

# 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷增强双马树脂合成及其性能表征

刘 迅 刘俊杰 贾海斌 王代兴 李晨东

(北京遥感设备研究所, 北京 100854)

**文 摘** 在酸掺杂条件下,原位合成了多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)插层氧化石墨烯(GO)的GO/POSS<sub>C-1</sub>复合材料。通过SEM、XRD、IR等手段对合成材料进行表征。结果表明,大量具有核-壳结构的无机-有机杂化POSS纳米粒子插层至片层结构GO表面。在增强双马树脂固化过程中,GO/POSS<sub>C-1</sub>良好分散于双马树脂基体中形成黑色均匀固化物。DMA试验结果表明,GO/POSS<sub>C-1</sub>增强粒子对基体中有机碳链运动形成了显著的限制作用,提升材料热稳定性能,最佳玻璃化转变温度相比未增强双马树脂提升约127℃;同时,GO/POSS<sub>C-1</sub>能够通过裂纹钝化或拔出效应,增强材料力学性能,弯曲强度和弯曲模量相比未增强双马树脂分别提升16.5%和3.4%。

**关键词** 氧化石墨烯,多面体低聚倍半硅氧烷,双马树脂,合成

中图分类号:TQ637.

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.04.007

## Preparation and Characterization of Graphene Oxide/Polyhedral Oligosilsesquioxanes Modified Bismaleimide Resin

LIU Xun LIU Junjie JIA Haibin WANG Daixing LI Chendong

(Beijing Institute of Remote Sensing Equipment, Beijing 100854)

**Abstract** The prepare graphene oxide/polyhedral oligosilsesquioxanes (GO/POSS<sub>C-1</sub>) composite was prepared by the in-situ method under acid and miscellaneous conditions. SEM, XRD and IR were performed to characterize morphologies and crystallizations of as-prepared material. The results show that considerable inorganic-organic hybrid POSS nano-material with shell-core structure is inserted into the surfaces of well dispersed lamellar GO. In the curing process of modified bismaleimide (BMI) resin, GO/POSS<sub>C-1</sub> composite material is well dispersed in the matrix of resin to form homogeneous black cured compound resin. Results of DMA tests show that GO/POSS<sub>C-1</sub> composite material has obvious restriction effect on the movement of organic carbon chains and improve the thermal stability of material. The optimum glass transition temperature is 27℃ higher than that of unmodified bismaleimide resin. Furthermore, the mechanical properties of composite are improved because of the crack passivation or pull-out effect of GO/POSS<sub>C-1</sub> composite. The bending strength and modulus of modified BMI resin are increased by 16.5% and 3.4%, respectively.

**Key words** Graphene oxide, Polyhedral oligosilsesquioxanes, Bismaleimide resin, Preparation

### 0 引言

双马来酰亚胺(BMI)是一种高性能复合材料用树脂基体,具有优异的耐热、耐辐射、阻燃以及良好的力学性能和尺寸稳定性,广泛应用于航空、航天等领域<sup>[1-3]</sup>。但是BMI对称刚性分子结构和高交联固化性质导致的成型加工难和固化后材料脆性大等不足,限制了其发展<sup>[4-5]</sup>。此外,随着航空、航天产品服

役环境温度和环境应力进一步恶化,BMI还需要进一步提升耐热及力学性能,才能拓展BMI复合材料在更严苛条件下应用。

通过合成新型分子结构、共聚/共混改性等方式能够进一步改善BMI加工和材料性能。合成新型结构方法较多<sup>[6-8]</sup>,主要通过改变分子结构改善BMI韧性、加工性能和耐热性能等,但合成工艺较复杂,且

收稿日期:2021-07-01,修回日期:2021-09-26

第一作者简介:刘迅,1979年出生,高级工程师,主要从事材料及工艺研究工作。E-mail:liuxun2009@126.com

无法适用于商品化产品如广泛应用的二苯甲烷双马来酰亚胺(BMD)。共聚、共混<sup>[9-10]</sup>改性方法则通常都是将柔性基团引入树脂体系或者加入其他改性剂来降低BMI分子链的规整性和固化物的交联密度,最终提高BMI溶解性、降低BMI熔点和改善双马树脂固化体韧性。其中,与烯丙基有机物的共聚改性最为广泛,如常用的烯丙基双酚A(DABPA)改性BMD双马树脂材料体系<sup>[11]</sup>,该方法能有效改善BMI的工艺性能,且能够降低其交联密度提升材料韧性,但热稳定性能改善不大。通过在双马树脂体系材料中引入无机纳米粒子共混<sup>[12-14]</sup>,是另一种有效提升双马树脂力学和耐热性能,且工艺相对简单的可行途径,但需要避免纳米粒子团聚降低材料力学性能<sup>[15]</sup>。此外,需要考虑无机粒子与有机基体的相容性,例如通过表面改性的方法,新型氧化石墨烯(GO)材料可以有效改善BMI材料的力学性能<sup>[16-17]</sup>。

本文采用原位插层方法在氧化石墨烯(GO)表面负载大量分散良好的无极-有机杂化结构多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米粒子形成GO/POSS复合材料。

## 1 实验

### 1.1 试剂

石墨粉,化学纯,Alfa公司;硝酸钠,分析纯,天津致远公司;高锰酸钾、浓硫酸、四氢呋喃、盐酸、氢氧化钠、双氧水,分析纯,国药集团;硅氧烷A、二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)、烯丙基双酚A(DABPA),分析纯,天津轩昂公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷制备

##### 1.2.1.1 氧化石墨烯制备

参考改进Hummers法<sup>[18]</sup>:2.5 g石墨粉、1.25 g NaNO<sub>3</sub>、60 mL浓硫酸,冰水浴下搅拌15 min后,分多次加入7.5 g高锰酸钾,约15 min加完后撤去冰水浴,约35℃保持4 h。滴加115 mL去离子水,约30 min滴完,加热至98℃并保持约15 min。移去加热,加入去离子水稀释至350 mL,搅拌30 min后加入6 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,反应15 min之后,离心、水洗,40℃真空干燥24 h得到氧化石墨,产率约168%(氧化石墨质量除以石墨粉质量)。按1 g/L浓度配置氧化石墨悬浮液(pH=12),超声4 h,离心后将清液吸出,冷冻干燥即得氧化石墨烯(GO),产率约68%。最终以石墨计,氧化石墨烯的产率约114%。

##### 1.2.1.2 酸掺杂多面体低聚倍半硅氧烷制备

按以下配比制备:取180 mL甲醇于1 000 mL三口烧瓶中,搅拌分别加入10 mL的硅氧烷A单体,以及15 mL盐酸,70℃回流72 h,加入100 mL四氢呋喃获得白

色沉淀物,离心、洗涤沉淀物,40℃干燥24 h,可获得酸改性笼型倍半硅氧烷POSS<sub>C-1</sub>白色粉体约8.6 g。

#### 1.2.1.3 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷制备

按以下配比制备:将50 mL由1.2.1.1中制备的GO水溶液(5 g/L,水超声分散30 min),缓慢加入1 g由1.2.1.2制备的酸改性POSS<sub>C-1</sub>,在80℃下搅拌72 h后抽滤,水洗、醇洗数次至清洗液为中性,将沉淀物65℃真空干燥24 h,可获得氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷GO/POSS<sub>C-1</sub>黑色粉体约0.79 g。

#### 1.2.2 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷增强双马树脂合成

BDM和DABPA按质量比1:1配置,GO/POSS<sub>C-1</sub>按BDM/DABPA总质量2.5%添加。按上述比例将GO/POSS<sub>C-1</sub>和DABPA加入适量乙醇溶剂中,超声分散1 h后,加热至一定温度,保持一定时间,缓慢蒸干有机溶剂;加热至130℃放置10 min,加入上述比例BDM粉体,在此温度下预聚至透明后约40 min,将所得熔体浇注至预先清理好并涂有脱模剂的模具中,于130℃抽真空脱泡25 min;真空除气泡后,按固化工艺:180℃/8 h + 230℃/6 h进行固化,自然冷却后获得增强双马树脂,记为BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>。对比双马树脂的合成,除了不添加GO/POSS<sub>C-1</sub>,其余过程同上(记为BMI)。

### 1.3 材料表征

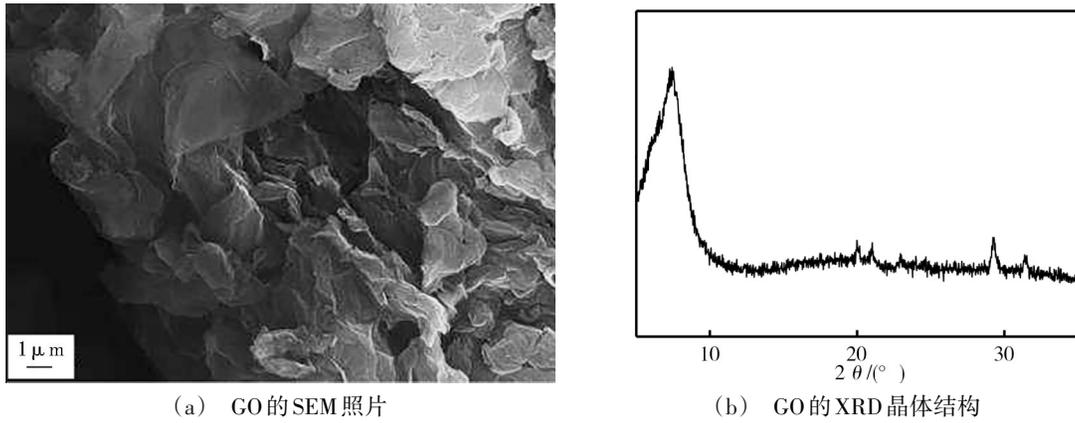
X-射线衍射(XRD),采用德国布鲁克D80-Advance型X-射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构,扫描范围5~35°;扫描电子显微镜(SEM):采用荷兰FEI公司QUANTA型扫描电子显微镜观察样品形貌;红外测试(IR):采用美国Nicolet FTIR8201PC,扫描范围400~4 000 cm<sup>-1</sup>;动态热机械分析(DMA):采用德国耐驰DMA242D测定复合材料动态力学性能,测试频率为1 Hz,升温速率为5 K/min,测试温度范围25~350℃,采用三点弯曲模式;力学试验:每组5个测试样件,尺寸为80 mm×15 mm×4 mm,按照GB/T 9341—2008进行弯曲性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷表征

对制备的氧化石墨烯(GO)样品形貌及结构进行表征。SEM照片如图1(a)所示,因氧化及超声剥离产生的GO片层结构表面较为粗糙,部分失去原始石墨表面的金属光泽。从图1(b)的XRD分析可知,相比氧化石墨在10.6°附近出现的尖锐衍射峰<sup>[19]</sup>,制备的GO样品衍射峰向低角度移动(7.4°)并明显展宽,表明碱性环境超声过程促使GO层间距离继续扩大,石墨晶体结构进一步破坏,获得了剥离程度更高的微纳米片层GO。

图2为制备的氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷(GO/POSS<sub>C-1</sub>)的表征结果。制备过程中,弱极性



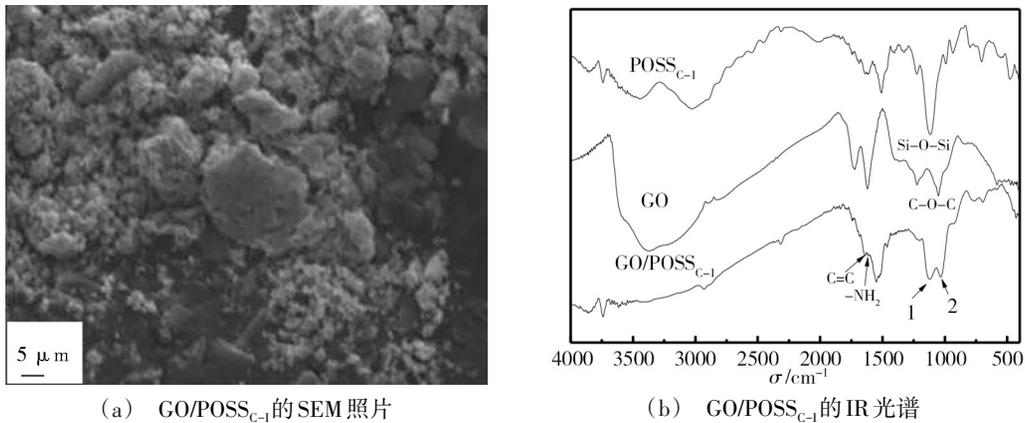
(a) GO的SEM照片 (b) GO的XRD晶体结构

图1 氧化石墨烯(GO)中间体表征

Fig. 1 Characterization of GO precursors

POSS通过酸掺杂已转变为可溶性盐( $[\text{POSS-H}_n]^{+n} \cdot n\text{X}^-$ ),在静电作用下能够沉积至带电荷的GO表面。从图2(a)的SEM中能够观察到表面吸附纳米颗粒的片层结构。进一步红外光谱分析如图2(b)所示,反

应产物包含较明显的Si—O—Si( $1128\text{ cm}^{-1}$ ,箭头1)和C—O—C( $1030\text{ cm}^{-1}$ ,箭头2)振动吸收峰,表明形成了GO/POSS<sub>C-1</sub>复合结构。



(a) GO/POSS<sub>C-1</sub>的SEM照片 (b) GO/POSS<sub>C-1</sub>的IR光谱

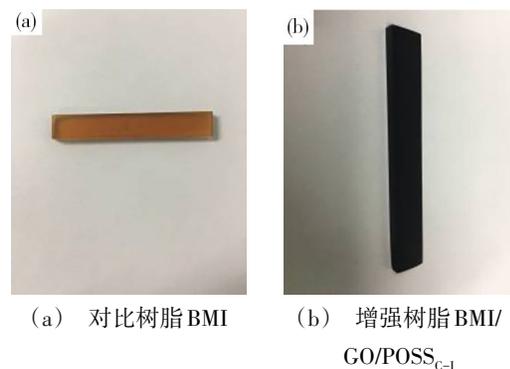
图2 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷(GO/POSS<sub>C-1</sub>)表征

Fig. 2 Characterization of GO/POSS<sub>C-1</sub>

## 2.2 氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷增强双马树脂性能表征

图3为不同双马树脂固化材料光学照片。从图3(a)中可以看出,对比双马树脂BMI为淡黄色透明固体材料。而采用黑色GO/POSS<sub>C-1</sub>粉体增强双马树脂BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>则为均匀的黑色固体材料,且外观上无任何颗粒偏析[图3(b)],表明经过有机溶剂预分散处理后的GO/POSS<sub>C-1</sub>能够良好分散至双马树脂基体,经固化形成均匀复合材料。

将增强前、后的双马树脂进行DMA分析,DMA曲线如图4所示,具体数据见表1。从图4(a)中可以看出,未引入增强粒子的对比BMI损耗角正切曲线在210℃附近出现了峰值,弹性模量曲线在该温度附近也出现了第一个明显的台阶,表明BMI材料的玻璃化转变温度在210℃附近。

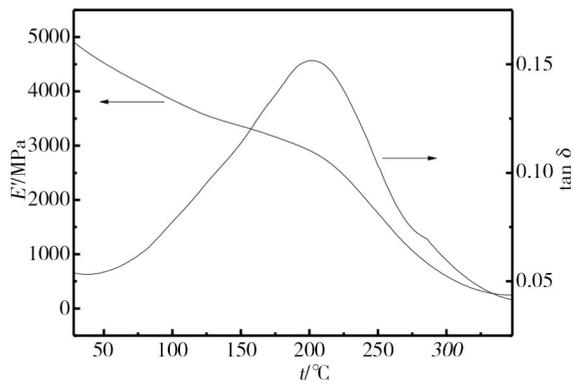


(a) 对比树脂BMI (b) 增强树脂BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>

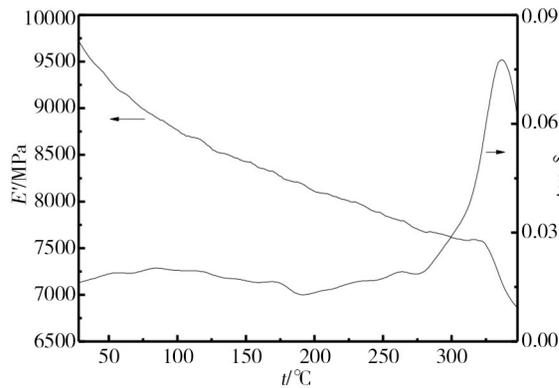
图3 不同双马树脂固化材料光学照片

Fig. 3 Optical images of different cured BMI resin

图4(b)为GO/POSS<sub>C-1</sub>增强双马树脂BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>的DMA曲线。相比对比双马树脂,增强双马树脂的玻璃化转变温度提高至337.2℃(提升约127℃),起始弹性模量(25℃处)则由5GPa左右提



(a) 对比树脂 BMI



(b) 增强树脂 BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>

图4 不同双马树脂的DMA分析

Fig. 4 DMA analysis of different cured BMI resin

表1 不同双马树脂的DMA数据

Tab. 1 DMA data of different cured BMI resin

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$\text{Tan}\delta_{\max}$	$\text{Tan}\delta_{\text{start}}$	$E/\text{MPa}$
BMI	210.8	0.17	0.055	5 019.1
BMI/GO/ POSS <sub>C-1</sub>	337.2	0.083	0.016	9 755

升至近 10 GPa 左右。此外,损耗因子方面,BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub> 相较 BMI 出现下降(初始值和最大值)。上述结果表明,无机-有机杂化增强粒子对树脂基体材料的热机械运动具有较显著的影响。

经历 DMA 测试后的两种样品(BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>、BMI)光学照片(图5)对比表明,高温过程对二者影响有较显著的区别。经历 DMA 高温测试后,BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub> 表面保持黑色的光滑形貌,而对比 BMI 则从淡黄色变成黑色,并在表面出现了明显龟裂形貌。从侧面视角也可以看出,在经历同样高温测试过程,前者相比后者的弯曲程度明显更小,与 DMA 弹性模量变化趋势吻合。

采用万能材料试验机对树脂材料进行力学性能表征,测试结果如表2所示。结果表明,增强样品的弯曲强度和弯曲模量均出现一定程度的增加。相比未增强

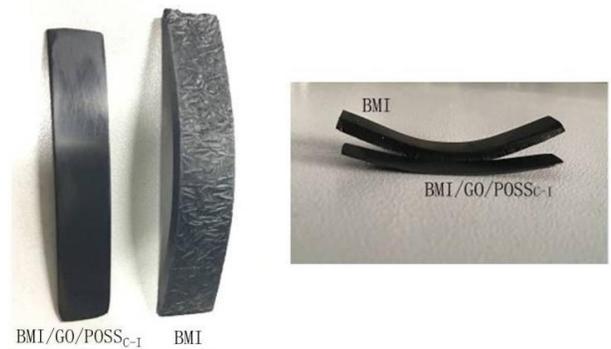


图5 DMA测试后不同双马树脂光学照片(BMI和BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>)

Fig. 5 Optical images of different cured BMI resin after DMA test (BMI and BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>)

树脂材料 BMI, BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub> 弯曲强度提升 16.5%, 弯曲模量提升 3.4%。综合上述分析结果,GO/POSS<sub>C-1</sub> 增强粒子对于双马树脂耐热性能有较明显改善,同时对于力学性能也有一定程度的增强作用。

表2 不同双马树脂的弯曲测试数据

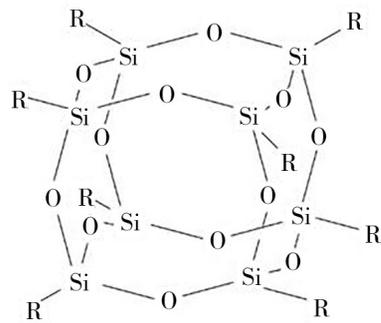
Tab. 2 Bending data of different cured BMI resin

样品	弯曲强度		弯曲模量	
	$\bar{\sigma}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma/\text{MPa}$	$\bar{E}/\text{GPa}$	$\Delta E/\text{GPa}$
BMI	110.2	3.2	3.51	0.033
BMI/GO/POSS <sub>C-1</sub>	128.4	4.2	3.63	0.036

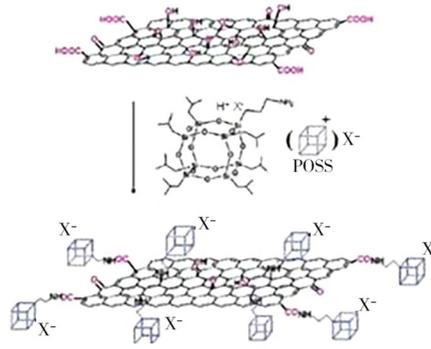
### 2.3 增强机理分析

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种无机-有机纳米杂化材料<sup>[20]</sup>。该类材料具有类似核-壳结构,亦即内部为典型无机性能的Si-O骨架,外部为有机碳链结构(-R官能团),且该“核”与“壳”是通过共价键牢固连接,兼具无机-有机两类材料的优点,其分子结构如图6(a)所示。具有高比强度、比表面且带电荷的GO能够将[POSS-H<sub>n</sub>]<sup>+</sup>·nX<sup>-</sup>盐负载至表面或层间[图6(b)],形成高强度的GO/POSS<sub>C-1</sub>复合粒子;GO能够很好分散和负载大量POSS颗粒,提高POSS颗粒在树脂基体中的有效掺杂量。此外,GO/POSS<sub>C-1</sub>复合结构带有大量电荷位点,易溶于极性有机溶剂中(比如乙醇),便于GO/POSS<sub>C-1</sub>颗粒在树脂预聚合前,良好地分散至树脂基体材料中,形成均匀的预聚体。

图7(a)为对比BMI树脂的断面SEM,断裂面呈现单向流水状裂纹,具有较明显脆性断裂特征。图7(b)为引入增强粒子的BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>树脂的断面SEM,可以看出流水状裂纹已消失,出现韧窝结构,具有韧性断裂特征。这是由于均匀分散在树脂中的高强度片层GO/POSS<sub>C-1</sub>增强粒子能够通过裂纹钝化或拔出效应吸收一定能量,并阻止裂纹进一步发展,树脂断裂模式转变为



(a) POSS结构示意图

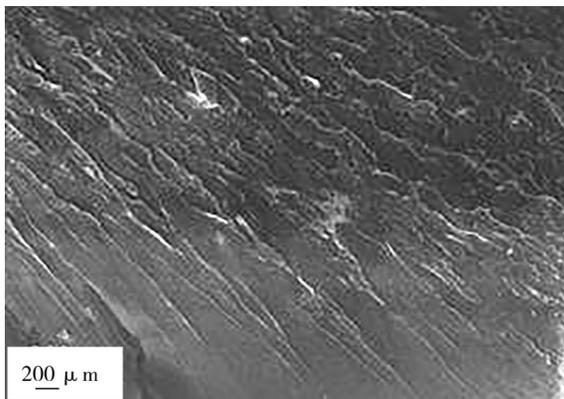


(b) GO与POSS<sub>c-1</sub>盐的插层示意图

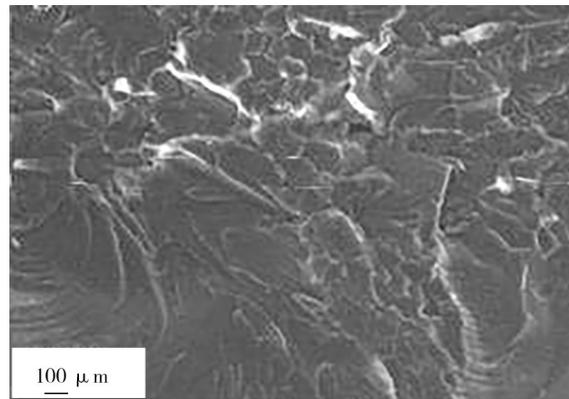
图6 POSS及GO/POSS<sub>c-1</sub>示意图  
Fig. 6 Schematic of POSS and GO/POSS<sub>c-1</sub>

韧性断裂。此外,图2(b)红外图谱GO/POSS<sub>c-1</sub>中1 617 cm<sup>-1</sup>、1 648 cm<sup>-1</sup>附近归属—NH<sub>2</sub>伯胺弯曲振动峰和C=C伸缩振动峰在固化后树脂的红外图谱(图8箭头处)中基本消失,表明GO/POSS<sub>c-1</sub>较高反应活性—NH<sub>2</sub>与—

C=C基团可能部分与双马树脂基体不饱和键发生加成等反应<sup>[21-23]</sup>,进一步改善粒子在树脂基体中的分散效果,提升增强效果。



(a) 对比树脂BMI



(b) 增强树脂BMI/GO/POSS<sub>c-1</sub>

图7 不同双马树脂断面SEM比对分析  
Fig. 7 SEM images of different cured BMI resin

经历DMA测试后,对比BMI样品在SEM视野下出现占较大面积区域的光滑表面和少量区域的粗糙表面[图9(a)]。高倍图[图9(b)]中能够更清晰看出,仅有少量区域仍保持树脂的粗糙表面形貌(箭头所示部位)。当双马树脂中引入增强颗粒时,相同测试后BMI/GO/POSS<sub>c-1</sub>样品表面仍为粗糙的树脂形貌,无明显变化[图9(c)、(d)]。这可能是由于尺寸和分子量较大的GO/POSS<sub>c-1</sub>刚性粒子,对树脂基体中有机碳链的运动产生较为显著的约束作用,阻碍聚合物链段在高温过程中的运动<sup>[24-25]</sup>。

图10为DMA测试后样品的光学照片。从图中也可以明显观察到高温过程导致未增强BMI材料发生了显著的改变,而增强后的BMI/GO/POSS<sub>c-1</sub>则在高温后仍保持初始树脂状态,无明显形貌变化。

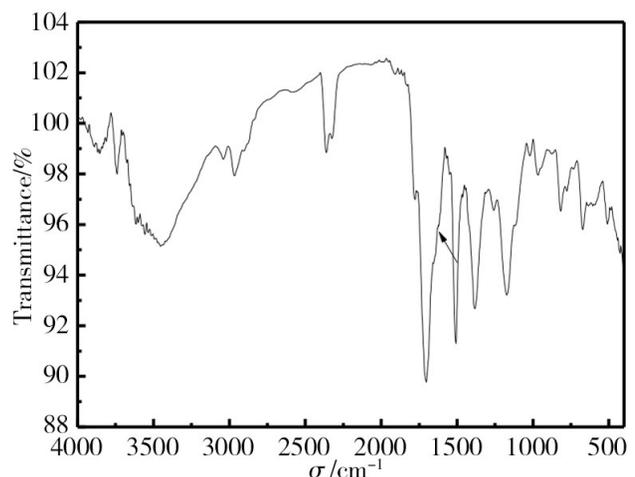
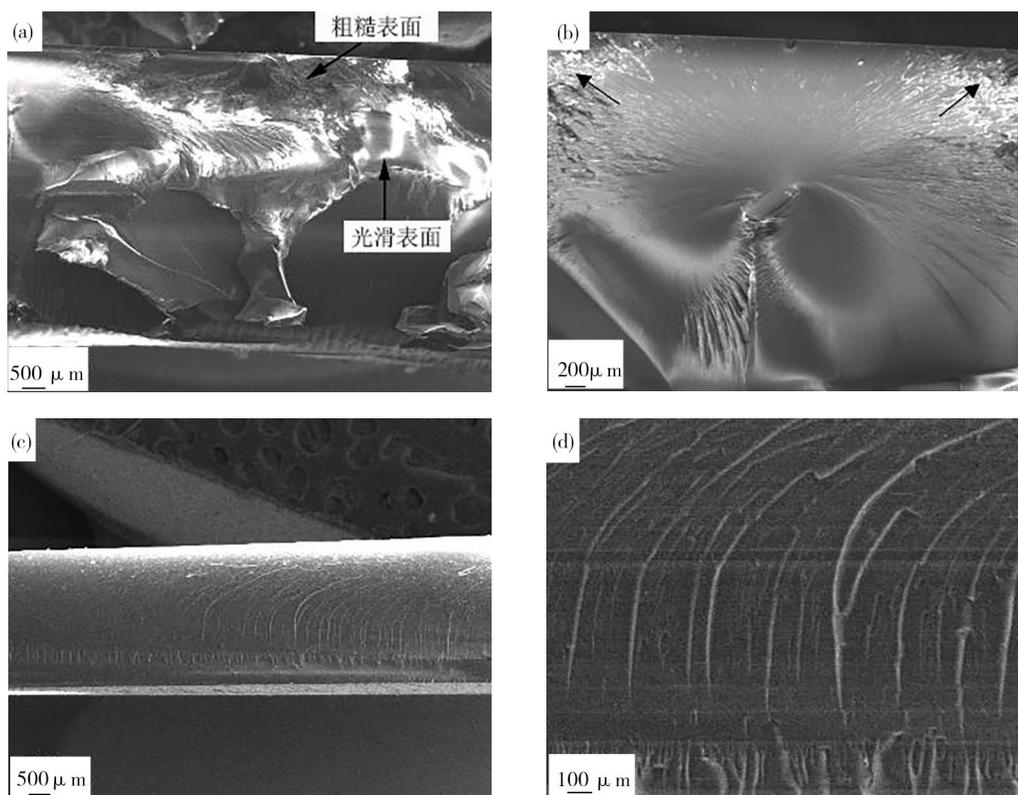


图8 增强树脂BMI/GO/POSS<sub>c-1</sub>IR光谱  
Fig. 8 IR Spectrum of Modified BMI resin (BMI/GO/POSS<sub>c-1</sub>)



注:(a)、(b)为对比树脂BMI; (c)、(d)为增强树脂BMI/GO/POSS<sub>C-1</sub>°

图9 不同双马树脂DMA测试后的SEM分析

Fig. 9 SEM of different cured BMI resin after DMA test

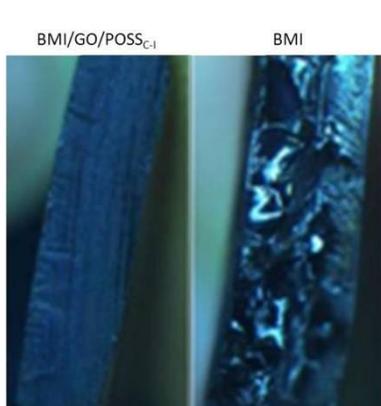


图10 不同双马树脂DMA试验后光学照片

Fig. 10 Optical images of different cured BMI resin after DMA test

### 3 结论

通过酸掺杂的方式原位合成了易分散于极性有机溶剂的氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷复合粉体。结果表明,均匀分散至双马树脂基体材料中的氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷复合颗粒,对树脂基体中有机碳链的热运动产生显著限制作用,从而提高树脂材料的耐热性能,增强树脂样品玻璃化转变温度相比未增强树脂提高约127℃;同时,具有高强度无机-有机杂化结构的氧化石墨烯/多面体低聚倍半硅氧烷复合颗粒,能够吸收基体传递的外界

应力,通过裂纹钝化或拔出效应提高了树脂材料的力学性能,弯曲强度和弯曲模量分别提升16.5%和3.4%。

### 参考文献

- [1] LANDMAN D. Developments in Reinforced Plastics-5 [D]. Netherlands: Springer, 1986:39-81.
- [2] WU G L, KOU K, LI Ni, et al. Electrically conductive adhesive based on bismaleimide-triazine resin filled with microcoiled carbon fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(2): 1164-1169.
- [3] ZENG X L, YU S H, SUN R. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1353-1359.
- [4] GANESAN A, MUTHUSAMY S. Mechanical properties of high temperature cyanate ester/BMI blend composites [J]. Polymer Composites, 2009, 30(6): 782-790.
- [5] IREDALE R J, WARD C, HAMERTON I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21<sup>st</sup> century perspective on the chemistry of addition polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2017(69): 1-21.
- [6] BO X Z, YI J H, XING H Z, et al. Thermal properties of an epoxy cresol-formaldehyde novolac/diaminodiphenyl sulfone system modified by bismaleimide containing tetramethylbiphenyl and aromatic ether structures [J]. Polymer

Engineering and Science, 2009, 49(8): 1525–1532.

[7] SHIN D W, LEE S Y, KANG N R, et al. Durable sulfonated poly (arylene sulfide sulfone nitrile) s containing naphthalene units for direct methanol fuel cells (DMFCs) [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9):3452–3460.

[8] ZHANG L Y, CHEN P, NA L Y, et al. Synthesis of novel bismaleimide monomers based on fluorine cardo moiety and ester bond: Characterization and thermal properties [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2016, 53(2):88–95.

[9] HENG H F, LI Z H, ZHU Y M. Bismaleimide modified by allyl novolak for superabrasives [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(2):302–304.

[10] ALEXANDER V B, ERDNI M, ALEXANDER V S, et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrix toughened by polyetherimides and polyimide [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(6):774–780.

[11] CHAUDHARI M A. Characterization of bismaleimide system Xu292 [J]. *SAMPE*, 1985, 21(4):17–21.

[12] YUAN L, YAN H, JIA Y, et al. Microwave curing bismaleimide–triazine composites filled with micro–silica and nano–silica [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, 33(18):1743–1750.

[13] YAO W, GU A J, LIANG G Z, et al. Preparation and properties of hollow silica tubes/bismaleimide/diallylbisphenol A composites with improved toughness, dielectric properties, and flame retardancy [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3):326–335.

[14] CHENG Q F, BAO J W, PARK J Y, et al. High mechanical performance composite conductor: multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(20):3219–3225.

[15] XIE X L, MAI Y W, ZHOU X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review [J]. *Materials Science and Engineering R Report*, 2005, 49(4): 89–112.

[16] NIYOGI S, BEKYAROVA E, ITKIS M E, et al. Solution properties of graphite and graphene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24):7720–7721.

[17] 朱婷婷, 岳远志, 王雪, 等. 氧化石墨烯的功能化及对双马复合材料的改性 [J]. *广州化工*, 2016, 44(21):51–53.

ZHU T T, YUE Y Z, Wang X, et al. Modification of carbon

fiber/BMI composites by using functionalized graphene oxide [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(21):51–53

[18] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphite oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806–4814.

[19] BUCHSTEINER A, LERF A. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering [J]. *Journal of Physics and Chemistry B*, 2006, 110:22328–22338.

[20] BANEY R H, ITOH M, et al. Silsesquioxanes [J]. *Chemical Review*, 1995(95):1409–1430.

[21] HOPEWELL J L, GEORGE G A, HILL D J T. Analysis of the kinetics and mechanism of the cure of a bismaleimide–diamine thermoset [J]. *Polymer*, 2000, 41(23): 8231–8239.

[22] 黄福伟, 周燕, 沈学宁, 等. 八氨基苯基笼形倍半硅氧烷改性的双马来酰亚胺树脂 [J]. *宇航材料工艺*, 2008, 38(2):17–20.

HUANG F W, ZHOU Y, Shen X N, et al. Bismaleimide resins modified by octa (aminophenyl) silsesquioxane [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2008, 38(2):17–20.

[23] 陈宇飞, 田麒麟, 董磊, 等. 马来酸酐接枝氧化石墨烯并改性双马树脂复合材料的微观结构及力学性能 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(1):137–144.

CHEN Y F, TIAN Q Y, Dong L, et al. Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composite modified by graphene oxide grafting with maleic anhydride [J]. *Acta Materialia Sinica*, 2021, 38(1):137–144.

[24] 王峰, 牟秋红, 彭丹, 等. 官能化 POSS 的制备及其在有机硅材料中的应用进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(4):1324–1332.

WANG F, MOU Q H, PENG D, et al. Synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its application in silicon [J]. *Chemical Industry and Engineering Process*, 2017, 36(4):1324–1332.

[25] 杨胜, 陈珂龙, 王智勇, 等. 笼型倍半硅氧烷 (POSS) 的官能化/杂化及其在改性环氧树脂中的应用研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2019, 39(3):10–24

YANG S, CHEN K L, WANG Z Y, et al. Progress in functionalization, hybridization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and its application in modified epoxy resin [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(3):10–24.