分接枝在基体上。此外,纳米粒子较小的粒径和较大的比表面积,提高了纳米粒子和基体的相容性。因此纳米粒子和基体之间可以有更好的应力传递,增强材料的强度和韧性。当无机颗粒的添加量逐渐增多时,其在基体中的分散性变差,易团聚,从而降低了复合材料的力学性能^[18]。

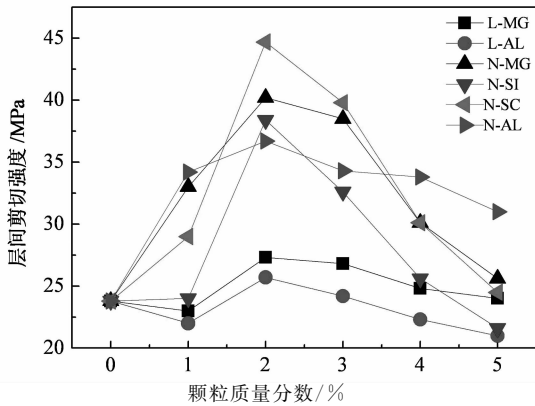


图1 颗粒组成和含量与复合材料拉伸剪切强度的关系曲线

Fig. 1 Curves of composition and content of inorganic particles versus mechanical properties of composites

同时可以看出,纳米颗粒对 PU-EP 复合体系力学性能的提高显著高于微米颗粒,其增加量均在 50%以上。这可能是由于纳米粒子尺寸小、比表面积大以及表面的物理和化学缺陷多,与高分子链产生了物理或化学交联点,能有效提高两者之间的结合力,使高分子链刚性增加,从而导致 PU-EP 体系的拉伸剪切强度显著增加^[18-19]。

图 2 为无机颗粒质量分数为 2% 时所得无机颗粒改性 PU-EP 复合材料的应力-应变曲线。从图中可以看出,PU-EP 复合体系的应力-应变曲线呈现典型的韧性断裂,曲线上分别出现了弹性变形区、弹塑性变形区、塑性变形区和屈服点等特征区域,其层间剪切模量

的数值约为 574 GPa(应力-应变曲线的直线部分的斜率)。

从图中还可以看出,微米颗粒的添加并不改变 PU-EP 复合体系的断裂方式,但使该体系各变形阶段的模量显著下降(2%-L-MG 对应的层间剪切模量的数值约为 380 GPa,2%-L-AL 为 270 GPa,应力-应变曲线直线部分的斜率),同时弹性变形区域逐渐缩短(应力-应变曲线的直线部分)。而纳米颗粒的添加不仅能改变 PU-EP 复合体系的断裂方式,使其由韧性断裂改为类似于陶瓷材料的脆性断裂(应力-应变曲线的主要部分),同时弹性变形区大幅增加,但弹性模量大幅降低(不同组成纳米颗粒添加所得无机颗粒改性 PU-EP 复合材料弹性模量在 50~60 GPa 之间变化)。

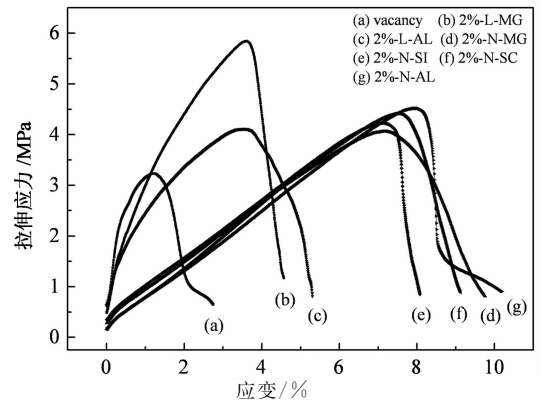


图2 颗粒质量分数为 2% 时复合材料的应力-应变曲线
Fig. 2 Curves of tensile stress-tensile strain of composites when particles content equals to 2%

从上述数据可知,对于无机颗粒而言,其在添加量为 2% 时,可以获得最佳的增韧效果,故而,下一步研究中,无机颗粒的添加量固定为 2%,研究材料粒径和组成对复合材料拉伸强度的影响。

2.2 颗粒组成对复合材料拉伸强度的影响

表 1 为无机颗粒添加对复合材料拉伸强度的影响。从表中可以看出,无机颗粒的加入能提高 PU-EP 体系的拉伸强度。对比微米颗粒和纳米颗粒对 PU-EP 体系拉伸强度的影响可知,纳米颗粒可以显著提高复合材料的拉伸强度,其中纳米 SiC 的增强效果最为显著,提高率可达 73.7%。

表 1 无机颗粒添加前后对 PU-EP 复合体系拉伸强度的影响

Tab. 1 Effect of inorganic particles compositions on the tensile strength of PU-EP system

组成	PU-EP	2%-L-MG	2%-L-AL	2%-N-MG	2%-N-SI	2%-N-SC	2%-N-AL
拉伸强度 σ_t / MPa	32.56	38.56	36.56	43.56	42.56	56.56	46.56
增长率 / %	0	18.4	12.3	33.8	30.7	73.7	42.5

2.3 纳米颗粒组成对复合材料热稳定性的影响

图 3 为不同纳米颗粒在添加量为 2% 时所得复合材料在 Ar 气氛下的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线.从图 3(a)可以看出,不同组成的复合材料在 Ar 气氛中的热失重过程相似,失重残余量均约为 6% 左右.但不同失重率对应的温度均随无机颗粒种类的变化而变化,这表明添加无机颗粒对 PU-EP 体系的热稳定性具有一定的影响.

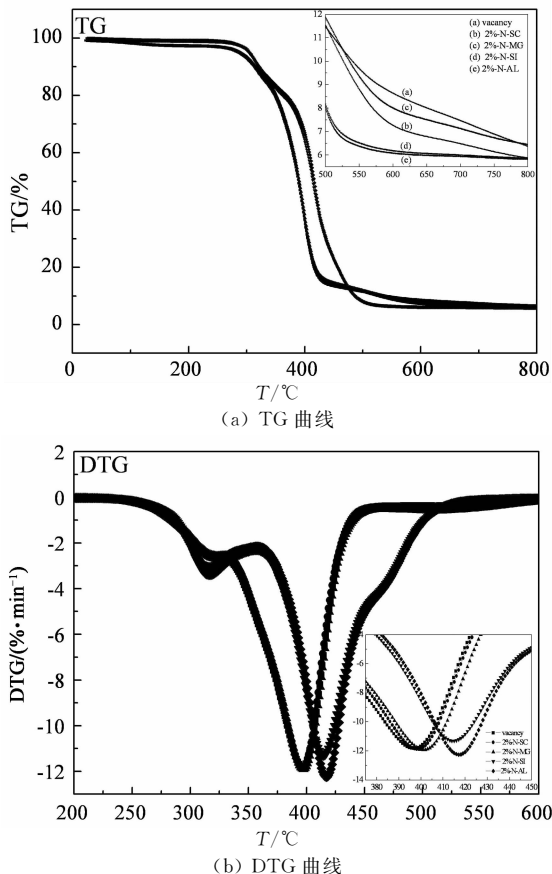


图 3 不同样品在 Ar 气氛下的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of samples with different particles content at Ar atmosphere

表 2 给出了不同复合材料在 5%、50% 和 80% 失重,以及在失重速率最大时对应的温度(DTG 曲线的峰值).从表中可以看出,相比基体 PU-EP,添加不同组成的纳米颗粒对复合材料的热稳定性有不同影响.其中添加 2% 纳米 SiC 时所得复合材料不同失重率下对应的温度较基体提高了 4~8 °C,但在失重速率最大时对应的温度与基体接近.其它组成纳米无机颗粒的添加基体的热稳定性性能的影响不确定.

从图 3(b)可以看出,PU-EP 试样有两个峰值,这表明基体中官能团的分解可以大致分为 2 个步骤.添加纳米颗粒后,SiO₂ 和 Al₂O₃ 导致第一个失重峰强度增加,而 SiC 和 MgO 导致第一个峰强度稍

微降低.而第二个峰的变化随纳米颗粒的添加发生明显位移.结合表 2 可以看出, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的添加导致复合材料在最大失重速率对应的温度升高了 16~30 °C.这也表明在相同的实验条件下,由于纳米颗粒表面的性质不同,偶联剂与颗粒表面的结合性存在一定差异,导致偶联剂在纳米颗粒表面化学结合的数量不同.众所周知,偶联剂的官能团可与基体树脂的官能团发生化学反应,从而提高树脂基体的“牢固度”[19-20].而偶联剂数量不同和结合的紧密程度不同,导致复合材料的热稳定性存在一定差异.

表 2 不同复合材料在固定失重量所对应的温度数据
Tab. 2 Correspond temperatures to the certain weight loss of different samples

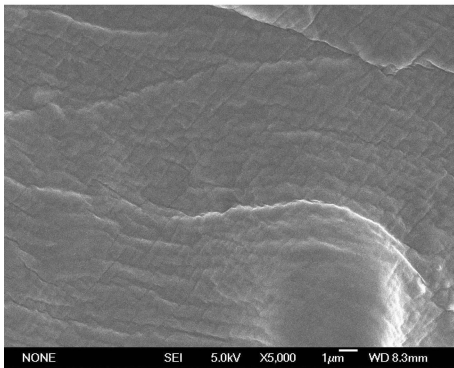
试样	不同失重对应的温度			
	5%	50%	80%	失重速率最大时
PU-EP	296	394	480	397
2%-N-SC	305	398	488	399
2%-N-MG	295	395	494	399
2%-N-SI	304	414	454	413
2%-N-AL	304	416	456	428

由于添加 2% 纳米 SiC 时所得复合材料不同失重率下对应的温度较基体提高了 4~8 °C,因而下一步主要讨论纳米 SiC 添加所得复合材料的微观形貌.

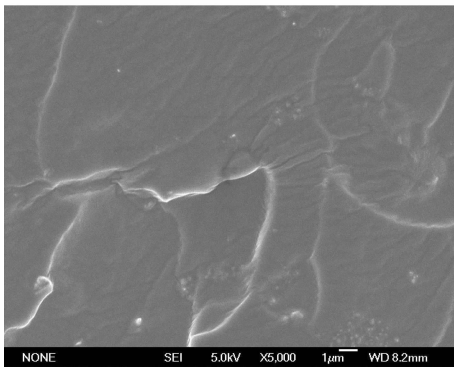
2.4 纳米 SiC 添加对复合材料微观形貌的影响

图 4 为纳米 SiC 不同含量所得复合材料的断面形貌.从图中可以看出,PU-EP 体系的断裂有明显的起伏和撕裂现象,其裂纹形状以规则的平行状为主,属于韧性断裂.随着纳米 SiC 添加量的增加,试样的断面先逐渐变平整,并且出现了微裂纹和微孔,这表明此时复合材料呈现某种程度的脆性断裂.但当纳米 SiC 的添加量等于 4% 时,断面又出现了明显的起伏和撕裂现象,这表明该复合材料的断裂方式又呈现某种程度的韧性断裂.

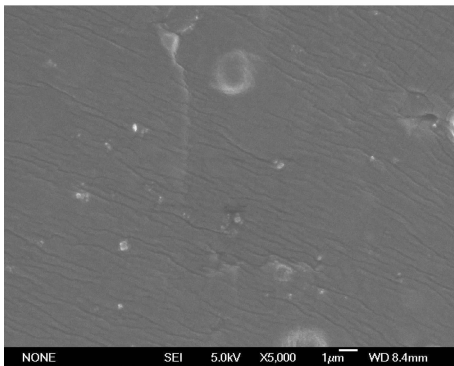
从图中还可以看出,纳米 SiC 颗粒的形状是以圆球形为主,其在图 4(b)和图 4(c)中的分散性比较均匀,但是随其含量的增加,纳米 SiC 颗粒开始发生团聚,在添加量为 4% 的时候可以明显地看到团聚的情况,使得在发生断裂的时候团聚的颗粒是以直接拔出的方式发生断裂,并不能有效起到传递载荷和消耗能量的作用,将导致复合材料的韧性开始下降,这与图 1 和表 1 的结果一致.



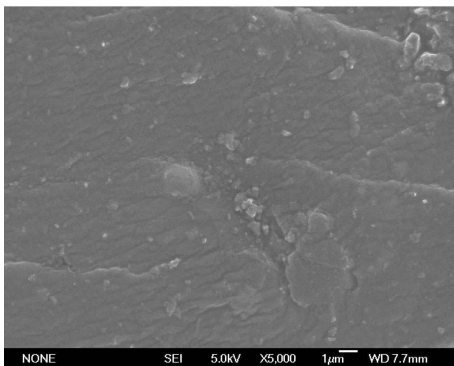
(a) PU-EP



(b) 1%-N-SC-PU-EP



(c) 2%-N-SC-PU-EP



(d) 4%-N-SC-PU-EP

图4 纳米SiC不同添加量改性PU-EP基复合材料的断面形貌

Fig. 4 SEM imagines of N-SC-PU-EP composites with different content of nano-SiC particles

3 纳米无机颗粒的强韧化机理探讨

无机颗粒对基体的增韧机理可视为弥散强化增韧. 在基体中加入刚性的第二相颗粒时, 在基体材料受拉伸时, 颗粒会阻止其横向截面收缩, 同时当裂纹扩展过程遇到颗粒时, 刚性颗粒会阻止其进一步扩展, 这两种作用均促使材料断裂需要消耗更多的能量, 因此起到增强增韧的作用^[20]. 从图4(a)中观察到的纳米颗粒阻止裂纹扩展的现象支持了这一说法.

如果以拉伸过程为例来考察纳米复合材料强度提高的机理, 可以发现, 当复合材料受到的拉伸应力达到或超过应力集中处所能承受的最大主应力时, 就开始形成孔隙, 成为材料的缺陷. 由于材料的强度与材料缺陷尺寸成反比^[20]. 而经过表面改性的无机颗粒表面存在一层硅烷偶联剂, 当无机颗粒加入PU-EP复合体系中后, 无机颗粒与PU-EP基体之间会形成一个过渡层^[20]. 拉伸过程中有效缺陷尺寸近似地取决于分散后“过渡层”结构的尺寸, 并且随着拉伸的继续, 孔隙呈椭圆形长大. 粒子越细且分散越好, 有效缺陷尺寸也就越小, 复合材料的强度也就越高. 因此, 当添加的颗粒由微米改为纳米时, 复合材料的层间剪切强度和拉伸强度大幅增加(见表1).

同时由于纳米颗粒与基体间“过渡层”结构的存在, 导致两者结合性良好, 这种良好的结合性会引发周围基体发生更多的屈服变形, 钝化了基体材料拉伸过程中的银纹扩展效应, 增大银纹扩展阻力, 阻止裂缝形成, 保持了材料完整性, 也从而达到了增强增韧目的. 从图4可以看出, 图4(a)和(b)中存在少量银纹, 而在图4(c)和(d)中则没有观察到银纹, 这也表明, 复合材料中纳米颗粒可以钝化银纹的扩展效应, 从而起到强化的目的.

4 结论

本文通过机械搅拌混合法制备了微/纳米粒子改性的聚氨酯-环氧树脂基复合材料, 研究了无机颗粒组成和含量对基体力学性能和热稳定性的影响, 探讨了复合材料的强韧化机理. 得出的主要结论如下:

1) 相比微米颗粒, 纳米粒子的加入能显著提高基体的层间剪切强度和拉伸强度, 降低基体的层间

剪切弹性模量,同时改变基体的断裂方式.当SiC纳米颗粒的添加量为2%时,所得复合材料的层间剪切强度和拉伸强度分别达到44.7 MPa和56.56 MPa,相比基体提高约88%和74%.

2) 复合材料的热稳定性研究表明,添加纳米SiC能提高基体的热稳定性,不同失重率下,复合材料对应的温度较基体提高4~8 °C,但二者在最大失重速率时对应的温度接近.

3) 纳米颗粒弥散强化和钝化银纹扩展是纳米无机颗粒改性PU-EP基复合材料的主要强韧化机理.

参考文献

- [1] 孙睿. 环氧树脂纳米复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 2013: 1-4.
SUN Rui. Study on preparations and properties of epoxy nanocomposites [D]. Harbin: College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, 2013: 1-4. (In Chinese)
- [2] GOLRU S Sharifi, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Studying the influence of nano- Al_2O_3 particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 1391-1399.
- [3] AZMAN N Z Noor, SIDDIQUI S A, LOW I M. Characterisation of micro-sized and nano-sized tungsten oxide-epoxy composites for radiation shielding of diagnostic X-rays[J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33: 4952-4957.
- [4] 曹万荣, 符开斌, 狄宇字, 等. 无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2009, 42(6): 31-35, 40.
CAO Wan-rong, FU Kai-bing, DI Ning-yu, *et al.* Research progress in the toughening modification of epoxy resin by inorganic nano-particles[J]. Insulating Materials, 2009, 42(6): 31-35, 40. (In Chinese)
- [5] 刘刚, 张代军, 张晖, 等. 纳米粒子改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2010, 1: 47-53.
LIU Gang, ZHANG Dai-jun, ZHANG Hui, *et al.* Mechanical properties of nanoparticles modified epoxy matrix and composites[J]. Materials Engineering, 2010, 1: 47-53. (In Chinese)
- [6] TIJANA S Radoman, JASNA V Džunuzovic, KATARINA B Jeremic, *et al.* Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO_2 nanoparticles surface modified with gallic acid esters[J]. Materials & Design, 2014, 62: 158-167.
- [7] VIJAYAN P Poornima, PIONTECK Jürgen, HUCZKO Andrzej, *et al.* Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties[J]. Composites Science and Technology, 2014, 102: 65-73.
- [8] MAITE Rico, JOAQUON López, BELEN Montero, *et al.* Influence of the molecular weight of a modifier on the phase separation in an epoxy thermoset modified with a thermoplastic [J]. European Polymer Journal, 2014, 58: 125-134.
- [9] INOUE T. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends [J]. Progress in Poly Mer Science, 1995, 20: 119-153.
- [10] 张明, 罗业, 党国栋. 含氟聚醚醚酮增韧环氧树脂相形貌与性能研究[J]. 热固性树脂, 2008, 23(6): 1-4.
ZHANG Ming, LUO Ye, DANG Guo-dong. Study on phase morphology and mechanical properties of epoxy system toughened by fluorinated poly (ether ether ketone) [J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(6): 1-4. (In Chinese)
- [11] VIJAYAN P Poornima, PIONTECK Jürgen, HUCZKO Andrzej, *et al.* Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties [J]. Composites Science and Technology, 2014, 102: 65-73.
- [12] SWETHA Chandrasekaran, CHRISTIAN Seidel, KARL Schulte. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(12): 3878-3888.
- [13] EHSAN Bakhshandeh, ALI Jannesari, ZAHRA Ranjbar, *et al.* Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nanocomposites: Toward relationship between the morphology and EIS data [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(7): 1169-1183.
- [14] HAMAD A Al-turaif. Effect of nano TiO_2 particle size on mechanical properties of cured epoxy resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(3): 241-246.
- [15] AJAY Kumar Kadiyala, JAYASHREE Bijwe. Surface lubrication of graphite fabric reinforced epoxy composites with nano- and micro-sized hexagonal boron nitride [J]. Wear, 2013, 301(1/2): 802-809.
- [16] HE Hong-wei, LI Kai-xi, WANG Jian, *et al.* Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites [J]. Materials & Design, 2011, 32(8/9): 4521-4527.
- [17] 张祺, 毕成, 李耀刚, 等. 纳米 SiO_2 表面改性及其分散性能研究 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(5): 41-42.
ZHANG Qi, BI Cheng LI Yao-gang, *et al.* Study on surface modification of the SiO_2 nanoparticles and dispersion [J]. New Chemical Materials [J]. 2008, 36(5): 41-42. (In Chinese)
- [18] MENG Qing-shi, WANG Chun H, SABER Nasser, *et al.* Nanosilica-toughened polymer adhesives [J]. Materials & Design, 2014, 61: 75-86.
- [19] 林彩威. SiO_2 - Al_2O_3 /PU-EP 复合材料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 2014: 31.
LIN Cai-wei. Study on preparation and properties of SiO_2 - Al_2O_3 /PU-EP composites [D]. Harbin: College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, 2014: 31. (In Chinese)
- [20] 吉小利, 徐国财, 王君. 环氧树脂/纳米 Si_3N_4 复合材料的制备与性能研究 [J]. 中国塑料, 2008, 22(8): 41-45.
JI Xiao-li, XU Guo-cai, WAN Jun. Preparation and properties of epoxy/ nano Si_3N_4 composites [J]. China Plastics, 2008, 22(8): 41-45. (In Chinese)