

科学研究

填料对 HMDI 型 PUE 复合材料性能影响的研究

段伊静¹ 张成彬² 姜志国² 曹辉^{1*}

(1.北京化工大学生命科学与技术学院,北京 100029;

2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、多元醇聚四氢呋喃二醇(PTMG1000)、聚环氧丙烷多元醇(EP3600)和三异丙醇胺(TIPA)为主要原料,选用微晶纤维素(MCC)、抗氧化剂(A080)和中空玻璃微珠(HGM)作为填料,制备了一系列聚氨酯弹性体(PUE)复合材料,研究了填料对 PUE 性能的影响。结果表明:填料的加入未影响 PUE 分子的振动;3 种复合材料拉伸强度随添加量增加先提高后下降,而断裂伸长率变化趋势不一,随着添加量的提高,A080/PUE 材料断裂伸长率一直增加,HGM/PUE 材料断裂伸长率一直下降,而 MCC/PUE 材料断裂伸长率先增加后降低;MCC/PUE 材料阻尼性能有一定程度提高,A080/PUE 材料玻璃化转变温度向高温偏移,阻尼温域拓宽,而 HGM/PUE 材料阻尼因子下降;填料的加入提高了 PUE 复合材料的耐温性。

关键词 聚氨酯弹性体,复合材料,填料,阻尼性能,热稳定性

Study on property of HMDI type PUE composite with filler

Duan Yijing¹ Zhang Chengbin² Jiang Zhiguo² Cao Hui¹

(1.College of Life Science and Technology,Beijing University of Chemical & Technology,
Beijing 100029;2.College of Materials Science & Engineering,Beijing University
of Chemical & Technology,Beijing 100029)

Abstract Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyanate (HMDI),polyols (PTMG1000,EP3600) and triisopropanol amine (TIPA) used as the main raw materials,microcrystalline cellulose (MCC),antioxidant (A080) and hollow glass microspheres (HGM) as the filler,a series of polyurethane elastomer composites were prepared.The effect of filler on the properties of composites was studied.The results showed that the fillers with different content added did not affect the molecular vibration of polyurethane.The tensile strength of three kinds of composite increased first and then decreased when increasing filler adding,but the elongation at break were not a trend.With increasing filler adding,the elongation at break of A080/PUE increased,but the elongation at break of HGM/PUE decreased,while MCC/PUE increased first and then reduced.MCC/PUE improved the damping performance,TG of A080/PUE shifted to high temperature,the damping temperature range widened,and HGM/PUE damping factor decreased.The fillers all improved the temperature resistance of PUE composite.

Key words polyurethane elastomer,composite,filler,damping performance,thermal stability

聚氨酯弹性体(PUE)是由热力学不相容的软段和硬段交替组成的嵌段聚合物^[1-2]。由于软硬段热力学不相容性导致的微相分离结构,使 PUE 具有优异的性能而被广泛应用于各个领域^[3-4]。PUE 材料中的硬段提供强度、刚性;软段提供低温性、高

弹性,通过调整软硬段比例以及原材料,可得到不同的阻尼材料。虽然 PUE 具有作为阻尼材料的良好条件,但其阻尼峰低、阻尼温域窄、耐温性差、不适合单独作为阻尼材料。

填料作为材料改性的一种重要手段,不仅可以

基金项目:北京自然科学基金(2162031);国家重点基础研究发展计划 973 项目(2013CB733600);国家自然科学基金(21390202,21436002)

作者简介:段伊静(1993-),女,硕士研究生,研究方向为生物质材料聚氨酯的合成与应用。

联系人:曹辉(1978-),男,副教授,主要从事环境友好、生物可降解材料的研究。

降低成本,而且可以显著改善材料的性能,赋予材料新的用途,扩大其应用范围。填料通过以下途径改善材料的阻尼性能:(1)增强材料应变、材料耗能能力,增加界面处摩擦;(2)限制分子运动,增加应力/应变间滞后及扩大有效阻尼温域;(3)与基体形成弱氢键作用,在受力时由于氢键不稳定,在温度及受力情况下会断裂,同时分子链段发生形变作用,在分子间/分子内生成氢键,可提高材料的阻尼性能^[5-6]。

微晶纤维素(MCC)作为可再生、可降解的环境友好型材料,是一种纯化、部分解聚的由多孔微粒组成的结晶纤维素。MCC 具有高度结晶性,分子间存在氢键^[7],分子内外含有羟基,作为填料加入到聚氨酯(PU)基体中,可大幅度提高 PUE 的阻尼性能和耐温性^[8-9]。抗氧剂(A080)是半受阻酚结构的新型酚类抗氧剂,含有 2 个酚羟基,抗氧效果好,热稳定性高,受阻酚小分子与极性分子链间形成氢键,氢键易被破坏和再形成,此过程会吸收能量,可提高材料的阻尼性能、抗热氧稳定性,被广泛应用于阻尼材料^[10-11]。中空玻璃微珠(HGM)为无机非金属材料,具有耐腐蚀、耐高低温、化学性能稳定、隔音、吸水率低等优点,已得到广泛应用^[12-13]。

本研究以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG1000)、聚环氧丙烷多元醇(EP3600)和扩链交联剂三异丙醇胺(TIPA)为主要原料,选用 MCC、A080 和 HGM 作为填料,采用超声波对填料/聚醚多元醇进行预混,与 HMDI 反应得到预聚体,通过扩链交联合成一系列 PUE/填料复合材料,探讨了填料对 PUE 性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

HMDI,工业级,京嘉联创北京新材料公司;PTMG1000,工业级,青岛新宇田化工有限公司;EP3600,工业级,蓝星东大聚氨酯有限公司;TIPA(分析纯),上海阿拉丁生化有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;二正丁胺(DNBA),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;MCC,工业级,美国 SIGMA 公司;HGM,工业级,扬州辰化化工有限公司;A080,工业级,日本阿洒旭电化有限公司。

1.2 仪器与设备

动态力学分析仪(Q800 型),美国 TA 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,MAGNA-IR750 型),

美国热电(尼高利)公司;热失重分析仪(TGA,TG 209C 型),德国耐驰仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SU1510 型),日本日立高新技术有限公司。

真空抽滤机(DZ400-ZD 型),郑州长城科学仪器有限公司;平板硫化机(XLB-D400 型),海门金马橡塑机械科技有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),乐清市艾德堡仪器有限公司;万能材料试验机(XWW-20A 型),承德金建设备有限公司。

1.3 HMDI 型 PUE 复合材料的制备

1.3.1 预聚体 A 组分的合成

在装有温度计、搅拌器、真空尾接管的干燥四口瓶中加入计量的 PTMG1000、EP3600 及不同种类、不同份数填料,于控温水浴中超声混合,在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 (-0.095 ± 0.005) MPa 条件下真空脱水 1.5~3h,测定水含量小于 0.1%(wt,质量分数,下同)时停止抽真空,在氮气保护下降温至 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 左右,加入 HMDI 后升温,于 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 反应 2~3h,待体系中异氰酸酯基(NCO)含量达到理论值($\text{NCO} = 6.25\%$,质量分数)时停止反应,负压脱气直至无气泡,降温密封得到预聚体 A 组分。

1.3.2 扩链交联剂 B 组分的合成

在装有温度计、搅拌器、真空尾接管的干燥四口烧瓶中加入计量 EP3600、PTMG1000,于 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 (-0.095 ± 0.005) MPa 条件下抽真空脱水 1.5~3h,测定水含量小于 0.1%时停止抽真空,降至室温,加入扩链交联剂和催化剂 DBTDL,得到扩链交联剂 B 组分。

1.3.3 PUE 复合材料试样的制备

将预聚体、扩链剂在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 烘箱中预热 30min,准确称量预聚体 A 组分,按 $R = n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.20$ (R 为异氰酸酯指数)加入扩链交联剂 B 组分搅拌均匀,真空脱泡后倒入标准模具中;于 90°C 加压硫化 1~1.5h,然后脱模,制得 PUE 复合材料试样。将试样在室温下熟化 7d 测其性能。

1.4 测试方法

采用 MAGNA-IR750 型傅里叶变换红外光谱仪对试样进行红外光谱扫描,测试条件如下:扫描 32 次,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

按照 GB/T 531.1—2008 对 PUE 复合材料进行硬度测试。

按照 GB/T 528—2009 测定 PUE 复合材料的力学性能,拉伸速率为 $(500 \pm 50)\text{mm/min}$ 。

吸水率测试:将 PUE 复合材料试样放入 60°C

烘箱,放置至恒重称其质量;室温下将试样浸泡于蒸馏水,浸泡 24h 后取出,吸干 PUE 表面的水分,称其质量,材料吸水率计算方法见式(1):

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为吸水率,%; m_2 为吸水后质量,g; m_1 为吸水前质量,g。

扫描电子显微镜分析:将 PUE 复合材料置于液氮中浸泡 2h 后淬断,断面喷金后在 20kV 电压下,观察其断面处填料的分布。

动态力学性能测试:测试 PUE 复合材料在 1.00Hz 频率下的动态力学温度谱。升温速率为 5℃/min,交变应力为 500MN,温度扫描范围 -50~100℃。

热失重测试:裁取样品 3~5mg,设定温度测试范围为室温 25~700℃,升温速率为 10℃/min,氮气气氛,氮气流量 10mL/min。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

预聚体 A 组分、添加不同填料(添加量均为 10%,wt,质量分数,下同)的 PUE 复合材料及纯 PUE 的 FT-IR 谱图见图 1。PUE 基团的 FT-IR 特征峰见表 2。

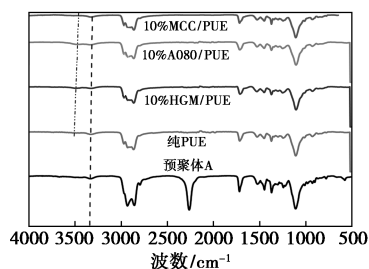


图 1 预聚体及 MCC/PUE、A080/PUE、HGM/PUE 复合材料的 FT-IR 谱图($R=1.20$)

表 2 PUE 基团的 FT-IR 特征峰

波数/cm ⁻¹	PUE 相关基团
3650	3000~3750cm ⁻¹ (O—H 伸缩振动)
3320	3150~3600cm ⁻¹ (N—H 伸缩振动)
2928, 2855	2800~3000cm ⁻¹ (C—H 伸缩振动)
2274	2260~2280cm ⁻¹ (NCO 不对称伸缩振动)
1730	1600~1760cm ⁻¹ (氨基甲酸酯的 C=O 伸缩振动)
1527	1500~1560cm ⁻¹ 酰胺 II 带(N—H 变形振动 + C—N 伸缩振动)
1421	1374~1434cm ⁻¹ (C—H 变形振动)
1220	1200~1335cm ⁻¹ 酰胺 III 带(C—N 变形振动)
1108	1105cm ⁻¹ (C—O—C 醚键不对称伸缩振动)

从图 1 可以看出:2260~2280cm⁻¹ 区域内未出现吸收峰;3320cm⁻¹ 附近为氨基甲酸酯结构中 N—H 伸缩振动的吸收峰;1730cm⁻¹ 附近为氨基甲酸酯基团 C=O 伸缩振动吸收峰;1527cm⁻¹ 附近为仲酰胺的 N—H 面内弯曲振动吸收峰;1220cm⁻¹ 附近为氨基甲酸酯中酰胺 III 带的 C—N 伸缩振动吸收峰。在纯 PUE、HGM/PUE、A080/PUE、MCC/PUE 复合材料 FT-IR 谱图中,3650cm⁻¹ 附近未出现吸收峰,说明无残余的—OH,且—NCO 基团完全反应,生成了氨基甲酸酯基团,合成了 PUE 材料。

从图 1 还可以看出:3 种 PUE 复合材料在 2274cm⁻¹ 左右均未出现吸收峰,说明体系中不存在—NCO;在 3320cm⁻¹ 附近均出现 N—H 伸缩振动吸收峰,3400cm⁻¹ 附近未出现游离的 N—H 伸缩振动,受氢键化作用影响,N—H 吸收峰出现在 3300cm⁻¹ 左右,软硬段部分“融合”。4 种材料吸收曲线的趋势形状基本相同,特征吸收峰没有偏移,说明加入填料 MCC、HGM、A080 未对 PUE 分子振动造成影响^[14],其余各基团的吸收峰位置基本相同,峰高略不同。

2.2 力学性能分析

填料添加量对 PUE 复合材料硬度的影响见图 2。从图可以看出:填料的加入对 PUE 复合材料的硬度产生不同影响;MCC、HGM 的加入提高了 PUE 复合材料的硬度;而抗氧剂 A080 则降低了 PUE 复合材料的硬度。这是因为 MCC 表面的羟基基团具有一定的反应活性,MCC 的加入使得材料的交联点增加,交联密度变大,内聚能增加,因此材料硬度提高;HGM 的加入使硬段含量增加,PUE 分子内交联点密度增大,软硬相分离程度加大,因此材料硬度提高;而抗氧剂 A080 的加入,使材料交联密度下降,硬段体积分数缩小,无定形态的 A080 在常温下开始软化,类似增塑剂,使大分子体积分数缩小,从而造成材料硬度下降。

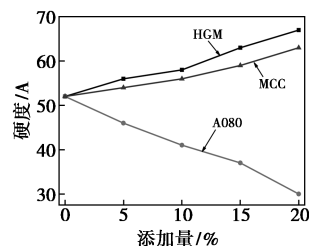


图 2 填料添加量对 PUE 复合材料硬度的影响($R=1.20$)

填料添加量对 PUE 复合材料拉伸强度、断裂

伸长率的影响分别见图 3、图 4。从图 3、图 4 可以看出,随着添加量的增加,3 种 PUE 复合材料的拉伸强度变化趋势相似,而断裂伸长率变化趋势则不同。MCC 添加量为 10% 时,MCC/PUE 复合材料表现出最佳性能。这是由于 MCC 是多羟基聚合物,起到交联剂作用,形成三维网络结构,交联程度提高使得材料力学性能提高。但过量的 MCC 会造成在 PUE 内简单堆积,因分散不均形成团聚,填料粒子团聚的部分不能有效承受应力,从而使力学性能下降。HGM 添加量为 15% 时,HGM/PUE 复合材料表现出最佳的力学性能;加入 HGM 提高了硬段含量比例,使分子内交联点密度增大,PUE 复合材料拉伸强度升高,断裂伸长率下降,适量添加 HGM 有利于提高材料的力学性能,但 HGM 填充过多,造成其在 PUE 内简单堆积,导致分散不均而形成团聚,使力学性能下降。随着抗氧剂 A080 添加量的增大,A080/PUE 复合材料中硬段体积分数减小,交联密度下降,造成复合材料拉伸强度下降,断裂伸长率上升。A080 添加量为 10% 时,A080/PUE 复合材料拉伸强度最大,之后随着添加量的增加拉伸强度下降,这是因为加入 A080 后,在 PUE 内形成大量的氢键,赋予复合材料拉伸取向,当 A080 过量时,造成大分子体积分数、交联密度降低,使复合材料拉伸强度下降。

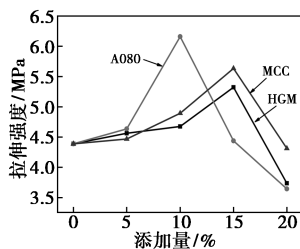


图 3 填料添加量对 PUE 复合材料拉伸强度的影响 ($R=1.20$)

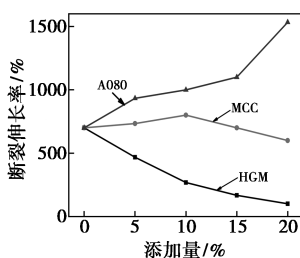


图 4 填料添加量对 PUE 复合材料断裂伸长率的影响 ($R=1.20$)

2.3 吸水率分析

吸水率用于评价材料的吸水性能,常作为 PUE

材料的测定指标。较高的吸水率会造成 PUE 材料强度下降,材料易被腐蚀。填料添加量对 PUE 复合材料吸水率的影响见图 5。

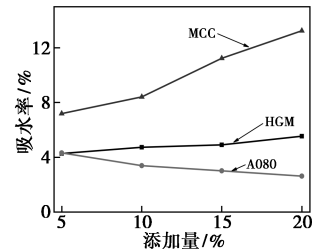


图 5 填料添加量对 PUE 复合材料吸水率的影响

由图 5 可以看出:添加不同填料后 PUE 复合材料的吸水率差距很大,且变化趋势不同;A080/PUE 复合材料吸水率逐渐下降,HGM/PUE 复合材料吸水率略微提高;MCC 添加量大于 10% 时,MCC/PUE 复合材料吸水率急剧提高。这是因为 PUE 分子链中存在柔性长链(软段),形成大量的无定形区,水分子易渗入,随着水分子的进入,链间作用减弱、PUE 溶胀,此时水分子起到增塑剂作用。但随着水分子在材料内部的扩散、渗透,材料表面疏水性增强,材料表面接触角增大,阻碍了水分子的渗入。

MCC 为多羟基聚合物,随着 MCC 的增加,大量的交联结构为水分子渗入提供了便利,PUE 外部官能团、分子内空腔的独特结构使其具有溶解点,外加体系内含有较多空隙,两者共同作用导致材料耐水性下降;随着 HGM 的增加,虽然体系内空隙变多,但由于 PUE 与 HGM 都疏水,导致材料吸水率略微提高;而 A080 的加入导致体系的交联密度、大分子体积分数减小,氢键化程度提高,分子堆积紧密、分子间作用力加大,水分子难以进入体系内部,因此使材料吸水率下降。

2.4 SEM 分析

通过超声波预混技术制备出不同种类 PUE 复合材料,并对材料断面进行分析。图 6 为不同 HGM 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图。由图可以看出:添加 0%、5% 和 10% HGM 的 PUE 复合材料表面均一性较高,缺陷与杂质含量很少;随着 HGM 添加量的增大,HGM/PUE 复合材料表面均一性急剧下降,添加量为 20% 的 HGM/PUE 复合材料表面较不平整。此外,HGM 在 PUE 基体中团聚严重,未达到理想的分散状态。

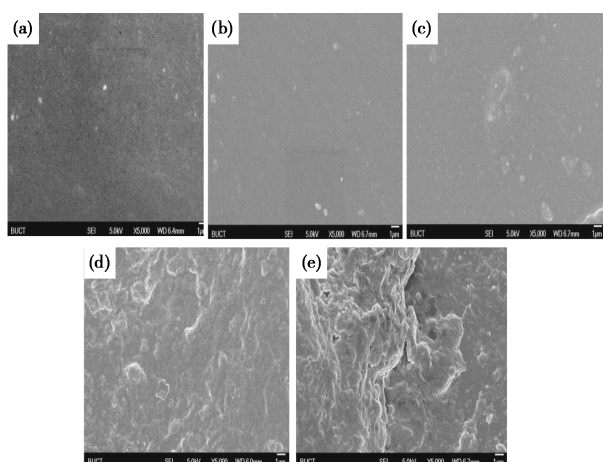


图 6 不同 HGM 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图
[(a)添加量为 0%;(b)添加量为 5%;(c)添加量为 10%;
(d)添加量为 15%;(e)添加量为 20%]

图 7 为不同 A080 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图。从图可知:从试样断面几乎未观察到受阻酚抗氧化剂 A080,在 A080 含量较少的情况下,A080 在复合材料体系内分布均匀,与 PUE 基体紧密结合,两者界面模糊,相容性良好;A080 添加量达到 15%时,颗粒明显增多,但仍较均匀分散在 PUE 基体当中;A080 含量为 20%时,发生聚集现象。这是由于有机小分子 A080 与 PUE 分子间可形成强烈的分子间作用力,阻止了小分子自身团聚,使受阻酚 A080 能很好地分散在 PUE 基体中。

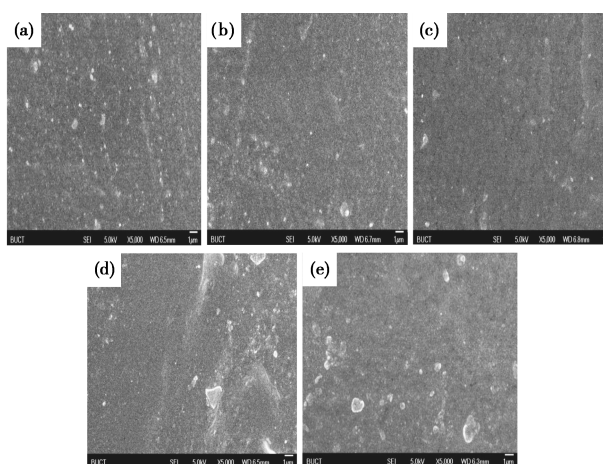


图 7 不同 A080 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图
[(a)添加量为 0%;(b)添加量为 5%;(c)添加量为 10%;
(d)添加量为 15%;(e)添加量为 20%]

图 8 为不同 MCC 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图。从图可以看出,在 PUE 复合材料中,当 MCC 含量较少时,PUE 基体为连续相,起到应力传递作用,应力集中点是 MCC,且 MCC 分散较均匀,能够减弱甚至终止裂纹的扩张,但当 MCC 增加到

一定量时,由于 MCC 含量的增加,使相界面间缺陷加剧,降低了 PUE 基体材料的连续性,从而使复合材料的力学性能下降。

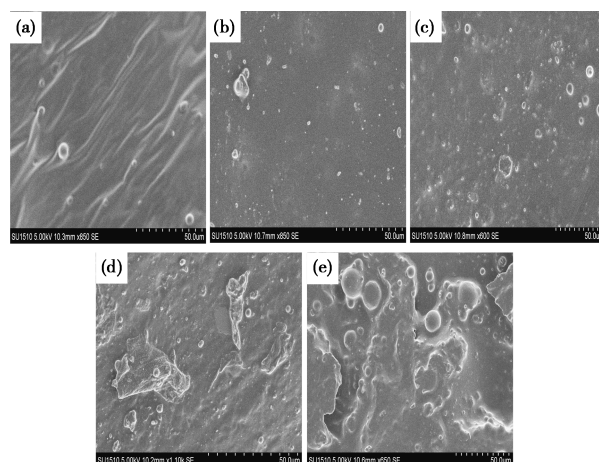


图 8 不同 MCC 添加量的 PUE 复合材料 SEM 图
[(a)添加量为 0%;(b)添加量为 5%;(c)添加量为 10%;
(d)添加量为 15%;(e)添加量为 20%]

2.5 动态热机械分析

动态热机械分析对材料的形态、结构敏感,利于在宽温度范围内评价材料的力学行为。图 9 为添加不同填料(添加量均为 10%)制备的 PUE 复合材料的阻尼因子($\tan\delta$)-温度变化曲线。

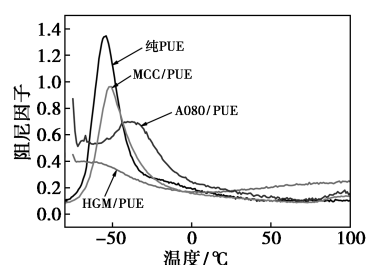


图 9 添加不同填料制备的 PUE 复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线图

图 9 中 $\tan\delta$ 峰值对应的温度为 PUE 材料软段的玻璃化转变温度。从图可知,在 $-75\sim 100^\circ\text{C}$ 内,用不同填料制备的 PUE 复合材料的 $\tan\delta$ 变化趋势差距较大, $\tan\delta$ 峰值变化较大,有效阻尼温域($\tan\delta \geq 0.3$ 对应的温度差值)也变化较大, $\tan\delta$ 峰值先升后降,可能与填料的分散方式有关,在 PUE 基体中能耗通过链段间摩擦、链段/填料间摩擦、填料间的摩擦实现;PUE 中添加一定量的 MCC,由于 MCC 在基体中分散均匀,增加了填料/高分子链段间摩擦、填料/填料间摩擦,一定程度上提高了 PUE 材料阻尼性能;而 HGM 在基体中分散不均,滑移非常容易,因此材料阻尼因子降低;A080 在 PUE 基体

中分散良好,且能增加氢键密度,形成可逆氢键作用,提高了 PUE 材料的阻尼性能,使玻璃化转变温度向高温偏移,一定程度上提高了阻尼温域。

2.6 TG 分析

将 PUE 初始热分解温度(TOD)视为热分解温度,TOD 能够反映 PUE 的热稳定性。图 10 为纯 PU 和 PUE 复合材料的 TG 曲线。PUE 材料的 TOD 一般为材料失重 5%时的温度^[15]。从图 10 可以看出,纯 PUE、HGM/PUE、A080/PUE、MCC/PUE 复合材料的 TOD 分别为 253℃、283℃、316℃、308℃。由此可见,填料的加入提高了 PUE 复合材料的热稳定性和 TOD。4 种材料的热失重分解主要分为 2 个阶段:200~345℃为第一降解阶段,氨基甲酸酯键的分解失重在 320℃左右达到最大分解速率;345~500℃为软段的分解失重,由于存在氢键化作用,第二阶段中的最大热失重温度提高。表明这 3 种填料能够提高 PUE 复合材料的高温稳定性,材料稳定性从高到低依次为 A080/PUE>MCC/PUE>HGM/PUE。

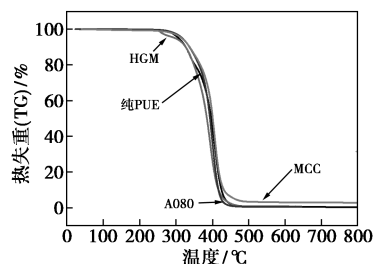


图 10 纯 PU 和 PUE 复合材料的热失重曲线图

3 结论

(1) HGM/PUE、MCC/PUE 复合材料的硬度随着填料添加量的提高而增强,而 A080/PUE 复合材料反之;HGM/PUE 复合材料吸水率随着填料添加量的提高略微升高,MCC/PUE 复合材料吸水率急剧增加,A080/PUE 复合材料吸水率反而下降;复合材料拉伸强度随着填料添加量的提高呈现先增加后降低的趋势;随着填料添加量的提高,A080/PUE 复合材料断裂伸长率由 700%增加到 1500%,HGM/PUE 复合材料断裂伸长率由 700%下降至 100%。

(2) SEM 分析表明:3 种复合材料都存在微相分离;HGM/PUE、MCC/PUE 复合材料未达到理想分散效果,填料与基体存在团聚现象,A080/PUE

复合材料分散理想。

(3) 填料的加入提高了 HGM/PUE、A080/PUE、MCC/PUE 复合材料的 TOD、耐温性提高,材料稳定性从高到低依次为 A080/PUE>MCC/PUE>HGM/PUE>纯 PUE。

参考文献

- [1] Buckley C P,Prisacariu C,Martin C.Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers;sensitivity to chemical and physical structure[J].Polymer,2010,51(14):3213-3224.
- [2] 陈清元,陈时远.不同硬段结构的聚丁二烯聚氨酯弹性体的形态结构研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(5):67-70.
- [3] Pukánszky B,Bagdi K,Tölvölgyi Z,et al.Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers:effect of specific interactions on structure and properties[J].European Polymer Journal,2008,44(8):2431-2438.
- [4] Zia K M,Bhatti I A,Barikani M,et al.XRD studies of polyurethane elastomers based on chitin/1,4-butane diol blends[J].Carbohydrate Polymers,2009,76(2):183-187.
- [5] 胡聪.聚氨酯阻尼材料的结构设计和性能研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [6] 苟川平,陈尔凡,马驰.无机填料对聚氨酯阻尼材料性能影响的研究进展[J].辽宁化工,2012,41(5):475-482.
- [7] 何耀良,廖小新,黄科林,等.微晶纤维素的研究进展[J].化工技术与开发,2010,39(1):12-16.
- [8] 刘鹤,王丹,商士斌,等.纤维素纳米晶须与水性聚氨酯复合材料的性能[J].化工进展,2010,29(z1):000236-239.
- [9] 段伊静,谭天伟,张成彬,等.微晶纤维素对 HMDI 型聚氨酯弹性体性能的影响[J].塑料,2017,36(1):51-54.
- [10] 曹元一.受阻酚的聚多态及聚合物/受阻酚阻尼杂化材料的制备[D].上海:华东理工大学,2010.
- [11] 尚大玲,赵秀英,向平,等.TPU/有机小分子复合材料的制备与阻尼性能研究[C].第十五届全国复合材料学术会议论文集(下册).2008.
- [12] 李立全.空心玻璃微珠[J].河南建材,2001(3):033.
- [13] 周秋明,王建华,田春蓉,等.空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构与性能[J].聚氨酯工业,2002,17(2):13-15.
- [14] 刘芬.木质素基聚氨酯材料的制备及其性能表征[D].广州:华南理工大学,2015.
- [15] 冯杰.耐热型聚氨酯弹性体的合成及结构和性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2011.

收稿日期:2017-06-06

修稿日期:2018-08-10