

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.006

基于两种双硫键自修复聚氨酯制备及性能

晏文康, 万里鹰

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和双(2-羟基乙基)二硫醚(DTBO)为硬段,聚四氢呋喃(PTMG)为软段, β -巯基乙醇(ME)为封端剂,制备巯基封端且含双硫键的聚氨酯(PUR)预聚物,利用巯基易氧化的特点,用 H_2O_2 /NaI进行氧化,合成分子链内和分子链端均含有双硫键的自修复交联PUR。采用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、热重/差热综合热分析仪和电子拉力试验机等手段,研究了PUR的结构及PTMG与ME的物质的量之比对PUR热性能、力学性能和自修复性能的影响。结果表明,合成的系列交联PUR都具有一定的自修复能力和良好的热性能,当DTBO和PTMG物质的量分数分别为总二元醇的40%和60%时,PUR的拉伸强度达到最大值,为2.6 MPa,在60℃热处理8 h条件的自修复率为80.8%,且该试样经三次自修复后,自修复率仍可达到50.0%。

关键词:聚氨酯; 双硫键; 巯基; 自修复

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0034-06

Preparation and Performance of Self-healing Polyurethane based on Two Kind of Disulfide Bonds

Yan Wenkang, Wan Liying

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract : With isophorone diisocyanate (IPDI) and double (2-hydroxy-ethyl) sulfide (DTBO) as hard segment, polyethylene tetrahydrofuran (PTMG) as soft segment, β -mercaptoethanol (ME) for the end capping agent, the sulfhydryl-terminated polyurethane (PUR) prepolymer containing disulfide bonds was prepared. Sulfhydryl groups were oxidized using H_2O_2 / NaI, and self-healing PUR with cross-linked structures were synthesized. The double sulfur bonds were existed within and at the ends of PUR molecular chains. Fourier transform infrared spectrometer, differential scanning calorimeter, thermogravimetric / differential thermal analyzer, and electronic tensile testing machine were used to research the effects of the PUR structure and ratio of PTMG and ME on the thermal, mechanical and self-healing properties of PUR. The results show that a series of cross-linked PUR synthesized has self-healing ability and good heat resistance. When amount of substance fractions of DTBO and PTMG is 40% and 60% of the total glycol respectively, the tensile strength of PUR reaches the maximum value of 2.6 MPa, and the self-healing rate of heat treatment at 60℃ for 8 h is 80.8%. After three times of self-healing of the same specimen, the self-healing rate can still reach 50.0%.

Keywords : polyurethane ; disulfide bonds ; sulfhydryl group ; self-healing

双硫键是具有动态可逆性的弱共价键,能够在低温条件下实现双硫键或双硫键-巯基逆交换反应,为实现聚合物的自修复提供了可能。含双硫键的高分子材料可以在室温^[1]或某种条件刺激下(如光^[2]、热^[3]、紫外线^[4]和pH值^[5]等)对材料中出现的损伤进行自我修复。聚氨酯(PUR)是由聚酯多元醇或聚醚多元醇和异氰酸酯聚合而成的一类有机

高分子材料^[6]。因其独特的微相分离结构^[7-8]和结构可调的特点,使得PUR拥有良好的力学性能。因此,近年来将双硫键引入PUR开发自修复PUR弹性体成为自修复领域的研究热点^[9-12]。

A. Rekondo等^[13]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、不同官能度的聚氧化丙烯多元醇(PPG)及4,4'-二硫代二苯胺(AFD)为原料,制备了含有

基金项目: 上海航天科技创新基金项目(SAST2016053)

通信作者: 万里鹰, 副教授, 主要从事智能自愈修复材料及液晶高分子的研究 E-mail: wlygood@nchu.edu.cn

收稿日期: 2020-12-20

引用格式: 晏文康, 万里鹰. 基于两种双硫键自修复聚氨酯制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2): 34-39.

Yan Wenkang, Wan Liying. Preparation and performance of self-healing polyurethane based on two kind of disulfide bonds[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 34-39.

双硫键的交联 PUR 弹性体。研究表明,在室温修复 24 h 条件下,断裂试样的拉伸强度可达到原试样拉伸强度的 97%,其中氢键提供的修复强度占比为 51%,双硫键提供的修复强度占比为 46%。Liu Maochen 等^[14]采用预聚法,将氢化 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (HMDI) 与聚四氢呋喃 (PTMG) 和双(2-羟基乙基)二硫醚 (DTBO) 反应,以自制的聚(乙烯醇)-接枝-(ϵ -己内酯) (PVA-PCL) 为交联剂,制备了含有双硫键的交联 PUR。研究表明,这种可自修复的 PUR 的拉伸弹性模量为 112 MPa,且在 90℃ 热处理 24 h 条件下,其自修复率可达 94%。王玉龙等^[15]以 D-胱氨酸为原料,通过酯化反应,合成了含有双硫键的二胺(胱氨酸二甲酯),并采用两步法,与以 PTMG 为软段的 PUR 预聚体反应,合成了含有双硫键的线型 PUR 弹性体。研究表明,合成的 PUR 弹性体具有优良的力学性能和自修复性能,其中拉伸强度可达 13.6 MPa,且在 80℃ 热处理 2 h 条件下,自修复率高达 97.1%。

鉴于大多数含双硫键自修复 PUR 弹性体采用的含硫扩链剂多为芳香族扩链剂,且价格昂贵,笔者采用价格低廉的 β -巯基乙醇 (ME) 经过氧化反应,合成含有双硫键的脂肪族二醇 DTBO。通过先将合成的 DTBO 引入到以 PTMG 为软链、ME 封端的 PUR 高分子链上,制备出含有双硫键的端巯基 PUR 预聚物,再同样以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaI}$ 进行氧化,得到含有两种双硫键的交联 PUR (PUR-DTBO-ME),并通过调节 DTBO 与 PTMG 的含量比,制备出力学性能和自修复性能较佳的 PUR-DTBO-ME。

1 实验部分

1.1 主要原材料

IPDI, PTMG, ME 及 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、硫代硫酸钠、NaI: 分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;

无水硫酸镁: 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

30% H_2O_2 溶液、乙酸乙酯: 分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IRPrestige-21 型,日本岛津公司;

热重 (TG)/差热综合热分析仪: Diamond TG/DTA 型,日本精工公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC200F3 型,德国耐驰公司;

光学显微镜 (OM): PLJ-135A 型,北京世纪科信科学有限公司;

电子拉力试验机: DLD-5000N 型,江都市振邦试验机械厂。

1.3 DTBO 的制备

整个实验在 N_2 保护下进行。取 20 g ME 置于 250 mL 三口烧瓶中,滴加 32.4 g 30% H_2O_2 ,控制其滴加速率为 5 s/滴,在 50℃、搅拌速率 250 r/min 的条件下,回流反应 6 h 后,再加入 30 mL 溶剂乙酸乙酯,继续反应 1 h。将其倒入 250 mL 分液漏斗中,进行分液提纯,在常温常压下静置 3 h,取上层清液,并加入过量无水硫酸镁干燥 12 h 后过滤,最后通过旋转蒸发仪除去多余的溶剂乙酸乙酯,得到无色透明略带黏度的 DTBO 液体。

1.4 PUR-DTBO-ME 的制备

取 8.88 g IPDI 和 8 g PTMG 置于 250 mL 三口烧瓶中,在外加搅拌器作用下,加入 10 mL DMF 使其充分溶解后,在 60℃、搅拌速率 250 r/min 条件下,加入体系总质量 0.3% 的催化剂 DBTDL,反应 3 h,加入 1.85 g DTBO,并加热至 70℃,继续搅拌反应 3 h,得到以 IPDI 为封端的 PUR 低聚物。最后再加入 3.12 g ME 进行封端反应,在 70℃、搅拌速率 300 r/min 的条件下反应 5 h,得到无色透明且有一定黏度的巯基封端 PUR 预聚物溶液,记为 PUR-SH。

将上述反应后得到的溶液倒入烧杯中,加入略大于与 ME 等物质的量的 30% H_2O_2 溶液,以及体系总质量 0.2% 的 NaI,搅拌进行氧化反应,得到一定黏度的棕黄色凝胶,用饱和硫代硫酸钠溶液和去离子水对其冲洗三次,得到 DTBO 物质的量分数为总二元醇 60% 的含有两种双硫键的交联 PUR-DTBO-ME 凝胶。将其放于 110℃ 真空干燥箱中干燥 48 h,得到 DTBO 物质的量分数为总二元醇 60% 的含有两种双硫键的交联 PUR-DTBO-ME,记为 PUR-DTBO₆₀-ME。

通过调整 PTMG 与 DTBO 的物质的量之比来改变双硫键的含量和密度,合成了一系列含有两种双硫键的 PUR-DTBO-ME,具体比例列于表 1。

表 1 不同 PUR-DTBO-ME 试样的组分比例

试样编号	PTMG : DTBO : IPDI : ME (物质的量之比)	双硫键质量 分数/%
PUR-DTBO ₂₀ -ME	0.016 : 0.004 : 0.04 : 0.04	5.36
PUR-DTBO ₄₀ -ME	0.012 : 0.008 : 0.04 : 0.04	7.09
PUR-DTBO ₆₀ -ME	0.008 : 0.012 : 0.04 : 0.04	9.36
PUR-DTBO ₈₀ -ME	0.004 : 0.016 : 0.04 : 0.04	12.47

1.5 性能测试

FTIR 测试: 测试 PUR-SH 和 PUR-DTBO-ME 的特征官能团变化,用 KBr 压片法制样。

DSC 测试: 在 N_2 氛围条件下,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试不同 PUR-DTBO-ME 试样在 $-50 \sim 120^\circ\text{C}$ 范围的热效应变化,确定材料的玻璃化转变温度 (T_g)。

TG 测试: 在 N_2 氛围条件下,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试不同 PUR-DTBO-ME 试样在 $25 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围的热稳定性。

拉伸性能测试: 按照 GB/T 1040.3-2006,采用电子拉力试验机对不同 PUR-DTBO-ME 试样进行拉伸测试,试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,拉伸速率为 $30\text{ mm}/\text{min}$ 。将拉伸断裂后的试样的断裂面对接整齐后,放入模具中,在 60°C 鼓风干燥箱中进行热处理修复。根据试样修复前后断裂时的拉伸强度比值定量表示试样的自修复率 (η),其计算公式见式 (1):

$$\eta = \frac{\sigma_{c1}}{\sigma_{c0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ_{c0} ——原始试样的拉伸强度;

σ_{c1} ——修复后试样的拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 PUR-SH 的 FTIR 分析

PUR-SH 合成过程中不同时间下的 FTIR 谱图如图 1 所示,追踪了反应过程中生成 PUR-SH 的进程。

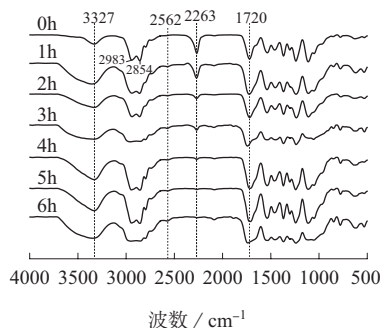


图1 PUR-SH 合成反应过程中不同时间下的 FTIR 谱图

由图 1 可知,在 $2854 \sim 2983\text{ cm}^{-1}$ 处的峰均为甲基中 C—H 的特征峰,在 2263 cm^{-1} 处的峰为—NCO 的特征峰, 1720 cm^{-1} 和 3327 cm^{-1} 处的峰分别对应—NHCOO 基团上的—C=O 特征峰和—NH 的特征峰, 2562 cm^{-1} 处的特征吸收峰则为—SH 特征峰。可以看到,在 $0 \sim 5\text{ h}$ 内,—NCO 特征峰的强度在不断地减弱,直到基本上消失。同时,在端异氰酸酯基的 PUR 预聚物上的—NH,—C=O 和—

SH 振动峰的吸收强度也在持续增强,反应 5 h 后各特征峰的强度才基本保持不变。说明反应进行到 5 h 后,ME 上的—OH 与端异氰酸酯基的 PUR 预聚物上的—NCO 反应而被消耗完全,成功合成了巯基封端的 PUR 预聚物 (PUR-SH)。

2.2 PUR-DTBO-ME 的 FTIR 分析

合成产物 PUR-DTBO₆₀-ME 与 PUR-SH 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

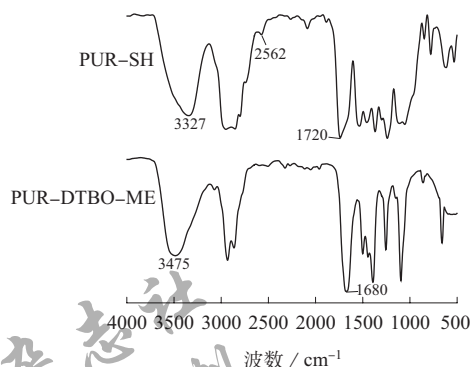


图2 PUR-DTBO₆₀-ME 与 PUR-SH 的 FTIR 谱图

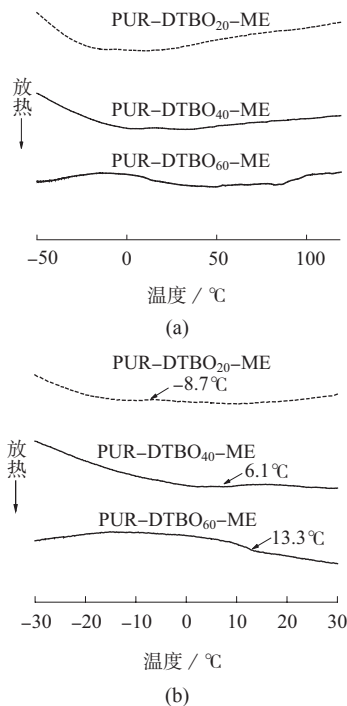
由图 2 可以看出, PUR-SH 与 PUR-DTBO₆₀-ME 的官能团主要变化反映在 2562 cm^{-1} 处的—SH 伸缩振动吸收峰消失了,由于—SH 的来源为 PUR-SH 的两端封端基团,说明 PUR-SH 中的—SH 在 H_2O_2/NaI 的氧化作用下完全反应,生成了双硫键,表明成功合成了双硫键交联结构的 PUR。

2.3 PUR-DTBO-ME 的热性能分析

由于 PUR-DTBO₈₀-ME 中 DTBO 含量太高,硬段质量占比高达 78.4% ,导致分子链段长度较短,其试样的硬度增大但脆性也同样增大,无法制备标准试样,所以未对 PUR-DTBO₈₀-ME 进行测试。对其它 3 个试样进行 DSC 测试,结果如图 3 所示,其中图 3b 为图 3a 在 $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ 的局部放大图。

由图 3a 可以看出,当 DTBO 占比增大时, PUR-DTBO-ME 的 T_g 逐渐增大。这是因为随着 DTBO 与 PTMG 比值增大,导致 PUR-DTBO-ME 中硬段占比增大,分子链段长度变小,交联程度增加,约束了分子链的活动,使得 PUR-DTBO-ME 试样的 T_g 增大。

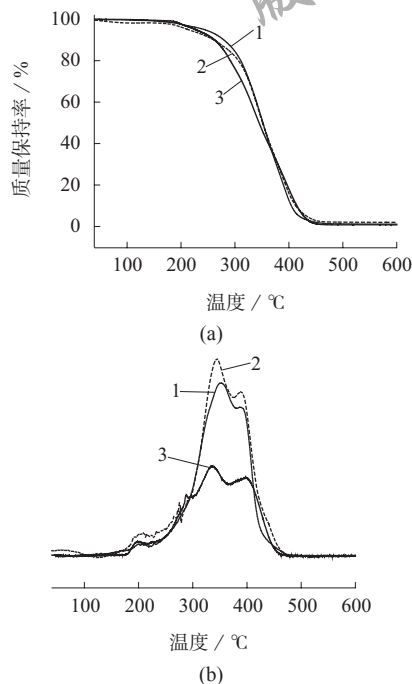
由图 3b 可以看出, PUR-DTBO₂₀-ME, PUR-DTBO₄₀-ME, PUR-DTBO₆₀-ME 分别在 $-8.7, 6.1, 13.3^\circ\text{C}$ 附近有热熔变化,说明这几个温度区域都是玻璃化转变区域,且各试样的 T_g 都低于室温,因此在室温下都具有良好的黏弹性。各组试样在 $-50 \sim 120^\circ\text{C}$ 范围内没有吸放热峰存在,说明在此温度范围



a—DSC 曲线; b—图 3a 的局部放大图

图 3 不同 PUR-DTBO-ME 试样的 DSC 曲线内无化学反应发生,没有结晶结构。

不同 PUR-DTBO-ME 试样的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线如图 4 所示。从图 4a 可以看出, PUR-DTBO₂₀-ME 最先发生分解,其失重 3% 时的温度即起始分解温度为 155.7 °C。这主要是由于

1—PUR-DTBO₂₀-ME; 2—PUR-DTBO₄₀-ME; 3—PUR-DTBO₆₀-ME

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 4 不同 PUR-DTBO-ME 试样的 TG 和 DTG 曲线

PUR-DTBO₂₀-ME 中 PTMG 软链的质量占比高达 55.9%,从而导致其耐热性下降。当测试温度达到 420 °C 时,各试样的残余质量不再降低,表明 420 °C 为 PUR-DTBO-ME 试样的终止分解温度,其 600 °C 时的质量保持率分别为 1.5%,0.7% 和 2.2%。从图 4b 可以看出, PUR-DTBO₄₀-ME 的最大质量损失速率所对应的温度为 345 °C,略低于 PUR-DTBO₂₀-ME 试样所对应的温度 350 °C,但其起始分解温度相对较高。综合比较, PUR-DTBO₄₀-ME 试样的耐热性能最佳。

2.4 PUR-DTBO-ME 的力学性能和自修复性能分析

在 60 °C 自修复 8 h 条件下,不同 PUR-DTBO-ME 试样自修复前后拉伸强度如图 5 所示。

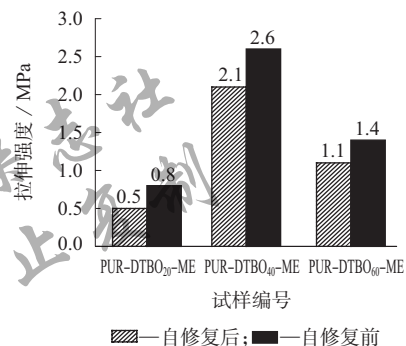
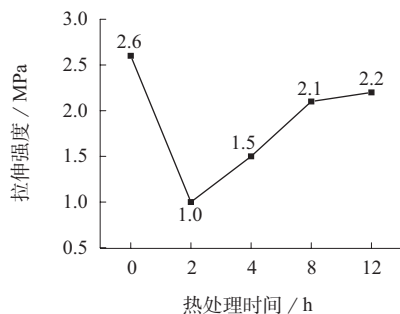


图 5 不同 PUR-DTBO-ME 试样自修复前后的拉伸强度

从图 5 可以看出, PUR-DTBO₂₀-ME 试样的拉伸强度最小,为 0.8 MPa,单次修复后的拉伸强度仅为 0.5 MPa,单次自修复率也只有 62.5%。原因可能是 PTMG 软段的含量较高,使得其硬度下降,双硫键的含量及密度降低导致的。随着 DTBO 含量的增加, PUR-DTBO-ME 的拉伸强度和单次自修复后的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,其中, PUR-DTBO₄₀-ME 试样单次自修复前后的拉伸强度均达到最大值,分别为 2.6 MPa 和 2.1 MPa,单次自修复率达到 80.8%; PUR-DTBO₆₀-ME 试样单次自修复前后的拉伸强度分别为 1.4 MPa 和 1.1 MPa,单次自修复率为 78.6%。

选用 PUR-DTBO₄₀-ME 试样进行自修复性能测试,将试样拉断后,放置在 60 °C 条件下热处理不同时间进行修复,然后再分别对自修复后的试样进行拉伸强度测试,结果如图 6 所示。

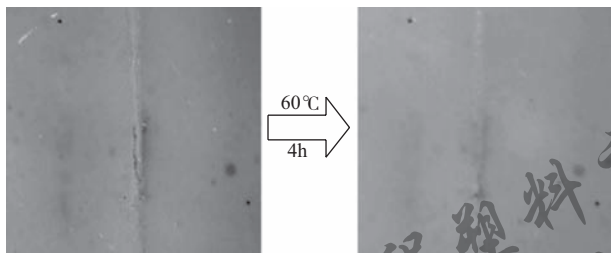
由图 6 可以看出, PUR-DTBO₄₀-ME 原试样的拉伸强度为 2.6 MPa,自修复后的试样也都具有一定的拉伸强度,表明试样具有自修复能力,且随着热处理时间的增加,其拉伸强度呈上升趋势。对断裂后的试样热处理 8 h,其拉伸强度为 2.1 MPa,自修

图6 PUR-DTBO₄₀-ME 试样拉断后在 60℃自修复

不同时间下的拉伸强度

复率达到 80.8%;当热处理时间延长到 12 h 时,自修复率可达 84.2%,但拉伸强度仅增加 0.1 MPa,说明交联网络结构中双硫键基本重组完全。

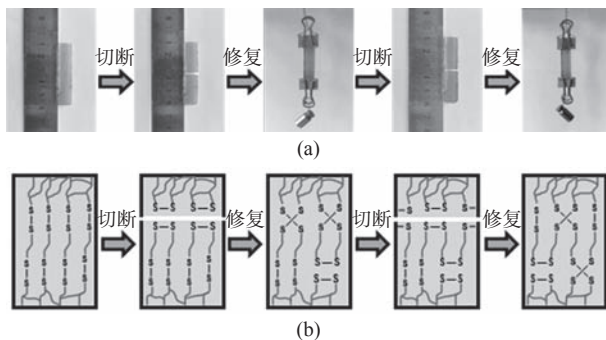
自修复后的 PUR-DTBO₄₀-ME 试样在光学显微镜下的表面形貌如图 7 所示。

图7 PUR-DTBO₄₀-ME 试样自修复前后的光学显微镜照片

由图 7 可以看出,在 60℃的鼓风干燥箱中热处理 4 h 条件下, PUR-DTBO₄₀-ME 试样表面原先存在的深度约为 4 mm 的裂缝基本愈合,表明 PUR-DTBO₄₀-ME 具有自修复性能。其修复机理是:试样产生裂纹或者断裂后,其交联结构中的动态双硫键可以在加热条件下被破坏,形成短链或小分子,且随着热处理时间的逐渐增加,不断加剧这些短链或小分子的热运动,导致双硫键相互重组的几率增大,不断形成新的双硫键从而实现对断裂面的自修复。

对 PUR-DTBO₄₀-ME 原试样进行外力破坏后,经 60℃热处理 4 h,得到第一次自修复试样,然后在相同条件下再次破坏并重复第一次自修复的操作过程,得到第二次自修复试样,并用砝码和夹子验证两次自修复后试样的修复能力,试验过程如图 8a 所示,相应的微观示意自修复图如图 8b 所示。

由图 8a 可以看出,试样经两次自修复后都没有断裂,说明 PUR-DTBO₄₀-ME 试样具有多次修复的能力。图 8a 的自修复过程可通过图 8b 的微观示意图来解释,试样在外力作用下发生断裂,导致部分化学键被破坏。经 60℃热处理 4 h 后,在试样结构中,

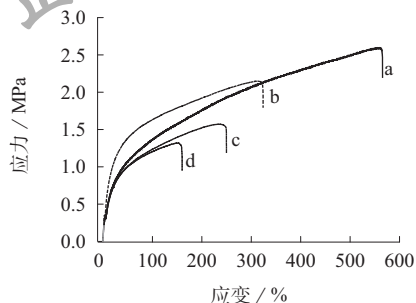


a—多次自修复性能;b—多次自修复性能的微观示意图

图8 PUR-DTBO₄₀-ME 试样多次自修复性能及微观示意图

以动态双硫键结合构成的交联网状结构会被打开,形成短链或小分子。同时在 60℃条件下,加剧了这些短链或小分子的热运动,使其不断汇聚在断裂面处。随着热处理时间的逐渐增加,不同硫原子之间容易相互结合,不断形成新的双硫键实现对断裂面的修复。

对同一 PUR-DTBO₄₀-ME 试样进行 3 次自修复试验,得到的应力-应变曲线如图 9 所示,相应的拉伸强度和自修复率列于表 2。



自修复次数: a—0; b—1; c—2; d—3

图9 不同自修复次数下 PUR-DTBO₄₀-ME 试样的应力-应变曲线表2 不同自修复次数下 PUR-DTBO₄₀-ME 的拉伸强度和自修复率

自修复次数	拉伸强度 / MPa	自修复率 / %
0	2.6	
1	2.1	80.8
2	1.6	61.5
3	1.3	50.0

由图 9 和表 2 可以看出, PUR-DTBO₄₀-ME 原试样的拉伸强度为 2.6 MPa,试样自修复一次后的拉伸强度有一定的下降,自修复率为 80.8%,对试样进行第二次、三次修复后,尽管其拉伸强度表现为逐渐递减的趋势,但自修复率仍可达到 50.0%。

3 结论

(1) 以 ME 为原料,合成了含有双硫键的脂肪族二醇 DTBO,将其导入到以 PTMG 为软链、ME 封端的 PUR-SH 中,通过 H₂O₂/NaI 进行氧化,合成了一系列在分子链内和分子链端均含有双硫键的交

联 PUR-DTBO-ME。

(2) 当 DTBO 和 PTMG 含量占总二元醇物质的量分数分别为 40% 和 60% 时,基于两种双硫键的自修复 PUR-DTBO₄₀-ME 的热性能和力学性能均达到最佳,其拉伸强度达到最大值,为 2.6 MPa;在 60℃ 热处理 8 h 条件下,双硫键的重组基本完全,自修复率可达 80.8%,且同一试样经三次自修复后,自修复率仍可达到 50.0%。

参考文献

- [1] Wang Xiaofei, Wei Yanyan, Chen Dong, et al. Synthesis and properties of room-temperature self-healing polyurethane elastomers[J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2017, 54(12):956-966.
- [2] Wang Ying, Liu Qiang, Li Jinhui, et al. UV-triggered self-healing polyurethane with enhanced stretchability and elasticity[J]. Polymer, 2019, 172(3):187-195.
- [3] Wei Yanyan, Ma Xiaoyue. The self-healing cross-linked polyurethane by Diels-Alder polymerization[J]. Advances in Polymer Technology, 2017, 37(6):1 987-1 993.
- [4] 燕宇,刘萍,秦海利,等.紫外-可见-近红外光诱导自修复纳米复合水凝胶的制备及性能研究[J].现代化工,2020,40(1):91-95.
Yan Yu, Liu Ping, Qin Haili, et al. Preparation and properties of self-healing nano-composite hydrogel induced by ultraviolet-visible-near infrared light[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(1):91-95.
- [5] Wei Yanyan, Bai Yapeng. Synthesis and self-healing properties of polyurethane gel based on acylhydrazide bonds[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1):40-45, 52.
- [6] 王媛,亢茂青,赵雨花,等.含硫二醇扩链剂合成聚氨酯弹性体的应用研究[J].聚氨酯工业,2018,33(3):24-26, 38.
Wang Yuan, Kang Maoqing, Zhao Yuhua, et al. Synthesis and characterization of polyurethanes elastomer based on sulfur-containing diol chain extender[J]. Polyurethane Industry, 2018, 33(3):24-26, 38.
- [7] Shen Ziyun, Zheng Liuchun, Li Chuncheng, et al. A comparison of non-isocyanate and HDI-based poly(ether urethane):Structure and properties[J]. Polymer, 2019, 175(26):186-194.
- [8] 赵春娥,郭文鹤.聚氨酯微相分离热力学与动力学研究简述[J].聚氨酯工业,2017,32(2):5-7.
Zhao Chun'e, Guo Wenhe. Research progress on thermodynamics and kinetics of polyurethane microphase separation[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(2):5-7.
- [9] Yang Yiling, Lu Xun, Wang Weiwei. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. Materials & Design, 2017, 127(8):30-36.
- [10] Li Ting, Xie Zhining, Xu Jun, et al. Design of a self-healing cross-linked polyurea with dynamic cross-links based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. European Polymer Journal, 2018, 107(10):249-257.
- [11] Zhang Mengyun, Zhao Fengqi, Xin Wei, et al. Room-temperature self-healing and reprocessable waterborne polyurethane with dynamically exchangeable disulfide bonds[J]. Chemistry Select, 2020, 5(15):4 608-4 618.
- [12] Deng Xiaoying, Xie Hui, Du Lan, et al. Polyurethane networks based on disulfide bonds from tunable multi-shape memory effects to simultaneous self-healing[J]. Science China Materials, 2019, 62(3):437-447.
- [13] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis[J]. Materials Horizons, 2014, 1(2):237-240.
- [14] Liu Maochen, Zhong Jiang, Li Zijian, et al. A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. European Polymer Journal, 2020, 124.doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109475.
- [15] 王玉龙,李雅琼,王怡博,等.一种基于动态双硫键的自修复聚氨酯弹性体的制备与性能[J].聚氨酯工业,2020,35(2):22-25.
Wang Yulong, Li Yaqiong, Wang Yibo, et al. Preparation and properties of a self-healing polyurethane elastomer based on dynamic disulfide bond[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(2):22-25.
- Wei Huazhen, Li Ying, Kong Guoqiang. Study of properties of quartz / POSS modified silicone wave-transparent materials[J]. Acta Armamentarii, 2015, 36(12):2 350-2 357.
- [19] 苗春卉,翟全胜,张晨乾,等.表面处理对石英纤维增强 PAA 树脂复合材料界面性能的影响[J].玻璃钢/复合材料,2019(7):78-84.
Miao Chunhui, Zhai Quansheng, Zhang Chenqian, et al. Effect of surface treatment on interfacial properties of quartz fiber reinforced PAA resin composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2019(7):78-84.
- [20] Gu Junwei, Li Yang, Liang Chaobo, et al. Synchronously improved dielectric and mechanical properties of wave-transparent laminated composites combined with outstanding thermal stability by incorporating iysozyme / POSS functionalized PBO fibers[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(28), 7 652-7 660.

(上接第 33 页)

tionalization, hybridization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and its application in modified epoxy resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(3):10-24.

- [16] Li Wangchang, Huang Wei, Kang Yue, et al. Fabrication and investigations of G-POSS / cyanate ester resin composites reinforced by silane-treated silica fibers[J]. Composites Science and Technology, 2019, 173:7-14.
- [17] 金晶,安秋凤,杨博文,等.环氧基 POSS 改性环氧树脂的研制与性能研究[J].化工学报,2020,71(5):2 432-2 439.
Jin Jing, An Qiufeng, Yang Bowen, et al. Preparation and properties of epoxy POSS modified epoxy resin[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5):2 432-2 439.
- [18] 魏化震,李莹,孔国强.石英/低聚倍半硅氧烷改性有机硅透波材料性能研究[J].兵工学报,2015,36(12):2 350-2 357.