

含有聚己内酯为软段的弹性聚氨酯树脂合成

张全伟¹, 郭绍华², 宋欢欢¹, 马艳青¹, 李超宇¹, 张平¹, 李博文¹, 杨康¹

(1.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司,兰州 730101; 2.陕西飞机工业有限责任公司,陕西 汉中 723213)

摘要: 弹性聚氨酯树脂具有优异的弹性以及其他机械性能,在雷达罩涂料、橡胶涂料中起到至关重要的作用。本文成功合成了不同分子量的聚己内酯树脂 PCL1000/2000 来代替大赛璐产品 PCL-210N/220N,所制备树脂的化学结构和分子量分别通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质子核磁共振光谱(¹H NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)进行了表征。研究了不同种类二元醇聚合物树脂作为线性软段以及 NCO/OH 物质的量比等对 NCO 封端预聚物弹性性能的影响,还研究了不同羟基树脂、氨基树脂或者环氧树脂和 NCO 封端预聚物交联固化对弹性以及其他机械性能的影响。结果表明:选用聚己内酯树脂 PCL-1000/2000 作为软段、NCO/OH 物质的量比为 1.5 时合成的 NCO 封端预聚物,与聚天门冬氨酸酯交联固化,断裂伸长率大于 400%,拉伸强度大于 15 MPa,其他机械性能(附着力、耐磨性)优异。

关键词: 弹性聚氨酯;聚己内酯树脂;弹性;合成;聚天门冬氨酸酯

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)05-0001-06

Synthesis of Elastic Polyurethane Resin Containing Polycaprolactone as Soft Segment

ZHANG Quan-wei¹, GUO Shao-hua², SONG Huan-huan¹, MAYan-qing¹, LI Chao-yu¹, ZHANG Ping¹,
LI Bo-wen¹, YANG Kang¹

(1.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China;

2.Shaanxi Aircraft Industry Co., Ltd., Hanzhong 723213, Shaanxi, China)

Abstract: Elastic polyurethane resin has excellent elastic properties and other mechanical properties, and plays a vital role in radome coatings and rubber coatings. In this paper, polycaprolactone resins PCL1000/2000 with different molecular weights are successfully synthesized to replace the Daicel products PCL-210N/220N. The chemical structures and molecular weights of the prepared resins are determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and gel permeation chromatography (GPC) were characterized. The effects of different diol polymer resins as linear soft segments and molar ratio of NCO/OH on the elastic properties of NCO-terminated prepolymers are studied. The effect of cross-linking and curing of different hydroxyl resins, amino resins or epoxy resins and NCO-terminated prepolymers on the elastic properties and other mechanical properties are also studied. The results show that the NCO-terminated prepolymer which the polycaprolactone resin PCL-1000/2000 is selected as the soft segment and the NCO/OH molar ratio is 1.5 is cross-linked and cured with polyaspartate. The elongation is greater than 400%, the strength is greater than 15 MPa, and other mechanical properties (adhesion, wear resistance) are excellent.

Key words: elastic polyurethane; polycaprolactone resin; elastic properties; synthetic; polyaspartate

收稿日期: 2024-03-08

作者简介: 张全伟(1992—),男,本科,工程师,主要从事聚氨酯树脂的合成和弹性涂料的研究。E-mail:1258246172@qq.com。

0 引言

聚己内酯(PCL)是由 ϵ -己内酯单体经过起始剂、催化剂开环聚合所得不同分子量的树脂。该树脂具有

优异的生物降解性(最后分解产物是二氧化碳和水,对人体无毒害)、生物相容性以及良好渗透性和力学性能,常应用于医药领域,比如作为药物载体材料、PCL多孔膜、骨组织内支架材料、手术缝合线等^[1]。聚己内酯树脂也广泛应用于涂料、3D打印材料、强力胶粘剂、一次性餐具、可降解塑料袋等^[2-3]。目前聚己内酯树脂生产相对成熟并且性能稳定的厂家有日本大赛璐、美国 ARCH 化学公司、瑞典 Perstorp 公司、湖南聚仁以及深圳光华伟业等。

PCL 也常运用于合成弹性聚氨酯树脂^[4-5],可有效提高弹性体的性能,使得弹性聚氨酯树脂具有良好的力学性能(高强度、高伸长率)、耐磨性、抗紫外线性、更高的光泽度、水解稳定性、低温柔韧性和耐油等优良性能。PCL 制备的弹性聚氨酯,其内聚强度、低温柔韧性和生物稳定性比以聚醚多元醇和聚酯多元醇为原材料制备的弹性体聚氨酯高很多。此外,其机械性能、高温适应性和耐溶剂方面也远胜于其他的弹性聚氨酯。

本文通过不同种类二元醇聚合物树脂、三羟甲基丙烷以及二异氰酸酯单体反应,合成了一种以 NCO 封端的预聚物,和聚天门冬氨酸酯固化制备了弹性聚氨酯涂层,具有优异的弹性、柔软和耐磨等特性,可用于复合材料^[6]、橡胶、塑料以及金属表面。

1 试验部分

1.1 原材料

ϵ -己内酯:工业,湖南聚仁;1,4-丁二醇:工业,蓝星化工;辛酸亚锡、钛酸异丙酯、环烷酸锌:纯度 $\geq 90\%$,上海阿拉丁;聚醚二元醇 HSH-210/220:工业,九泽化工;聚酯二元醇 WHP-209/109:工业,万华化学;聚碳酸酯二醇 G4672/T5651:工业,旭化成;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业,万华化学;三羟甲基丙烷(TMP):工业,中国石油;聚天门冬氨酸酯 F520:工业,飞扬新材料;丙烯酸树脂 FS-3270:工业,德谦;聚己内酯树脂 PCL-205U:工业,大赛璐;环氧 609 树脂:工业,中国石化;溶剂:工业。

1.2 主要仪器及设备

玻璃合成反应釜(1 L/5 L),蜀牛;酸/碱式滴定管(50 mL),天玻;旋转黏度计,美国 Brookfield;傅里叶红外光谱仪,Nicolet;核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克;GPC 仪器,美国-安捷伦;万能拉力机,万辰试验机。

1.3 合成和制备

1.3.1 不同分子量聚己内酯树脂合成

先将 N_2 充入到 1 L 玻璃反应瓶流通 15 min,然后将称量好的 ϵ -己内酯、1,4-丁二醇以及催化剂投入到反应瓶中,开搅拌,加热升温到 130 $^{\circ}C$ 保温反应,全程

通 N_2 ,使用高效液相色谱监测反应,记录过程中 ϵ -己内酯的含量。当 ϵ -己内酯基本消失时反应终止,物料温度降到 60 $^{\circ}C$ 下即可出料,产物命名为聚己内酯树脂(PCL-1000/PCL-2000)。

1.3.2 NCO 封端预聚物合成

将不同种类和不同分子量的二元醇聚合物树脂、二异氰酸酯单体、三羟甲基丙烷和溶剂投入到通有 N_2 的反应瓶中,加热升温到 90 $^{\circ}C$ 保温反应 2 h,升温到 120 $^{\circ}C$ 继续保温反应,当实测 NCO 值低于理论 NCO 值时反应终止。

1.3.3 弹性聚氨酯涂层的制备

将羟基树脂、氨基树脂或者环氧树脂和 NCO 封端预聚物按照不同物质的量比例交联固化,产物命名为弹性聚氨酯涂层^[7]。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

FTIR 测量使用 Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR 光谱仪进行,数据设置为自动增益以监测波数范围 4 000~500 cm^{-1} ,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4.2 1H NMR 光谱

使用 AVANCE III 400 MHz 数字 NMR 光谱仪进行 1H NMR 分析。所有样品均使用二甲基亚砜- d_6 作为溶剂进行分析。

1.4.3 GPC

使用 Agilent1260 凝胶渗透色谱分析平均分子量和分子量分布,用聚苯乙烯校准。所有测量均使用四氢呋喃作为溶剂,浓度为 5 mg/mL。

1.5 树脂性能测试

1.5.1 酸值的测定

直接对聚己内酯树脂用 0.1 mol/L KOH 溶液滴定,用酚酞作指示剂,计算酸值。

1.5.2 NCO 值测定

先用甲苯-二正丁胺溶液反应 NCO 封端预聚物,加入定量的乙醇,以溴甲酚绿作指示剂,用 0.5 mol/L HCl 溶液滴定,计算 NCO 值。

1.5.3 旋转黏度测定

先将聚己内酯树脂样品加热到 75 $^{\circ}C$ 熔化为液态,用旋转黏度计在规定的剪切速率下进行黏度测定。

1.6 弹性聚氨酯涂层性能测试

1.6.1 基本性能测试

1)邵氏硬度(GB/T 531—1999):将弹性聚氨酯树脂通过聚四氟乙烯模具,按照每次干膜 1.5 mm 以上浇注,分 4 次浇注到干膜厚度 6 mm 以上,进行邵氏 A 型硬度计测量。

2)附着力(GB/T 9286—2021):将弹性聚氨酯树脂

喷涂到不同基材表面(铝合金、橡胶以及环氧玻璃钢),喷涂厚度控制在 20 μm 左右,用单刃划格器划出 1 mm×1 mm 小方格,用 3M 胶带快速撕扯测试附着力。

3)柔韧性(GB/T 1731—2020)和耐冲击性(GB/T 1732—2020):将用聚四氟乙烯模具浇注厚度为 2 mm 左右试样分别在柔韧性测定仪和 50 cm 的冲击试验器下测定。

1.6.2 拉伸性能测试(GB/T 528—2009)

将弹性聚氨酯涂料浇注到聚四氟乙烯模具上,膜厚控制在 1 mm 左右,实干 24 h 后取出,在烘箱 80 °C 烘烤 4 h,用 I A 型裁刀裁制哑铃状试片,用万能拉力机测试断裂伸长率和拉伸强度。

1.6.3 耐磨性能测试(GB/T 1768—2006)

将弹性聚氨酯涂料喷涂到标准玻璃板上,控制厚度在 30~40 μm,用 Taber 耐磨试验机和 CS-10 砂轮在 1 000 g/1 000 r 条件下测定弹性聚氨酯涂层的耐磨性。

2 结果与讨论

2.1 不同分子量聚己内酯树脂的合成

通过选用 ε-己内酯、1,4-丁二醇以及催化剂,按照不同比例的加量和适宜的合成工艺,合成不同分子量的聚己内酯树脂 PCL-1000(分子量为 1 000)和 PCL-2000(分子量为 2 000),聚己内酯树脂合成反应示意图 1。

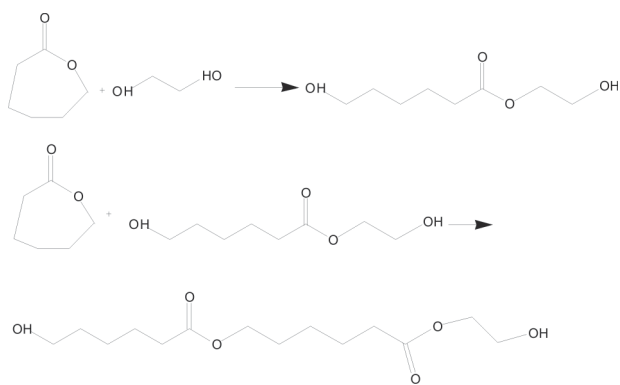


图 1 聚己内酯树脂合成反应示意

2.1.1 聚己内酯树脂合成工艺研究

影响聚己内酯树脂合成工艺主要有 3 个要素:通惰性气体情况、反应温度以及合成时间。

1)通惰性气体(N₂)对树脂性能影响

选用相同合成工艺,是否通 N₂ 合成聚己内酯树脂 PCL-1000,测试树脂的基本性能,结果见表 1。

由表 1 可知,相同合成工艺下通 N₂ 会明显降低树脂酸值。分析原因是不通 N₂ 的情况下,反应设备含有大量的空气(主要包含氧气和水汽),当己内酯、1,4-丁二醇以及辛酸亚锡催化剂在反应过程中因受到水汽

的作用造成体系中酸值升高,同时由于反应过程不充分以及有副反应,导致降低了树脂体系黏度。因此在合成聚己内酯树脂过程中,必须通 N₂ 降低合成环境中的空气含量。

表 1 通惰性气体(N₂)对聚己内酯树脂 PCL-1000 性能影响

项目	不通 N ₂	通 N ₂
催化剂	辛酸亚锡	辛酸亚锡
合成工艺	130 °C 保温 8 h	130 °C 保温 8 h
外观	白色蜡状	白色蜡状
黏度(75 °C)/(mPa·s)	72.98	84.04
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	1.533	0.320

2)合成工艺对树脂性能影响

不同合成工艺条件对聚己内酯树脂 PCL-1000 的性能影响见图 2~3。所有反应全程都通惰性气体(N₂),催化剂为辛酸亚锡。

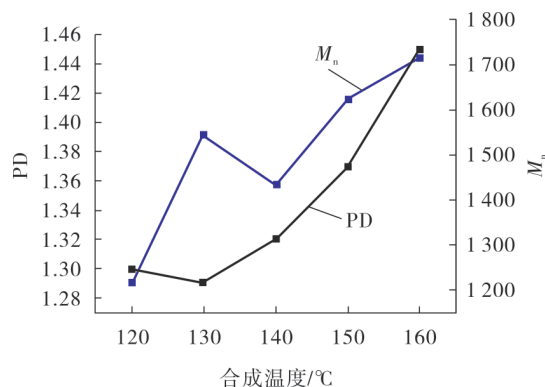


图 2 不同合成温度对树脂的 PD 和 M_n 的影响

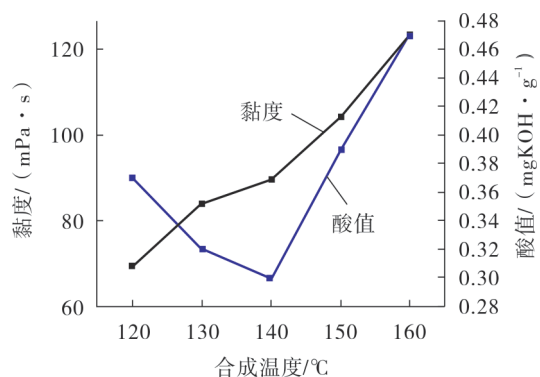


图 3 不同合成温度对树脂的黏度和酸值影响

通过图 2~3 看到,在合成聚己内酯树脂 PCL-1000(理论设计分子量为 1 000)过程中,分子量分布 PD、实测数均分子量 M_n(以聚苯乙烯为标样)和黏度随着合成温度增加而增大,酸值在不同温度下<0.5 mgKOH/g,满足后期使用要求。如果反应温度较高,虽然反应时间缩短,但是树脂颜色较深,分子量分布较

宽,如果反应温度太低,将会延长反应时间,生产周期较长,因此选择 130 °C 保温反应 8 h,反应过程相对温和,使得反应更充分。

2.1.2 催化剂筛选

聚己内酯树脂合成是对 ϵ -己内酯通过 1,4-丁二醇起始剂在适宜催化剂的作用下开环聚合所得,根据所用催化体系催化聚合机理的不同,主要有阳离子、阴离子、配位聚合等方式^[8]。不同催化剂对合成聚己内酯树脂性能的影响见表 2。

表 2 不同催化剂对合成聚己内酯 PCL-1000 性能影响

项目	辛酸亚锡	钛酸异丙酯	环烷酸锌
合成工艺	130 °C 反应 8 h	130 °C 反应 8 h	130 °C 反应 8 h
外观	白色蜡状	浅黄色蜡状	浅黄色蜡状
PD	1.27	1.62	1.83
M_n	1 459	1 509	2 049
黏度(75 °C)/ (mPa·s)	84.04	120.3	167.4

通过表 2 看到,以相同的合成原料加量,相同的合成工艺以及合成条件,选用辛酸亚锡催化剂合成的聚己内酯树脂 PCL-1000,分子量分布窄,数均分子量 M_n 和黏度适宜,和外样大赛璐 PCL-210N 接近。因此最终选用辛酸亚锡作为聚己内酯合成的催化剂。辛酸亚锡在己内酯开环过程中活性较高,用量少,可稳定制备分子量较高的聚合物,且所需反应温度温和,分子量分布窄,转化率高。

2.1.3 对聚己内酯树脂 PCL-1000 表征

1) 红外光谱

聚己内酯树脂 PCL-1000 和 PCL-210N 的红外光谱见图 4~5。

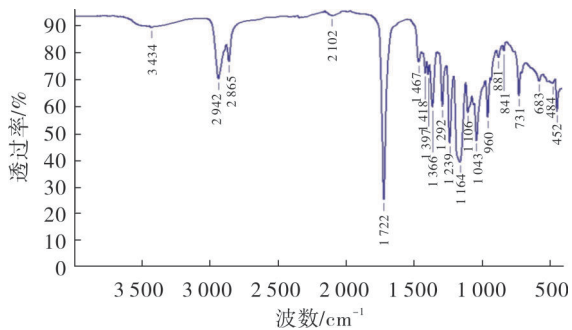


图 4 聚己内酯树脂 PCL-1000 的红外光谱

聚己内酯树脂 PCL-1000 样品红外谱图上在 1 723 cm^{-1} 处有较强的吸收,此处为 C=O 的吸收峰,2 942 cm^{-1} 、2 865 cm^{-1} 处有吸收,此处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,3 434 cm^{-1} 吸收峰为 O—H 的伸缩振动吸收峰。

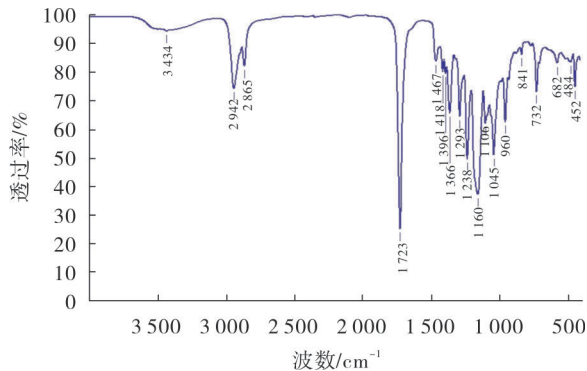


图 5 PCL-210N 样品红外光谱

2) ^1H NMR 光谱

聚己内酯树脂 PCL-1 000 ^1H NMR 光谱见图 6。

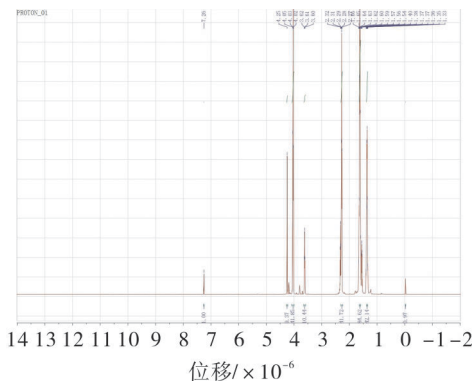


图 6 聚己内酯树脂 PCL-1 000 ^1H NMR 光谱

根据聚己内酯树脂 PCL-1000 氢谱的归属分析,与羰基相邻碳上氢化学位移范围为 $(2.0\sim 3.0)\times 10^{-6}$;与氧相邻碳上氢化学位移范围为 $(3.0\sim 5.0)\times 10^{-6}$;不直接和氧及羰基直接连接的碳上氢化学位移范围为 $(0.5\sim 2.0)\times 10^{-6}$;羟基上的氢化学位移范围为 $(1.0\sim 5.0)\times 10^{-6}$ 。从图 6 中可见, $(1.4\sim 1.65)\times 10^{-6}$ 的峰应为己内酯单元中不与氧及羰基直接连接的三个碳上的氢。 2.29×10^{-6} 的峰应为己内酯单元中与羰基直接相连的碳上的氢。 4.03×10^{-6} 的峰应为己内酯单元中与氧相邻碳上的氢。

3) GPC 测试

GPC 测试结果见图 7~8。

PCL-210N 和 PCL-1000 的测试数据见表 3。

通过红外光谱、GPC 以及分析数据对比可知,自主合成聚己内酯 PCL-1000 特征曲线、分子量分布与大赛璐 PCL-210N 接近。

2.1.4 聚己内酯树脂 PCL-2000 合成

由于聚己内酯树脂 PCL-2000 和 PCL-1000 研究过程相似,再不详赘述,最终聚己内酯树脂 PCL-2000 也是选用 ϵ -己内酯单体、1,4-丁二醇起始剂和

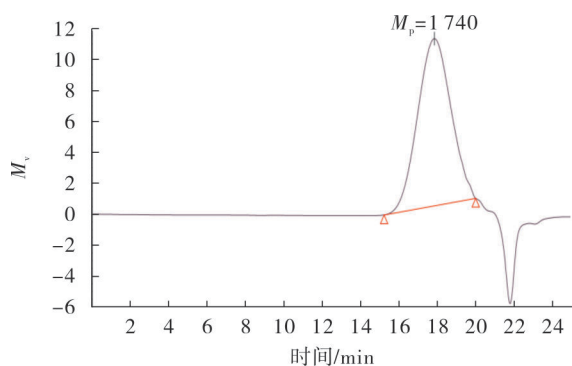


图7 PCL-210N 样品 GPC

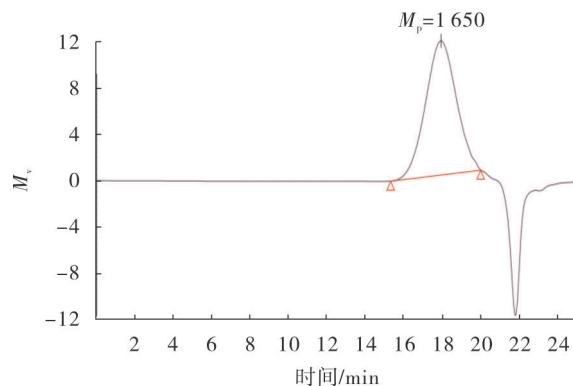


图8 PCL-1000 样品 GPC

辛酸亚锡催化剂,按照不同比例加量,在惰性气体(N₂)下升温到130℃保温反应8.5h,即可合成满足性能要求的分子量为2000的聚己内酯树脂。

表3 PCL-210N与PCL-1000的测试数据

产品编号	M _p	M _n	M _w	M _z	PD
PCL-210N	1 740	1 514	1 981	2 560	1.308
PCL-1000	1 650	1 459	1 858	2 356	1.273

2.2 NCO封端预聚物合成

NCO封端预聚物主要是由不同分子量二元醇聚合物树脂、三羟甲基丙烷以及二异氰酸酯通过不同比例的添加量反应合成的。其中,二元醇聚合物树脂作为软段,三羟甲基丙烷作为支化链段,羟基和异氰酸酯反应生成的氨酯键为硬段,形成了一定分子量的聚合物^[9]。图9是一种NCO封端预聚物合成反应示意。

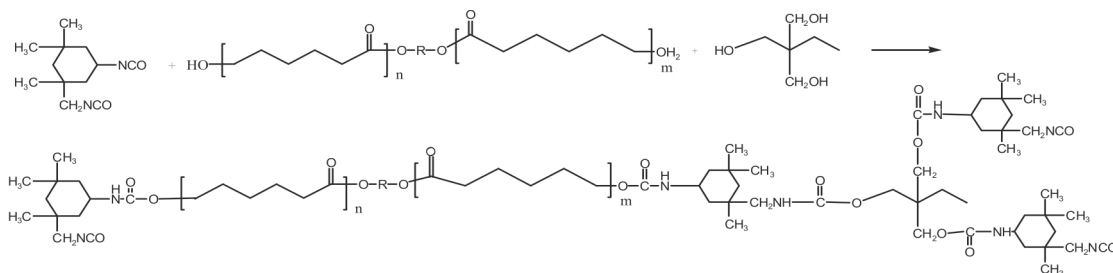


图9 NCO封端预聚物合成反应示意

表4表示不同树脂、单体以及不同NCO/OH物质的量比条件下,合成的预聚物对弹性聚氨酯涂层性能的影响。其中:PCL-2000/PCL-1000、HSH-220/210、

WHP-209/109和G4672/T5651物质的量比=1.273:1,由软段平均分子量决定;弹性性能测试数据是通过聚天门冬氨酸酯F-520和NCO封端预聚物反应得到。

表4 不同树脂、单体以及不同NCO/OH物质的量比对弹性性能的影响

树脂	软段平均分子量	TMP含量/%	NCO/OH物质的量比	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	命名
PCL-2000/1000,TMP,HMDI	1 560	3	1.5:1	423	21	TPCL-1
HSH-220/210,TMP,HMDI	1 560	3	1.5:1	445	12	THSH-1
WHP-209/109,TMP,HMDI	1 560	3	1.5:1	320	16	TWHP-1
G4672/T5651,TMP,HMDI	1 560	3	1.5:1	246	23	TPCB-1
PCL-2000/1000,TMP,HMDI	1 560	5	1.5:1	325	25	TPCL-2
PCL-2000/1000,TMP,HMDI	1 560	3	2.0:1	248	18	TPCL-3
PCL-2000/1000,TMP,IPDI	1 560	3	1.5:1	334	21	TPCL-4

通过表4可知,选用聚己内酯树脂PCL-1000、PCL-2000、TMP以及HMDI合成的NCO封端预聚物和聚天门冬氨酸酯F-520固化为弹性聚氨酯涂层,其

断裂伸长率大于400%,拉伸强度大于15MPa,主要原因是聚己内酯树脂分子相对规整,并且形成分子内和分子间氢键导致涂层力学性能较好。

对于不同 TMP 含量合成的预聚物 TPCL-1 和 TPCL-2,当 TMP 含量越高,预聚物支化程度越大,涂层拉伸强度提高。对于不同异氰酸酯单体合成的预聚物 TPCL-1 和 TPCL-3,可以看到选用 HMDI 合成的预聚物性能更好,主要原因是 HMDI 是由一个甲基连接两个环己烷组成的二异氰酸酯,而 IPDI 是由一个环己烷连接三个甲基组成的二异氰酸酯,从分子结构分析为 HMDI 可以在环与环之间旋转,断裂伸长率表现得

更好。

2.3 弹性聚氨酯^[10-11]涂层的制备

分别选用不同种类的羟基树脂 (FS-3270、PCL-205U)、聚天门冬氨酸酯^[12-13]F-520 以及环氧 609 与自主合成的 TPCL-1 反应制备弹性聚氨酯涂层。

将不同树脂与 TPCL-1 预聚物反应制备弹性聚氨酯树脂,测试弹性性能、邵氏 A 硬度、耐磨性、附着力、柔韧性和耐冲击性,结果见表 5。

表 5 不同树脂与 TPCL-1 预聚物反应对性能的影响

树脂	$n_{OH} : n_{NCO}$ 或 $n_{H} : n_{NCO}$	伸长率/%	拉伸强度/MPa	硬度邵氏 A	耐磨性/mg	附着力/级	柔韧性/mm	耐冲击性/cm
FS-3270	100:110	253	9	55	15	1	1	50
PCL-205U	100:110	350	12	61	16	1	1	50
F-520	100:110	423	21	72	18	0	1	50
F-520	100:100	385	16	65	20	0	1	50
环氧 609	130:100	190	12	75	23	0	2	50

通过表 5 可以看出 F-520 和 TPCL-1 预聚物制备的弹性聚氨酯涂层性能最好。

2.3.1 反应活性分析

在合成过程中 NCO/OH 物质的量比不能超过 2:1,且考虑到弹性性能加入了大量的大分子量聚己内酯树脂导致设计的 TPCL-1 预聚物理论 NCO 值比较低,小于 6%,因此反应活性较低,而聚天门冬氨酸酯 F-520 由于含有大量的仲胺官能团,反应活性较高,涂层固化快,易体现出优异的弹性性能。

2.3.2 分子结构分析

1)羟基树脂和 TPCL-1 预聚物固化涂膜存在氨酯键,聚天门冬氨酸酯反应得到的是脲键,脲键结构对称,化学稳定性和键能较高,故具有良好的拉伸强度。

2)对于 FS-3270 树脂来说羟值较低,分子量较大,相同质量涂层消耗的 TPCL-1 预聚物较少,形成的涂层分子链上的软段结构少,故断裂伸长率低,同时对于聚酯分子链来说聚天门冬氨酸酯树脂刚性相对较小,故断裂伸长率较高。对于羟基树脂固化的涂层和基材的氢键作用弱导致附着力达不到 0 级。

3)对于环氧树脂 609 来说,和 TPCL-1 预聚物相容性能相对差些,故当涂层固化后,弹性差,同时当涂层厚度达到 2 mm 时,1 mm 柔韧测试会出现局部裂纹。

3 结语

1)本文通过 1,4-丁二醇作为起始剂,在辛酸亚锡催化剂、N₂ 保护以及反应温度 130 ℃下,使得己内酯单体开环聚合,成功合成了聚己内酯树脂 PCL-1000/PCL-2000。

2)本文通过选用自主合成的聚己内酯树脂 PCL-

1000、PCL-2000 作为软段,TMP 作为支化链段且含量为 3%,和 HMDI 异氰酸酯按照 NCO/OH 物质的量比为 1.5:1 时合成的预聚物和聚天门冬氨酸酯固化成膜,弹性性能最优。

3)本文将合成的 TPCL-1 预聚物和羟基树脂、环氧树脂以及聚天门冬氨酸酯制备弹性聚氨酯涂层,其中聚天门冬氨酸酯制备的涂层弹性性能、附着力、耐磨性、邵氏硬度、柔韧性及耐冲击性能最优,满足雷达罩涂料、橡胶涂料的使用要求。

参考文献:

[1] 王永亮,易国斌,康正,等.聚己内酯的合成与应用研究进展[J].化学与生物工程,2006,23(3):1-3.

[2] Labet M, Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone: a review[J].Chemical Society Reviews,2009,38:3484-3504.

[3] 赵鑫,常静.ε-己内酯与聚己内酯研究应用进展[J].煤炭与化工,2021,44(4):130-134.

[4] Huang S, Xiao J, Zhu Y A. Synthesis and properties of spray-applied high solid content two component polyurethane coatings based on polycaprolactone polyols[J].Progress in Organic Coatings,2017,106: 60-68.

[5] Stefanovic I S, Dzunuzovic J V, Dzunuzovic E S, et al. Composition-property relationship of polyurethane networks based on polycaprolactone diol[J].Original Paper,2020,78(12):7103-7128.

[6] Fan J J,Tao C,Jiang T.Failure analysis on antistatic coatings on radome[J].Engineering Failure Analysis,2013,35:618-624.

(下转第 14 页)