

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.005

环氧树脂/石英纤维透波复合材料制备

李鹏,杜瑞奎,刘亚青,赵贵哲

(中北大学纳米功能复合材料山西省重点实验室,太原 030051)

摘要:为改善环氧树脂的介电性能及提升石英纤维的界面性能,使用缩水甘油醚基笼型倍半硅氧烷(G-POSS)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)分别对环氧树脂和石英纤维进行改性。利用差示扫描量热法研究改性后环氧树脂的固化过程,并通过外推法确定了其固化工艺,根据固化工艺制备环氧树脂/石英纤维复合材料,分别对该复合材料的热稳定性、介电性能和弯曲性能进行表征,结果表明,使用G-POSS和KH-550改性后的环氧树脂/石英纤维复合材料热稳定性、介电性能和弯曲性能达到最佳,初始分解温度达到369.59℃,常温下在12~18 GHz的介电常数稳定在3.2~3.5之间,介电损耗角正切值在0.005~0.02之间,弯曲强度达到376.4 MPa,弯曲弹性模量为21.7 GPa。

关键词:石英纤维;环氧树脂;介电性能;力学性能;透波复合材料

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0029-05

Preparation of Epoxy Resin/Quartz Fiber Wave-transparent Composites

Li Peng, Du Ruikui, Liu Yaqing, Zhao Guizhe

(Shanxi Key Laboratory of Nano Functional Composite Materials, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (G-POSS) and γ -aminopropyl triethoxy silane coupling agent (KH-550) were used to enhance the dielectric properties of the epoxy resin and improve the interfacial properties of the quartz fiber, respectively. The curing process of the modified epoxy resin system was studied by differential scanning calorimetry, and the curing procedure of the epoxy resin was determined by extrapolation. The epoxy/quartz fiber composites were prepared, the thermal properties, dielectric properties and bending properties of composites were tested. The results show that the modified epoxy/quartz fiber composites achieve the best performance. The degradation temperature of composites reaches 369.59℃, the dielectric constant is 3.2~3.5 in 12~18 GHz at room temperature and the tangent value of dielectric loss angle is 0.005~0.02, the flexural strength reaches 376.4 MPa and the flexural modulus of elasticity is 21.73 GPa.

Keywords : quartz fiber ; epoxy resin ; dielectric property ; mechanical property ; wave-transparent composite

为避免雷达天线受大风、盐雾和暴雨等恶劣环境的影响,通常在其外部加装集透波、防护等功能于一体的天线罩,达到延长其使用寿命、提高系统可靠性和保障全天候工作的目的^[1-3]。当前,天线罩多采用由特定成型工艺制备的纤维增强树脂基复合材料,其性能通常由树脂基体、增强材料及两者之间的界面决定^[4]。

制备天线罩的连续纤维主要包括玻璃纤维、芳纶纤维、石英纤维(QFs)等^[5]。QFs因其力学性能优异,线膨胀系数低,介电性能良好,可以在满足天线罩结构可靠性的同时实现宽频透波功能,因而被

广泛应用于天线罩^[6-7]。QFs表面光滑,导致其与树脂基体结合界面性能较差,进而限制了QFs优异性能的有效发挥,因此改善QFs与基体的相容性对提升其复合材料整体性能有重要意义^[8]。当前对QFs表面改性方法主要集中在等离子刻蚀、酸碱刻蚀、偶联剂改性等^[9-10]。等离子和酸碱刻蚀可以提升QFs表面的粗糙度,增加QFs和树脂基体的接触面积,但同时也对QFs产生不可逆转的损伤,导致QFs性能下降。偶联剂改性操作简单,且对QFs本身无损伤,可以在QFs和基体之间形成“桥梁”作用,在改善界面相容性的同时大幅提高界面粘结强度。

通信作者: 杜瑞奎,博士,副教授,主要从事结构-功能一体化复合材料成型工艺研究 E-mail: dukui1107@163.com

收稿日期: 2020-11-24

引用格式: 李鹏,杜瑞奎,刘亚青,等. 环氧树脂/石英纤维透波复合材料制备[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 29-33,39.

Li Peng, Du Ruikui, Liu Yaqing, et al. Preparation of epoxy resin/quartz fiber wave-transparent composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 29-33, 39.

环氧树脂 (EP) 因具有优异的力学性能、介电性能及耐高低温性能而成为制备天线罩的常用材料,同时还具有工艺成熟、价格低廉等优势^[11-12]。为了满足天线罩对基体材料低介电损耗、宽频透波和耐高低温的要求,需要对 EP 进行改性,在满足基本力学性能的情况下,综合提升其介电及相关性能^[13]。纳米尺度的笼型倍半硅氧烷 (POSS) 与 EP 相容性良好,并可以通过固化剂与 EP 发生化学键合作用,在增加体系交联密度的同时也使得 EP 的介电性能、热稳定性及力学性能得到较大的改善^[14-16]。金晶等^[17]用 5% 的 EP 基 POSS 改性 EP 后,EP 的附着力、力学性能和热稳定性都得到大幅提升;魏化震等^[18]用 POSS 改性有机硅树脂并制备了有机硅树脂/QFs 透波材料,结果表明,改性后复合材料的介电性能和力学性能较未改性时均有显著提升;苗春卉等^[19]使用硅烷偶联剂对 QFs 改性并研究了 QFs 和聚芳基乙炔树脂界面对复合材料性能的影响。上述研究证明,树脂基体改性和 QFs 表面修饰均可有效提升复合材料的相关性能,但围绕树脂基体改性和 QFs 表面修饰间的配合与协同效应仍尚未明确。

针对上述问题,笔者采用简单高效的改性方法对 EP 和 QFs 同时改性,并将改性之后的 EP 和 QFs 采用层压工艺制备成复合材料,研究了 EP 和 QFs 改性对其热性能、介电性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: WSR618,南通星辰合成材料有限公司;

聚醚氨: D400,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

QFs 布: 平纹,面密度 216 g/m²,河南神玖天航新材料股份有限公司;

笼型缩水甘油醚基聚倍半硅氧烷 (G-POSS): EP0409,美国 Hybrid Plastics 公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂: KH-550,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇: 分析纯,天津市汇杭化工科技有限公司;

冰乙酸: 分析纯,天津大茂化学试剂厂;

丙酮: 分析纯,市售;

去离子水: 自制。

1.2 主要仪器与设备

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-1 型,瑞士梅特勒托利多有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IS50 型,美国 Nicolet 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGAQ50 型,美国 TA 公司;

平板硫化机: XLB0060 型,青岛金润琪橡胶机械有限公司;

矢量网络分析仪: E8363C 型,美国安捷伦公司;

万能试验机: UTM6000 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU8010 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) QFs 处理。

使用过量的丙酮浸泡裁剪好的 QFs 布,除去其表面的杂质及纤维生产过程中添加的施胶剂,放入烘箱充分干燥,得到干净的 QFs 布。使用冰乙酸调节质量分数为 95% 的乙醇水溶液的 pH 值至 3~4,加入 QFs 质量 5% 的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂,使用超声将其混合均匀,在 60℃ 水解 1 h;将 QFs 布浸入水解后的混合液中 4 h,然后取出 QFs 布,用无水乙醇清洗除去表面未反应的硅烷偶联剂并在 150℃ 烘箱处理 12 h,得到改性 QFs 布 (K-QFs 布)。

(2) 复合材料制备。

按照 EP: G-POSS: 固化剂聚醚氨的质量比为 50: 4.3: 32 配制 EP 胶液 (G-POSS 质量分数为胶液的 5%),超声混合均匀并在常温下进行减压脱泡处理, G-POSS 改性后的 EP 记为 G-EP。采用手糊法浸渍 QFs 布或 K-QFs 布,将浸渍好 EP 或 G-EP 的 24 层 QFs 布或 K-QFs 布依次铺展在涂抹有脱模剂的不锈钢模具中,置入提前预热的热压机中,按照 85℃/2 h+120℃/2 h,压力 15 MPa 固化工艺进行固化,自然冷却至室温后脱模,得到 3 种复合材料试样,分别记为 EP/QFs, G-EP/QFs 和 G-EP/K-QFs。

1.4 性能测试与表征

DSC 测试: 在非等温模式下测试 5, 10, 15, 20℃/min 升温速率下 G-EP 的固化反应,样品质量 5 mg 左右, N₂ 流量 50 mL/min,测试温度范围 50~300℃;

FTIR 测试: 对 QFs 和 K-QFs 进行 FTIR 仪测试,分辨率 4 cm⁻¹,扫描波长 500~4000 cm⁻¹,平均扫描 16 次;

TG 测试: 在 N₂ 气氛下进行,升温速率 10℃/

min,温度范围 50~800℃;

矢量网络分析:在常温下采用波导法测试试样的介电性能,频率范围 12~18 GHz;

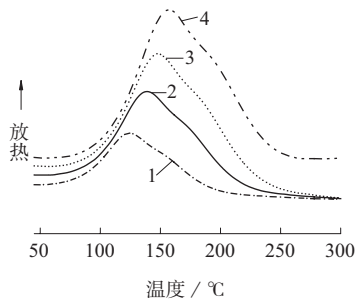
弯曲性能按照 GB/T 1451-2005 测试,测试速率 2 mm/min;

SEM 测试:对试样断面喷金处理后,使用 SEM 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析及固化工艺

在不同升温速率下 G-EP 的 DSC 曲线如图 1 所示,相应的固化特征温度列于表 1。



升温速率: 1—5℃/min; 2—10℃/min;
3—15℃/min; 4—20℃/min

图 1 不同升温速率下 G-EP 的 DSC 曲线

表 1 不同升温速率下 G-EP 的固化特征温度

升温速率/ (℃·min ⁻¹)	固化初始 温度/℃	固化峰 温度/℃	固化终止 温度/℃
5	88.65	124.52	192.41
10	95.18	139.17	212.72
15	99.65	148.24	227.76
20	102.24	156.77	242.53

由图 1 和表 1 可知, G-EP 的固化反应属于放热反应,随着升温速率的逐渐增加, G-EP 的放热峰逐渐向高温方向移动。这是因为随着升温速率的提高,单位时间内 G-EP 的热效应增大,温度差变大,不同程度地提升了 G-EP 的固化起始温度、固化峰温度和固化终止温度。

为确定 G-EP 的固化制度,采用温度-升温速率外推法辅助确定固化工艺,对其特征温度进行线性拟合,结果如图 2 所示。

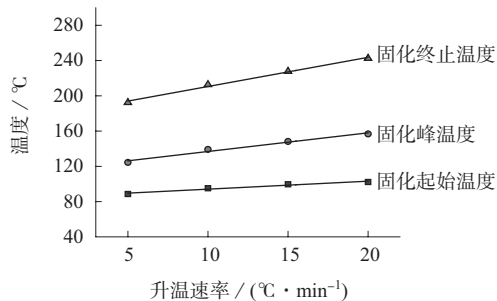


图 2 不同升温速率下 G-EP 的固化特征温度曲线

由图 2 可以看出,特征温度数据具有较好的线性关系,外推得到 G-EP 的固化起始温度为 85℃、固化峰温度为 120℃和固化终止温度为 180℃。为确保 G-EP 完全固化,并避免剧烈固化反应导致的残余热应力对复合材料的性能产生影响,确定 G-EP 的固化工艺为 85℃/2 h+120℃/2 h。

2.2 FTIR 分析

QFs 用硅烷偶联剂改性前后的 FTIR 谱图如图 3 所示。

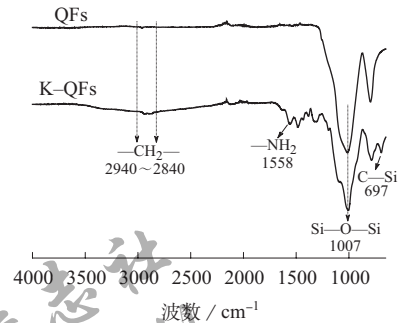


图 3 硅烷偶联剂处理 QFs 前后的 FTIR 谱图

从图 3 可知,在 1007 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 QFs 结构中的 Si—O—Si 键,2940~2840 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 QFs 生产过程中添加的施胶剂或 QFs 改性后硅烷偶联剂中的—CH₂—;对比 QFs 和 K-QFs 可知,经硅烷偶联剂处理后, K-QFs 表面的—CH₂—特征吸收峰明显增强,同时在 697 cm⁻¹ 和 1558 cm⁻¹ 处分别出现 C—Si 键和—NH₂ 特征吸收峰,表明硅烷偶联剂已成功包覆在 QFs 表面。

2.3 热性能分析

为了研究 3 种复合材料 EP/QFs, G-EP/QFs 和 G-EP/K-QFs 的热稳定性,对其进行 TG 分析,结果如图 4 所示,5% 和 10% 失重时的温度 T_{d5} 和 T_{d10} 以及 800℃ 残炭率列于表 2。

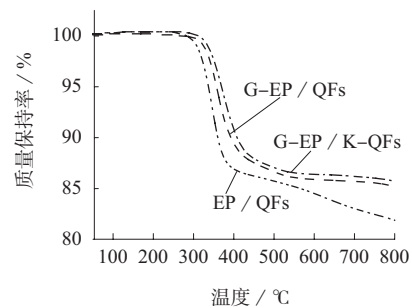


图 4 3 种复合材料的 TG 曲线

表 2 3 种复合材料的 TG 分析数据

试样编号	T_{d5} / °C	T_{d10} / °C	800℃ 残炭率 / %
EP/QFs	337.01	360	81.89
G-EP/QFs	357.21	392.88	85.19
G-EP/K-QFs	369.59	408.35	85.71

由图4及表2可知,改性前后,复合材料的初始降解温度 T_{d5} 从改性前的337.01℃提高到369.59℃, T_{d10} 从改性前的360℃提高到408.35℃,其800℃残炭率也有明显提升,达到85.71%。原因是G-EP/QFs复合材料中引入了含有高热稳定性Si—O—Si笼型骨架结构的G-POSS,同时G-POSS与EP形成高度交联的三维网络结构,这种交联结构能够有效限制固化产物中分子链段的运动,因此G-EP/QFs复合材料的热稳定性提升。在G-EP/K-QFs复合材料中,KH-550处理过的QFs(K-QFs)和EP的界面相容性提升,使得G-EP/K-QFs复合材料较G-EP/QFs复合材料的耐热性能进一步提高。

2.4 介电性能和机理分析

介电性能是直接反映材料是否适用于制备透波材料的重要指标。在常温下3种复合材料EP/QFs, G-EP/QFs和G-EP/K-QFs的介电性能测试结果如图5所示。

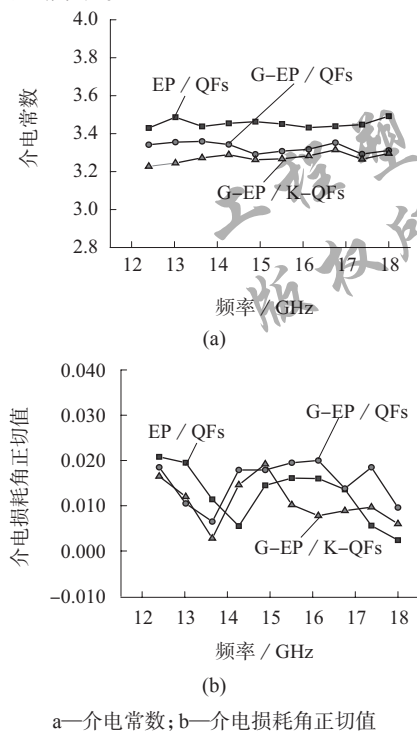


图5 3种复合材料的介电性能

由图5可知,常温下3种复合材料在12~18 GHz的介电常数稳定在3.2~3.5之间,介电损耗角正切值在0.005~0.02之间。G-EP/QFs复合材料将带有大量笼型中空的G-POSS引入EP基体中,使复合材料的介电性能提升;另外,引入G-POSS使复合材料单位体积的交联键增多,有效阻碍链段的运动,使G-EP/QFs复合材料较EP/QFs复合材料的介电性能显著提升^[20]。G-EP/K-QFs复合材

料较G-EP/QFs复合材料介电性能更优异,主要得益于QFs改性之后与基体树脂的界面结合紧密,偶极子松弛极化和空间电荷累积效应降低,因此具有更优异的介电性能。

2.5 弯曲性能分析

3种复合材料EP/QFs, G-EP/QFs和G-EP/K-QFs的弯曲性能如图6所示。

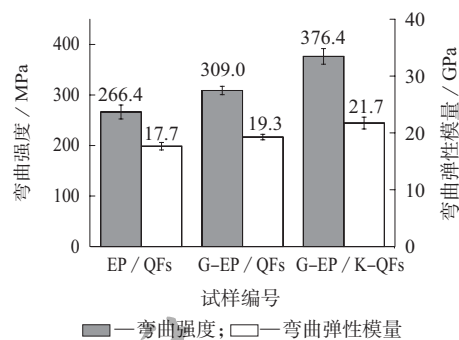
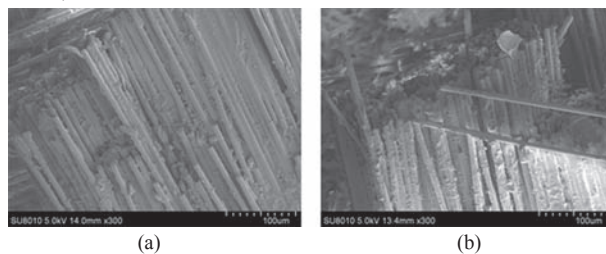


图6 3种复合材料的弯曲性能

由图6可以看出,G-EP/K-QFs复合材料的弯曲强度达到376.4 MPa、弯曲弹性模量为21.7 GPa,较EP/QFs复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量分别提升了41.1%和22.6%。这是因为G-POSS表面含有大量的活性基团,一方面可以通过固化剂与EP基体发生反应,增加EP基体整体的交联密度;另一方面改性后的QFs(K-QFs)和EP基体界面相容性提升,可以更好地将应力分散到QFs上,因此,弯曲强度、弯曲弹性模量都有显著提升,为制备的透波复合材料提供更好的结构可靠性。

为进一步分析弯曲性能提升原因,对EP/QFs和G-EP/K-QFs复合材料的微观形貌进行了SEM测试,结果如图7所示。



a—EP/QFs复合材料;b—G-EP/K-QFs复合材料

图7 EP/QFs和G-EP/K-QFs复合材料微观形貌的SEM照片

由图7a可知,在EP/QFs复合材料中,QFs光滑裸露,EP覆盖少,表面EP残片较多,说明EP对QFs浸润性差,界面粘结强度较低;而G-EP/K-QFs复合材料则不同,G-EP/K-QFs复合材料结构整体紧凑,K-QFs表面粗糙,G-EP包裹K-QFs良好且未见大量EP碎片,说明改性之后EP在QFs

表面的浸润性提升效果明显,表现为界面相容性大幅提升,因此复合材料优异弯曲性能得到提升。

3 结论

通过 DSC 测试得到不同升温速率下 G-EP 的固化特征温度,并采用温度-升温速率外推法确定了 85℃/2 h+120℃/2 h 的固化工艺。分别采用 G-POSS 和 KH-550 对 EP 和 QFs 进行改性,使用层压法制备了 3 种复合材料 EP/QFs, G-EP/QFs 和 G-EP/K-QFs,研究了其热性能、介电性能和弯曲性能。结果表明, KH-550 成功包覆到 QFs 表面,可以增加 QFs 和 EP 的界面相容性。使用 G-POSS 和 KH-550 共同改性之后的 G-EP/K-QFs 复合材料热稳定性、介电性能和弯曲性能达到最佳,初始降解温度 T_{sd} 从 337.01℃ 提升到 369.59℃, 800℃ 的残炭率增加,达到 85.71%; 常温下在 12~18 GHz 的介电常数稳定在 3.2~3.5 之间,介电损耗角正切值在 0.005~0.02 之间;弯曲强度和弯曲弹性模量较 EP/QFs 复合材料分别提升了 41.1% 和 22.6%。

参考文献

- [1] Khatavkar N, Balasubramanian K. Composite materials for supersonic aircraft radomes with ameliorated radio frequency transmission-a review[J]. RSC Advances, 2016, 6:6 709-6 718.
- [2] Gopinathanicker J C, Inamdar A, Anand A, et al. Radar transparent, impact-resistant, and high-temperature capable radome composites using polyetherimide-toughened cyanate ester resins for high-Speed aircrafts through resin film infusion[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59, 7 502-7 511.
- [3] 杨洁颖,吕毅,张春波,等.飞行器用透波材料及天线罩技术研究进展[J].宇航材料工艺,2015,45(4):6-9.
Yang Jieying, Lyu Yi, Zhang Chunbo, et al. Improvements of microwave transparent composites and aircraft radome[J]. Aerospace Materials and Technology, 2015, 45(4):6-9.
- [4] 王飞,石佩洛.树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展[J].宇航材料工艺,2017,47(2):10-13.
Wang Fei, Shi Peiluo. Application and development of resin matrix composites for radomes[J]. Aerospace Materials and Technology, 2017, 47(2):10-13.
- [5] 裴晓园,陈利,李嘉禄,等.天线罩材料的研究进展[J].纺织学报, 2016, 37(12):153-159.
Pei Xiaoyuan, Chen Li, Li Jialu, et al. Current research progress in wave transmitting materials for radome[J]. China Textile Leader, 2016, 37(12):153-159.
- [6] 宋雪峰.新型宽频透波材料技术研究[D].北京:中国运载火箭技术研究院,2019.
Song Xuefeng. Research on new type of broadband wave-transparent material technology[D]. Beijing:China Academy of Launch Vehicle Technology, 2019.
- [7] 王蒙娜,王志强,苏韬,等.聚酰亚胺改性耐高温透波邻苯二甲腈复合材料制备[J].工程塑料应用,2020,48(6):40-45.
Wang Mengna, Wang Zhiqiang, Su Tao, et al. Preparation of high-temperature resistant wave-transmitting phthalonitrile based composites modified by polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):40-45.
- [8] 宋来福,杨彩云.复合材料界面理论及石英纤维表面处理与改性方法研究进展[J].纺织科学与工程学报,2018,35(1):171-176.
Song Laifu, Yang Caiyun. Research progress of composite material interface theory and quartz fiber surface treatment and modification methods[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(1):171-176.
- [9] 蒋军,梅长彤,潘明珠,等.低温等离子体预处理对玻璃纤维增强木塑复合材料力学性能的影响[J].林产工业,2019,56(10):3-7, 18.
Jiang Jun, Mei Changtong, Pan Mingzhu, et al. Effect of low temperature plasma pre-treatment on the mechanical properties for wood plastic composites reinforced by glass fibers[J]. China Forest Products Industry, 2019, 56(10):3-7, 18.
- [10] 邹铭,肖凤艳,郭香,等.石英纤维布/含乙烯基聚硅氮烷耐高温透波复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2019, 36(8):1 813-1 821.
Zou Ming, Xiao Fengyan, Guo Xiang, et al. Preparation and properties of quartz fiber cloth/vinyl-containing polysilazane high temperature wave-penetrating composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(8):1 813-1 821.
- [11] 刘仲良,李洪峰,顾继友,等.功能化环氧树脂研究概况[J].工程塑料应用,2017,45(6):126-131.
Liu Zhongliang, Li Hongfeng, Gu Jiyou, et al. Research progress of functional epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):126-131.
- [12] 贾园,师瑞峰,蒋颢,等.环氧树脂的开发及其在电子电器材料中的应用研究进展[J].功能材料,2020,51(4):4 040-4 045, 4 053.
Jia Yuan, Shi Ruifeng, Jiang Xie, et al. Development of epoxy resin and its application in electronic and electrical materials[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(4):4 040-4 045, 4 053.
- [13] 张静波.环氧树脂材料改性研究及其在天线罩中的应用[J].电子机械工程,2020,36(3):30-34.
Zhang Jingbo. Research on modification of epoxy resin and its application in radome[J]. Electro-Mechanical Engineering, 2020, 36(3):30-34.
- [14] 孔国强,于秋兵,李莹,等.硅醇基 POSS 改性有机硅树脂的热性能[J].工程塑料应用,2020,48(2):98-101.
Kong Guoqiang, Yu Qiubing, Li Ying, et al. Thermal properties of silicone resin modified by silanol based POSS[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2):98-101.
- [15] 杨胜,陈珂龙,王智勇,等.笼型倍半硅氧烷(POSS)的官能化、杂化以及在改性环氧树脂中应用研究进展[J].航空材料学报, 2019, 39(3):10-24.
Yang Sheng, Chen Kelong, Wang Zhiyong, et al. Progress in func-

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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [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.

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.