

聚倍半硅氧烷(POSS)改性氰酸酯树脂的研究进展

徐 鑫, 朱金华*

(黑龙江省科学院 石油化学研究院 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要 聚倍半硅氧烷是一类具有笼状或部分笼状结构的纳米级有机-无机杂化材料。在氰酸酯树脂中引入 POSS 后,可有效地改善其介电性能、力学性能、耐热性能等,已经成为学者研究的热点问题之一。综述了近十年来 POSS 改性氰酸酯树脂的研究进展,分析讨论了 POSS 引入到不同氰酸酯树脂体系中对性能的影响,最后展望了未来的发展趋势。

关键词 氰酸酯;聚倍半硅氧烷;改性;性能

中图分类号:TQ 322.41

文献标识码:A

文章编号:1001-0017(2024)05-0499-05

Research Progress in Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Modified Cyanate Ester Resin

XU Xin and ZHU Jinhua

(Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150040, China)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a well-known class of organic-inorganic material with a nanometer sized cage-molecule. The introduction of POSS into cyanate ester resin can effectively improve its dielectric properties, mechanical properties, heat resistance and other properties, which has become one of the hot issues for research scholars. The research progress in POSS modified cyanate ester resins in the last decade is summarized and the effects of POSS introducing into different cyanate ester resin systems on their performance are discussed. Finally, the further development tendency is described.

Key words: cyanate ester resin; polyhedral oligomeric silsesquioxane; modification; properties

0 前 言

氰酸酯树脂作为最新一代热固性材料,具有优异的耐热性能和机械性能,更重要的是具有低介电常数($\epsilon \sim 2.8 \sim 3.2$)和低介电损耗($\tan\delta \sim 0.005 \sim 0.010$),因此被广泛应用于航空航天、电子电器等领域中^[1-2]。多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种有趣的具有纳米级梯状、笼状或部分笼状结构的硅基化合物,包含基于 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 的硅氧核,每个顶点(硅原子)都连接到一些结构和官能团。正是这种无机核在分子水平上被有机壳覆盖的组合,导致 POSS 结构被认为是纳米级有机-无机杂化材料,与聚合物不仅具有良好的相容性,而且与许多热固性聚合物具有反应性。它们已被用于改性各种热固性树脂,如环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂等,结果证明它们可以改善机械、介电、耐热等性能^[3-5]。本文主要就近十年的 POSS 改性氰酸酯的研究进展进行整理总结。

1 POSS 改善氰酸酯树脂的介电性能

众所周知,信号传输速度与介电常数的平方根成反比,而信号传输损耗与介电损耗的平方根呈正比,所以氰酸酯树脂已经成为微电子行业的理想材料之一。然而随着技术的发展及使用环境的严苛要求,对基体材料提出了更高的要求。改善氰酸酯树脂介电性能通常有两种方法来降低介电常数和介电损耗。一种是降低分子极化率。氟具有很强的电负性,树脂网络结构中引入高度对称的 C-F₃ 都能改善基体的介电性能。另一种更有效的方法是将中空结构如中空微球、多孔 SiO₂ 和多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)引入氰酸酯树脂中,以增加复合材料的孔隙率。

Zhou YiJie 等人将六氟双酚 A、3,13- 二环氧丙氧基双层倍半硅氧烷和双酚 A 环氧树脂进行缩聚反应,设计合成了含多面体低聚倍半硅氧烷的氟化聚羟基醚(FPHE-POSS),并对双酚 A 氰酸酯树脂

收稿日期:2023-10-16

作者简介:徐鑫(1981-),女,满族,黑龙江佳木斯人,本科,高级工程师,主要研究方向为高分子胶粘剂。

*通信作者:朱金华,女,副研究员,主要研究方向为高分子胶粘剂。

(CE)进行改性。结果表明,改性剂和 CE 树脂通过共价键连接,POSS 在基体中具有良好的分散性,可以避免相分离和界面极化效应。引入低极化率 C-F 键可以降低聚合物的极性,同时,POSS 的笼状结构可以增加孔隙率和自由体积,从而降低每体积极化分子的密度,有效地促进了改性树脂在更宽频率范围内的低 ε 和 $\tan\delta$ ^[6]。

Airiraman Mathivathanan 等合成了氰酸酯基团官能化的 POSS,并与双酚 A 氰酸酯(BACY)共聚获得纳米复合材料。由于 POSS 中多孔结构的存在,30% (wt)的 POSS-OCN/BACY 纳米复合材料在 1MHz 下具有最低的介电常数,为 1.81,远远低于纯双酚 A 氰酸酯的 3.39^[7]。

Li Xiaodan 等以八乙烯基硅倍半硅氧烷为原料制备了八环氧基硅倍半硅氧烷(EOVS),然后与环氧树脂 E-51 共同改性氰酸酯,结合正电子湮没寿命谱(PALS)分析自由体积和动态热机械分析(DMA)计算的交联密度,探讨了微结构对介电常数和介电损耗的影响。研究结果表明,随着 EOVS 的加入,更多纳米腔增加了树脂的自由体积,导致介电常数降低,但是过量的 EOVS 添加使链分子更紧密,交联密度增加,导致自由体积减小,介电常数反而增加^[8]。

2 POSS 改性氰酸酯树脂的耐热性能

改善聚合物的耐热性能包含两层含义,一是提高玻璃化温度,二是提高热分解温度。具有星型结构的 POSS 能够提高氰酸酯固化物的交联密度,增强了刚性,这限制了分子链段的热运动,进而提高玻璃化温度。聚合物的热分解温度主要取决于其化学结构,如键能、分子内缺陷和键反应性。通常键能越高,热稳定性越高。C-C 共价键的键能约为 332 kJ/mol, Si-O 的键能更高,约为 460 kJ/mol。因此,POSS 纳米颗粒的加入有利于树脂的耐热性能。

Bershtein Vladimir 等以双酚 E 氰酸酯(CER)为原料,在高温下滴加环氧环己基官能化多面体低聚倍半硅氧烷(ECH-POSS),通过氰酸酯基团和环氧基团之间的反应将 ECH-POSS 化学接枝到氰酸酯网络,最终形成由三嗪环连接的有机网络和共价嵌入单个无机 ECH-POSS 纳米颗粒组成的杂化材料。0.025% (wt)的 ECH-POSS 纳米颗粒准周期空间分布于氰酸酯树脂基体中,并出现了纳米结构的非均质性,CER 玻璃化转变温度提高了 20~50 °C,

这是无机纳米网络限制了有机网络活动能力所致;400 °C 以下惰性气氛下热稳定性都得到提高^[9]。不同的树脂基体,增强效果也会不同。引入超低量的 ECH-POSS 后,双酚 E 氰酸酯(DCBE)的力学性能和热稳定性得到最大程度的改善,其次为双酚 A 氰酸酯(DCBA),最后是六氟双酚 A 氰酸酯(6F-DCBA)和酚醛氰酸酯 PT-30。ECH-POSS 纳米颗粒的影响取决于基体网络的刚性,刚性越强,增强作用越不明显。当 POSS 含量增加时,尤其是从 2%~10% (wt)时,由于出现纳米棒或血小板样结构和 POSS 富集的纳米结构域,导致纳米颗粒对 CER 性能的影响降低,甚至变为零或负^[10]。

Lin Y 等采用三硅醇苯基 POSS 与 PT-30(CY)氰酸酯为原料制备了一系列氰酸酯树脂/多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米复合材料。采用扫描电子显微镜和热重分析研究了 CY 及其 POSS 纳米复合材料的形态和热稳定性。在 600 °C 以上,随着 POSS 的加入,CY 的热稳定性显著提高。在空气气氛下,仅加入 1% (wt)的 POSS,分解温度从 776 °C 增加了 916 °C,增加了 140 °C,在氮气气氛下,添加 POSS 后,CY 的残炭率增加了 15%。此外,CY/POSS 纳米复合材料降解所需的热量远高于纯 CY。这些结果表明,POSS 改变了 CY 网络结构,延缓了三嗪环的破坏,导致氰酸酯树脂降解机制的改变^[11]。CY 的降解包括三个反应阶段,即苯基和三嗪环之间的氧键的热氧化降解、三嗪环的分解和苯环的降解。POSS 通过形成 -O-(C=NH)-O- 键与 CY 反应,在固化过程中形成更紧密的网络,导致网络在热降解过程中消耗大量的热量,主导第二阶段的热降解过程,且这一过程为复合材料的分解创造了高屏障,并延缓了三嗪环的分解。此外,碳层的形成缓解了苯环的降解。

3 POSS 改性氰酸酯的力学性能

POSS 以纳米级或微纳米级分散于氰酸酯树脂网络结构中,能对分子链产生明显的增韧和增强作用。一方面,可以有效地分布集中在裂纹尖端的应力。另外其可以以裂纹的方式存在,以防止其发展。

Jian Jiao 等将八环氧基 POSS (POSS-EP)掺入双酚 A 型氰酸酯树脂(CE)中,通过浇铸和固化制备 POSS-EP/CE 杂化物。结果表明,添加量 7% POSS-EP 的杂化树脂的冲击强度为 23.76 kJ/m²,较纯双酚 A 氰酸酯(9.21 kJ/m²)提高了 157.98%。随

着 POSS-EP 用量的增加,改性树脂的固化物的冲击强度呈下降趋势,这是因为随着用量的增加,POSS-EP 产生了团聚现象,恶化了基体的均匀性,在树脂体系内部出现了应力集中点。因此,POSS-EP 在 CE 中的分布状态将决定了杂化树脂的最终机械性能^[12-13]。

Li Wangchang 等分别引入缩水甘油基多面体低聚倍半硅氧烷(G-POSS)和 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH-550),制备了改性氰酸酯树脂(G-CE)和功能化硅纤维(K-SF)。采用缩水甘油基多面体低聚倍半硅氧烷(G-POSS)改性双酚 A 氰酸酯,并与硅纤维复合制备了复合材料。双酚 A 氰酸酯/硅纤维复合材料,弯曲强度和模量分别为 293.5 MPa 和 13.0 GPa。氰酸酯经 G-POSS 改性后,其复合材料的弯曲强度和模量分别增长到 419.2 MPa 和 16.0 GPa^[14]。

Li Xiaodan 等采用含有丙烯酸酯的 POSS(MA0735)改性酚醛型氰酸酯,不含 MA0735 的酚醛氰酸酯非常脆,冲击强度小于 1.97 kJ/m²,加入少量 MA0735 后,冲击强度显著提高,最大值为 5.52 kJ/m²,提高了 180%^[15]。

4 POSS 提高氰酸酯基复合材料界面性能

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)不仅具有优异的热稳定性,而且其有助于增强纤维、填料与氰酸酯基体的界面粘合效果。

Lin Tang 等采用环氧环己基异丁烯多面体低聚倍半硅氧烷接枝到 Kevlar/聚多巴胺纤维布上,通过浸渍、层压、模压的方法制备了相应的双酚 A 氰酸酯(BADCy)基层压复合材料(f-Kevlar 布/BADCy)。与未经 POSS 接枝的层压复合材料(弯曲强度为 224.3 MPa,ILSS 为 26.0 MPa)相比,f-Kevlar/BADCy 层压复合材料的弯曲强度和层间剪切强度(ILSS)分别显著提高至 236.3 MPa 和 28.5 MPa,其弯曲强度分别提高了 5.35%和 9.6%。扫描电镜结果显示,Kevlar/聚多巴胺纤维经 POSS 功能化后,表面变得更为粗糙^[16]。

与石英纤维、玄武岩纤维和芳纶纤维相比,聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维具有更好的耐化学性和耐热性、更低的介电常数和介电损耗及优异的机械性能,但是 PBO 纤维的表面异常光滑且活性较低,与树脂基体浸润性差,以致使纤维与树脂基体之间不能形成具有良好粘接性能的界面。东华

大学 Liu Zheng 等基于席夫碱和迈克尔加成反应由单宁酸(TA)和氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)合成的杂化聚合物膜(TA-APTES)并沉积在对苯-2,6-苯并双恶唑(PBO)纤维表面,然后用环氧基封端的聚倍半硅氧烷(POSS)接枝,得到 POSS-g-PBO@TA-APTES 纤维。采用 POSS-g-PBO@TA-APTES 纤维增强双酚 A 双氰酸酯树脂(POSS-g-PBO@TAAPTES 纤维/BADCy)制备的层压复合材料,其层间剪切强度和弯曲强度分别从 36.7 MPa 和 587.4 MPa 提高到 42.8 MPa 和 645.8 MPa。与比 PBO 纤维/BADCy 复合材料相比,分别提高了 16.6%和 9.9%^[17]。

介孔二氧化硅(MPS)添加到树脂中时,树脂分子极易渗透到 MPS 中的孔中,减少了气体空间导致介电常数不能明显下降。Jiao Jian 等以氨基丙基官能化介孔二氧化硅(AP-MPS)为原料,与缩水甘油基多面体低聚倍半硅氧烷(G-POSS)合成了一种新型的杂化功能纳米粒子(POSS-MPS)。G-POSS 被用作分子帽以包裹 MPS,防止树脂过度渗透到 MPS 的孔中,同时 G-POSS 提供了更多反应性基团,改善与氰酸酯树脂的相互作用,提高了树脂韧性,降低了树脂的介电常数^[18-20]。

5 POSS 对氰酸酯的催化固化作用

POSS 结构强大的可设计能力使其能够在分子结构中引入大量的活性氢,如氨基和羟基。因此,具有活性氢的 POSS 在除改善介电性能、机械性能等处,还在降低氰酸酯树脂固化温度方面表现出很有前途的潜在应用。

Lin Yue 等采用三硅醇苯基多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性酚醛氰酸酯 PT-30。借助差示扫描量热法(DSC)、调制温度差示扫描热法(MTDSC)、拉曼光谱研究了固化动力学和网络形成。POSS 的掺入对 PT-30 的固化反应显示出强烈的催化作用。DSC 结果表明,与纯 PT-30 相比,10% (wt) 的 POSS 用量的氰酸酯体系起始温度下降了 37 °C,峰值温度降低了 26 °C,PT-30 的活化能随 POSS 含量的增加而降低。拉曼光谱表明,在 PT-30/POSS 纳米复合材料的网络形成过程中,PT-30 树脂优先与 POSS 中的 -OH 基团反应,首先形成 -O-(C=NH)-O- 键,而不是与自身反应形成三嗪环^[21]。

Zengping Zhang 等将八(氨丙基)倍半硅氧烷(POSS-NH₂)和双酚 A 氰酸酯(CE)通过熔融混合

制备了一系列含有不同含量多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)的 POSS- NH_2 /CE 杂化物。利用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)研究了树脂体系的固化动力学和反应机理,研究结果表明,温度和 POSS 含量都可能影响 CE 的固化反应,POSS- NH_2 在较高温度下主要表现出催化作用^[22]。

Shuai Zhang 等合成了苯并恶嗪基改性的多面体低聚倍半硅氧烷(BZPOSS),并将其用于制备双酚 A 氰酸酯(BADCy)纳米复合材料。苯并恶嗪开环聚合会产生酚羟基,这些酚羟基可以催化氰酸酯的环三聚反应。DSC 结果表明 BZPOSS 对氰酸酯聚合具有较高的催化活性,BZPOSS/BADCy 共混物的固化峰值温度从 317.1 °C 显著降低到 160.3 °C^[23]。

6 POSS 改善氰酸酯的阻燃及抗原子氧性能

在实际应用中,聚合物材料不可避免地会受到表面侵蚀和降解。各种降解环境因素包括高温(燃烧)、原子氧(AO)、电离辐射等。在以上这种极端环境下,聚合物中的 POSS 能够形成二氧化硅保护层,可为有机聚合物提供隔热,并为挥发性产物提供不渗透层,从而延缓有机聚合物的降解。

Dequn Peng 等采用氨基丙基七异丁基 POSS 改性氰酸酯,与 T700 制备了增强复合材料,暴露于原子氧环境后,复合材料的层间剪切强度获得提高,这是因 POSS 转化为二氧化硅保护层,有助于提高制备的碳纤维/CE 复合材料的抗原子氧能力^[24]。

Cheng Tang 等合成并评价了两种新型含羟基和环氧基的多面体低聚硅倍半硅氧烷(P-POSS 和 E-POS),分别与双环戊二烯双酚二氰酸酯(DCPDE)制备了复合材料。研究结果表明,与纯 DCPDE 树脂相比,含有改性 POSS 的 DCPDE 复合材料表现出优异的阻燃性能。仅添加少量(小至 1.5% (wt)的 P-POSS 或 2.5% (wt)的 E-POSS)就可以将 DCPDE 树脂的 UL-94V 从 V-2 改变为 V-0。扫描电镜结果表明,DCPDE 的碳结构疏松多孔,P-POSS 和 E-POSS 改性的 DCPDE 树脂形成厚而致密的焦层,这是一种良好的热障,可以延迟热氧化降解,提高树脂的热稳定性^[25]。

Wei-Cheng Chen 等制备了氰酸酯官能化的双层倍半硅氧烷(DDSQ)纳米颗粒(DDSQ-ND-OCN),加热固化后,由于无机 DDSQ 纳米颗粒的高热稳定性及能够增加交联密度的三嗪环结构的形成,使得残炭率从 68 % (wt)提高到 81 % (wt)^[26]。

7 展 望

POSS 具有独特的有机-无机纳米多孔材料,可以在分子水平上改性氰酸酯树脂,进而形成有机-无机纳米复合材料,有效改善了树脂的介电性能、力学性能、耐热性能等,因此 POSS-氰酸酯复合材料在微电子技术和通信领域的印刷电路板、电子封装材料、雷达天线罩呈现出广阔的应用前景。

目前,该领域中还存在的主要问题:一是在低用量条件下,POSS 均能在树脂中分布均匀,但加入量过多会导致“团聚”;二是 POSS 合成工艺复杂、规模化生产较少,致使其成本较高。因此,开发低成本 POSS,寻找 POSS 相畴细微化、均匀化可行的方法或工艺,以解决 POSS 在树脂中的团聚问题,拓宽 POSS 改性氰酸酯树脂的应用范围是今后的发展趋势。

参考文献:

- [1] HAMERTON I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins[J]. Springer Netherlands, 1994.
- [2] FANG T and SHIMP D A. Polycyanate esters: Science and application [J]. Prog. Polym. Sci., 1995 (20):61-118.
- [3] 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.
- [4] KABRA SHRUTI, TANDON SALONI, KANDASUBRAMANIAN BALASUBRAMANIAN. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites[J]. Synthesis to Applications, 2021(4):481-498.
- [5] MIN DAOMIN, CUI HAOZHE, HAI YALI, et al. Interfacial regions and network dynamics in epoxy/POSS nanocomposites unravelling through their effects on the motion of molecular chains[J]. Composites Science and Technology, 2020,199: 108329.
- [6] ZHOU YIJIE, ZHANG ZONGWU, WANG PEIRAN, et al. High-performance and low-dielectric cyanate ester resin optimized by regulating the structure of linear polyhydroxy ether modifier[J]. Composites, 2022. 162: 107136.
- [7] ARIRAMAN MATHIVATHANAN, SASIKUMAR RAMACHANDRAN, ALAGAR MUTHUKARUPPAN. Cyanate ester tethered POSS/BACy nanocomposites for low-k dielectrics[J]. Polym. Adv. Technol., 2016, 27: 597-605.
- [8] LI XIAODAN, LIU XIAOQING, LIU HONGYU, et al. The low-k epoxy/cyanate nanocomposite modified with epoxy-based POSS: The effect of microstructure on dielectric properties [J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 184: 105522.
- [9] BERSHTEIN VLADIMIR, FAINLEIB ALEXANDER,

- YAKUSHEV PAVEL. High performance multi-function-al cyanate ester oligomerbased network and epoxy - POSS containing nanocomposites: Structure, dynamics, and properties[J]. Polymer Composites. 2020,41:1900-1912
- [10] BERSHTEIN VLADIMIR, FAINLEIB ALEXANDER, YAKUSHEV PAVEL, et al. Thermostable cyanate ester resins and POSS containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties [J]. Polym. Adv. Technol., 2015, 27(3):339-349.
- [11] LIN Y, SONG M. Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles on thermal decomposition of cyanate ester resin [J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 129:58-63.
- [12] JIAO JIAN, ZHAO LI-ZHEN, XIA YU, et al. Toughening of cyanate resin with low dielectric constant by glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. High Performance Polymers 2017, 29(4):458-466.
- [13] ZHANG ZENGPING, LIANG GUOZHENG, WANG XIAOLEI. Epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin organic-inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties[J]. Polym. Int., 2014, 63: 552-559.
- [14] 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.
- [15] LI XIAODAN, HUANG WEI, SUI YAN, et al. Curing behaviors and thermomechanical properties of novolac cyanate-polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers [J]. Composites Communications, 2021, 28, 100932.
- [16] TANG LIN, DANG JING, HE MUKUN, et al. Preparation and properties of cyanate-based wave-transparent laminated composites reinforced by dopamine/POSS functionalized Kevlar cloth[J]. Composites Science and Technology, 2019, 169: 120-126.
- [17] LIU ZHENG, FANXIAOLI, CHEN LEI, et al. Hybrid Polymer Membrane Functionalized PBO Fibers/Cyanate Esters Wave Θ Transparent Laminated Composites[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4:520-531.
- [18] JIAO JIAN, ZHAO LIZHEN, LEI WANG, et al. A novel hybrid functional nanoparticle and its effects on the dielectric, mechanical, and thermal properties of cyanate ester [J]. Polymer composites, 2015, 37:2142-2151.
- [19] WU ZHENZHEN, ZHAO LI-ZHEN, QI LU, JIAN JIAO. Improved cyanate resin with low dielectric constant and high toughness by inorganic-organic hybrid porous silicas [J]. Chemistry Letters. 2017, 46 (1): 139-142.
- [20] JIAO JIAN, SHAO YUDI, HUANG FENCHAO, et al. Toughening of POSS-MPS composites with low dielectric constant prepared with structure controllable micro/mesoporous nanoparticles [J]. RSC Adv., 2018, 8: 40836-40845.
- [21] LIN YUE, JIN JIE, SONG MO, et al. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52:1716-1724.
- [22] ZHANG ZENGPING, LIANG GUOZHENG, WANG XIAOLEI, et al. Curing behavior and dielectric properties of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane /cyanate ester resin hybrids [J]. High Performance Polymers, 2012, 25(4): 427-435.
- [23] ZHANG SHUAI, YAN YIHAN, LI XIAODAN, et al. A novel ultra low-k nanocomposites of benzoxazinyl modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and cyanate ester [J]. European Polymer Journal, 2018, 103: 124-132.
- [24] PENG DEQUN, QIN WEI, WU XIAOHONG. Improvement of the atomic oxygen resistance of carbon fiber-reinforced cyanate ester composites modified by POSS-graphene-TiO₂ [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016,133: 211-218.
- [25] TANG CHENG, YAN HONGXIA, LI SONG, et al. Effects of novel polyhedral oligomeric silsesquioxane containing hydroxyl group and epoxy group on the dicyclopentadiene bisphenol dicyanate ester composites [J]. Polymer Testing, 2017, 59:316-327.
- [26] CHEN WEI-CHENG, AHMED MAHMOUD M M, WANG CHIH-FENG, et al. Highly thermally stable mesoporous Poly(cyanate ester) featuring double-decker-shaped polyhedral silsesquioxane framework [J]. Polymer, 2019, 185, 121940.

(上接第456页)

- [8] YANG G, GAO L F, CHENG K. Preparation and properties of quartz cloth-reinforced Xylok composites fabricated by vacuum bag only 350 °C process[J]. High Performance Polymers, 2013, 25(5):493-501.
- [9] KELLER T M. Phthalonitrile prepolymerization composition: US, 6297298 B1[P]. 2001-10-02.
- [10] AUGUSTINE D, MATHEW D, NAI R, et al. Phenol-containing phthalonitrile polymers-synthesis, cure characteristics and laminate properties[J]. Polymer international, 2013, 62(7):1068-1076.
- [11] 张文昌, 徐海民, 黄鑫. 气田堵水剂用正丁醇醚化酚醛-环氧树脂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2019, 36(3):444-449.