

连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能

刘小祥¹, 刘翼¹, 安珈璇¹, 杨朝龙¹, 夏小超¹, 李又兵^{*1, 2, 3}

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054; 2. 重庆市高校模具技术重点实验室, 重庆 400054; 3. 汽车零部件先进制造技术教育部重点实验室, 重庆 400054)

摘要: 以三羟基聚醚多元醇(PPG)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)作为软段和硬段, 玻璃纤维(GF)为增强体, 采用预聚体法制备自交联型 GF/聚氨酯(PU)复合材料。借助旋转式黏度计、DMA、SEM、XRD 和万能力学试验机分析检测手段, 研究了 PU 预聚体聚合温度、适用期、物相及 GF 含量等因素对 GF/PU 复合材料力学性能的影响。结果表明: PU 预聚体聚合温度为 50℃, GF 含量为 55wt% 时, GF/PU 复合材料综合性能最优, 拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性分别为 794 MPa、846 MPa 和 228 kJ/m², 动态力学性能损耗因子(tanδ)峰值为 0.59。

关键词: 聚氨酯; 预聚体法; 玻璃纤维; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)03-0617-07

Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites

LIU Xiaoxiang¹, LIU Yi¹, AN Jiaxuan¹, YANG Chaolong¹, XIA Xiaochao¹, LI Youbing^{*1, 2, 3}

(1. School of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 2. Chongqing Municipal Key Laboratory of Institutions of Higher Education for Mould Technology, Chongqing 400054, China; 3. Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology for Automobile Parts, Ministry of Education, Chongqing 400054, China)

Abstract: The prepolymer method was used to prepare the glass fiber reinforced self-crosslinking polyurethane (GF/PU) composites, in which three functional polyether polyol (PPG) and two phenyl methane diisocyanate (MDI) acted as the soft and hard segments, respectively. The effects of the polymerization temperature of PU prepolymer, pot-life of application, crystallinity and content of GF on the dynamic mechanical and mechanical properties of the GF/PU composites were studied by using rotating viscometer, DMA, SEM, XRD and mechanical testing machine. The results show that the GF/PU composites exhibit the highest performance comprehensive performance when the polymerization temperature of the PU prepolymer is 50℃ and the mass fraction of GF is 55wt%. The tensile strength, flexural strength, and impact toughness of GF/PU composite are 794 MPa, 846 MPa and 228 kJ/m², respectively. The peak value of dynamic mechanical properties loss factor (tanδ) is 0.59.

Keywords: polyurethane; prepolymer method; glass fiber; composite; mechanical properties

在轻量化大趋势下, 寻找新型轻质高强材料, 实现节能降耗迫在眉睫。“以塑代钢”为轻量化的主要途径, 树脂基复合材料优异的比强度和比模量可

有效满足汽车工程使用^[1-3]。聚氨酯(PU)具有高耐磨、抗撕裂、减振、韧性和疲劳强度高等性能, 其分子链是由软段和硬段组成, 可根据材料服役工况

收稿日期: 2018-05-17; 录用日期: 2018-07-05; 网络出版时间: 2018-07-27 17:07

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.005>

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2015DFA51330); 重庆理工大学材料学院研究生创新基金(ycx2018102); 重庆理工大学材料学院研究生创新基金(2018CLCXCXY1001)

通讯作者: 李又兵, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子改性及高性能复合材料 E-mail: li-youbing@163.com

引用格式: 刘小祥, 刘翼, 安珈璇, 等. 连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 617-623.
LIU Xiaoxiang, LIU Yi, AN Jiaxuan, et al. Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 617-623 (in Chinese).

进行硬段和软段比例调节,制备综合性能优异的玻璃纤维(GF)/PU 复合材料。据文献[4-6]报道,研究者采用 GF 增强 PU,制备了性能优异的 GF/PU 复合材料,弯曲强度可达 522 MPa、拉伸强度可达 300 MPa。但传统 PU 复合材料制备树脂基体时,通常需要额外添加扩链剂或交联剂使其固化交联,工艺较为繁琐,且容易产生副作用。笔者研究制备的 GF/PU 复合材料,采用三羟基多元醇为软段,PU 基体可有效自交联,减少交联剂和扩链剂等填料使用,简化 GF/PU 复合材料制备工艺流程,避免助剂添加的副作用;此外,软段三羟基多元醇的分子链段运动势垒低,与多异氰酸酯形成网络结构,可增加分子间的内摩擦,提升动态力学性能^[7-8];采用连续 GF 为增强体提升力学性能,以期制备性能优异的轻量化 GF/PU 复合材料,实现节能降耗,阻尼减振,减少零部件机械振动损坏,提升汽车噪音、振动和声振粗糙度(NVH)性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),拜耳材料科技(中国)有限公司;聚醚多元醇(PPG),山东蓝星东大化工有限责任公司;玻璃纤维(GF),重庆国际复合材料股份有限公司;二正丁胺、溴甲酚绿、丙酮、盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;模具,自制。

1.2 实验方案

1.2.1 预聚体的制备

将准确计量的 PPG 于 115℃下真空脱水处理 3 h;倒入三口烧瓶中,置于 50℃油浴中;通入 N₂,缓慢滴加 MDI,反应 1 h;用二正丁胺法滴定预聚体中 NCO 含量(%),达到理论计算值,停止加热取出,真空脱泡待用。

1.2.2 GF/PU 复合材料的制备

将模具进行脱模剂处理,铺设 GF 并在 120℃下干燥除水 4 h;待降温后将合成的预聚体浇于模具中,真空脱泡浸润后并压实,在 80℃下固化 2 h,制样待测。

1.3 性能测试和表征

采用 DMA(DMA-Q800),恒定频率为 10 Hz,从 20℃升温到 150℃,3℃/min 进行温度扫描;采用 SEM(JSM-6460LV)观察断口形貌;采用 XRD

(PANalytical Empyrean Series2)进行物相测试;采用万能力学试验机(CMT6104),按 GB/T 1040.6—2006^[9]测试拉伸强度,按 GB/T 3356—2014^[9]测试弯曲性能;采用摆锤式冲击试验机(ZBC1400-B)按 GB/T 1843—2008^[9]进行冲击韧性试验;采用旋转式黏度计(NDJ-1)测试预聚体黏度;采用烧蚀法测定纤维含量;采用二正丁胺法滴定 NCO 含量(%).

2 结果与讨论

2.1 预聚体合成温度确定

图 1 为不同温度下聚合的 PU 预聚体黏度随时间的变化,表 1 为各聚合温度下 PU 预聚体的初始黏度和适用期,适用期是指预聚体黏度维持在 1 000 mPa·s 内的时间。可知,随着聚合温度升高,PU 预聚体初始黏度逐渐降低,凝胶化时间缩短,即适用期较短。这可能是由于聚合温度相对较高时,分子链的运动性好,PU 预聚体初期有良好的流动性;同时,分子链之间碰撞参加反应的机会更多,体系中羟基(—OH)与异氰酸酯(—NCO)基团迅速生成交联网状结构,即发生凝胶化。在较低温度下制备的 PU 预聚体初始黏度大,GF 不能充分润湿,界面性能较差,对复合材料的性能有较大影响^[10-11]。从 PU 预聚体的初始黏度和适用期来分析,聚合温度为 50℃时最优。

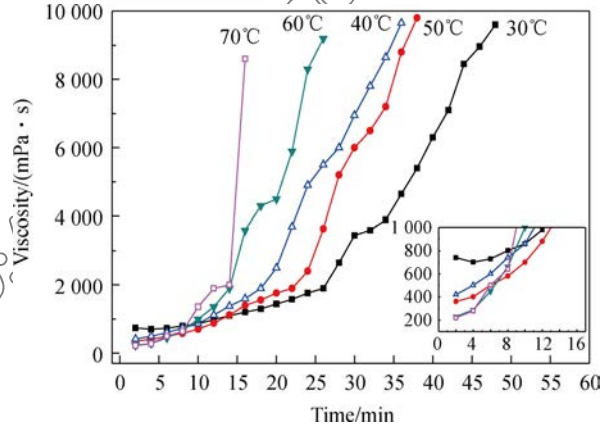


图 1 聚氨酯(PU)预聚体黏度随时间的变化
Fig. 1 Viscosity change of polyurethane(PU) prepolymer with time

表 1 PU 预聚体聚合温度与初始黏度-适用期					
Table 1 Effect of polymerization temperature of PU prepolymer on initial viscosity and pot-life					
Temperature/℃	30	40	50	60	70
Viscosity/(mPa·s)	740	420	360	230	220
Pot-life/min	12	11	13	10	8

2.2 GF 含量对 GF/PU 复合材料储能模量的影响

不同 GF 含量的 GF/PU 复合材料储能模量 (E') 如图 2 所示。可知, GF/PU 复合材料 E' 随着 GF 含量增加而逐渐增加。表明体系中纤维含量较低时, 树脂的质量分数较大, GF/PU 复合材料界面强度对链段运动限制较小; 纤维为刚性物质, 继续增加时, 界面比表面积增加, 分子链段的运动势垒增大, 运动能力受到极大限制, GF/PU 复合材料表现出刚性, 储能模量 E' 增加^[12]。表 2 为不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g)。可以看出, GF 含量增加, GF/PU 复合材料的 T_g 基本满足逐渐向高温移动的趋势。表明体系运动能力由于 GF 含量增加而下降, 向黏弹态转变受限, 使 T_g 升高; 而当 GF 含量过高时, 树脂可能分布不均匀, 甚至出现纤维间直接接触, 体系运动反而变得容易, 故 T_g 有所下降。

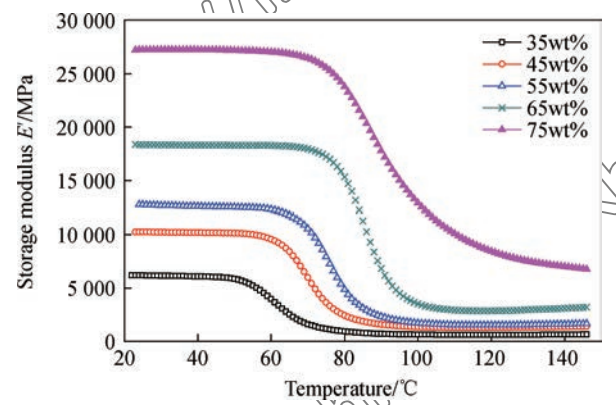


图 2 玻璃纤维(GF)含量对 GF/PU 复合材料储能模量(E')的影响
Fig. 2 Storage modulus (E') curves of glass fiber (GF)/PU composite with different content of GF

表 2 不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料的玻璃化转变温度 T_g

Table 2 Glass transition temperature T_g of GF/PU composite with different content of GF					
Mass fraction of GF/wt%	35	45	55	65	75
T_g / °C	52.7	60.3	66.5	74.6	72.4

2.3 GF 含量对 GF/PU 复合材料损耗模量的影响

损耗模量 (E'') 是材料对振动能的耗散能力, 由分子内部链段的内摩擦贡献。损耗模量越高代表材料的吸能减振越明显。图 3 是不同 GF 含量的 GF/PU 复合材料温度- E'' 关系。可知, GF/PU 复合材料的 E'' 随 GF 含量的变化先增加后降低, 当 GF 含量为 55wt% 时, E'' 达到最高值。原因可能是: 当体系 GF 含量较低时, 纤维与基体间界面强度不足以

限制树脂的运动能力; 相反, 纤维贯穿在 PU 的微相结构体系中, 可增加内摩擦, 提升了吸能减振的耗散能力, 使 E'' 提升; 但当体系中 GF 含量过高时, 纤维失去了 PU 树脂的包裹, 丧失了吸能减振的缓冲层, 基体分子链段的运动性变差, 体系刚性增加, 即 GF/PU 复合材料 E'' 大幅降低^[13]。表 3 是 GF 含量对 GF/PU 复合材料的 T_g 影响。可知, 随着 GF 含量增加, 体系玻璃化转变能力降低, T_g 逐渐升高。从 E'' 测试曲线可发现, E'' 曲线的 T_g 明显高于 E' 测试曲线的 T_g ; 其原因可能是由于树脂基体在温度和外部作用力下, 形变逐渐跟不上外力的变化, 出现明显的内耗作用, 故 E'' 曲线中的 T_g 较 E' 曲线中的 T_g 高。

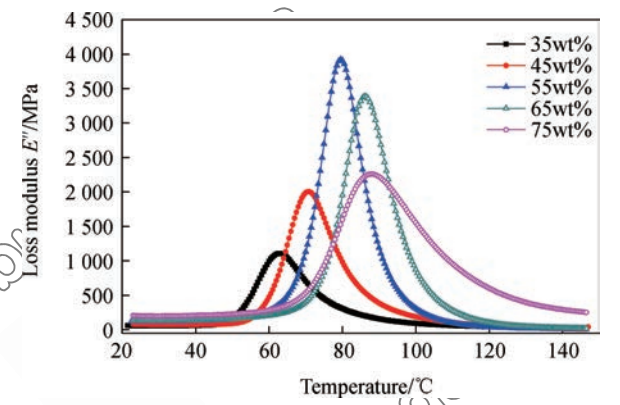


图 3 GF 含量对 GF/PU 复合材料损耗模量 E'' 的影响
Fig. 3 Loss modulus E'' curves of GF/PU composite with different content of GF

表 3 不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料的玻璃化转变温度 T_g

Table 3 Glass transition temperature T_g of GF/PU composite with different content of GF					
Mass fraction of GF/wt%	35	45	55	65	75
T_g / °C	63.0	70.5	79.5	86.0	88.0

2.4 GF 含量对 GF/PU 复合材料损耗因子的影响

GF 含量对 GF/PU 复合材料损耗因子 ($\tan\delta$) 影响如图 4 和表 4 所示。可知, GF 逐渐增加时, GF/PU 复合材料的 $\tan\delta$ 先增加后降低, 在 GF 含量为 55wt% 时表现出最佳阻尼性能, $\tan\delta$ 峰值为 0.59。表明在 GF 加入初期, 不足以抑制分子的运动, 反而由于 GF 与基体之间形成界面, 增加了分子运动内摩擦以消耗更多的机械能, 阻尼减振性能有所提升, 且在 GF/PU 复合材料体系中界面协同作用最佳时, $\tan\delta$ 达到最大; 进一步增加时, 导致 GF 失去树脂胶衣的包裹, 完全显现出纤维的刚性,

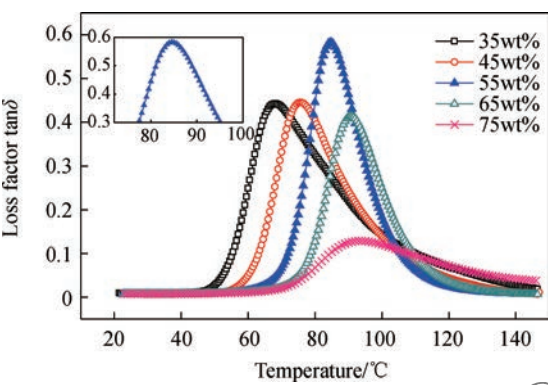


图 4 GF 含量对 GF/PU 复合材料损耗因子 $\tan\delta$ 的影响
Fig. 4 Loss factor $\tan\delta$ curves of GF/PU composite with different content of GF

分子丧失运动能力,对机械振动吸收耗散能力减弱,GF/PU 复合材料 $\tan\delta$ 显著降低^[14]。此外,高分子链段运动时,由于形变与实际应力变化存在一定的延迟相位角,因此 $\tan\delta$ 曲线中的 T_g 较 E' 曲线中的 T_g 要高。

表 4 不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料的动态力学性能

Table 4 Dynamic mechanical properties of GF/PU composites with different content of GF				
Mass fraction of GF/wt%	Dynamic mechanical properties			
	$\tan\delta_{\max}$	T_g /°C	($\tan\delta>0.3$) /°C	ΔT /°C
35	0.44	69.0	64—83	19
45	0.45	75.5	69—86	17
55	0.59	85.0	74—95	21
65	0.41	91.0	85—97	12
75	0.13	93.5	—	—

Notes: $\tan\delta_{\max}$ —Maximum value of loss factor; $\tan\delta>0.3$ —Effective damping temperature range of GF/PU composite; ΔT —Temperature range of $\tan\delta>0.3$.

2.5 GF 含量对 GF/PU 复合材料静态力学性能的影响

GF 含量对 GF/PU 复合材料的力学性能影响如图 5 和表 5 所示。可知,GF/PU 复合材料拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性随 GF 含量的增加均先增加后降低。表明体系中 GF 与树脂界面逐渐增加,受外力作用时,界面间形成机械能协同传递

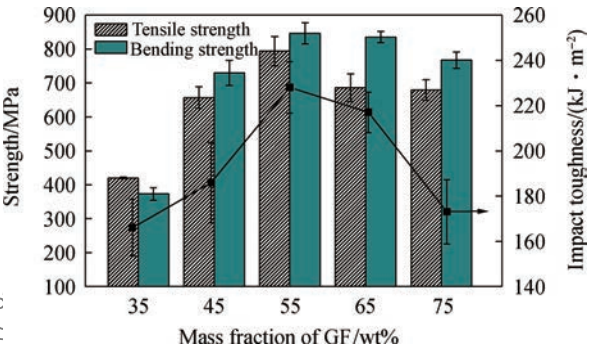


图 5 GF 含量对 GF/PU 复合材料的力学性能影响
Fig. 5 Influence of GF content on mechanical properties of GF/PU composites

作用,力学性能提高^[15];GF 界面比表面积逐渐增加,在 GF 含量为 55wt% 时最优,拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性分别为 794 MPa、846 MPa 和 228 kJ/m²。

当 GF 在基体中达到饱和后含量继续增加时,纤维间树脂减少,甚至纤维间直接接触,丧失界面载荷传递协同作用,GF/PU 复合材料综合力学性能下降;此外,随着体系中 GF 含量增加,GF/PU 复合材料逐渐显现出纤维的刚性,故弹性模量增加^[16-18]。

2.6 GF/PU 复合材料的物相结构

不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料 XRD 图谱如图 6 所示。可见,所有 GF/PU 复合材料均在 $2\theta=20.06^\circ$ 左右出现一个较为宽泛的弥散峰,随

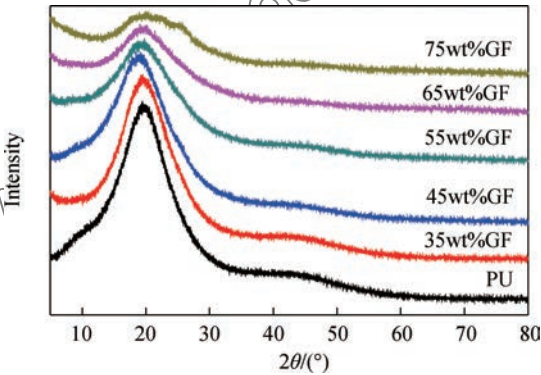


图 6 不同 GF 含量下 GF/PU 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of GF/PU composites with different content of GF

表 5 不同含量 GF 的 GF/PU 复合材料力学性能

Table 5 Mechanical properties of GF/PU composites with different content of GF					
Mass fraction of GF/wt%	35	45	55	65	75
Tensile strength/MPa	420±2.5	657±31.6	794±43.1	686±41.2	679±30.2
Bending strength/MPa	373±18.6	729±36.4	846±31.1	835±16.5	767±24.3
Impact toughness/(kJ·m ⁻²)	166±12.5	186±17.8	228±11.4	217±8.9	173±14.2
Elastic modulus/GPa	6.2±0.53	11.5±0.91	15.7±0.71	18.4±0.2	27.2±1.11

GF 含量增加, 最强峰位没有发生较大偏移, 峰的强度逐渐减弱。表明 PU 非完全结晶材料, 仅局部较为规整的微相结晶结构; 弥散峰较为尖锐则表明 PU 中微相结构较为完善^[19-20], GF 含量增加, 影响了体系微相晶区的结构, 且对硬段中的氢键作用有一定程度破坏, 故峰强度逐渐减弱。

2.7 GF/PU 复合材料的界面形貌

图 7 为 GF/PU 复合材料纵向拉伸断裂后的微

观形貌。可见, 图 7(a)和图 7(b)中纤维被树脂紧密包裹, 仅少量纤维裸露, 基体含量较高; 从图 7(c)观察到, 纤维在基体中分布均匀, 出现规整的断裂纹路, 说明界面协同作用优异^[21]; GF 含量过高时, 在图 7(d)和图 7(e)中纤维间树脂明显减少, 甚至出现纤维间直接接触, 断裂后纤维表面较为光滑, 故界面力学性能协同传递作用减弱。

图 8 为 GF/PU 复合材料经液氮冷却后脆断的

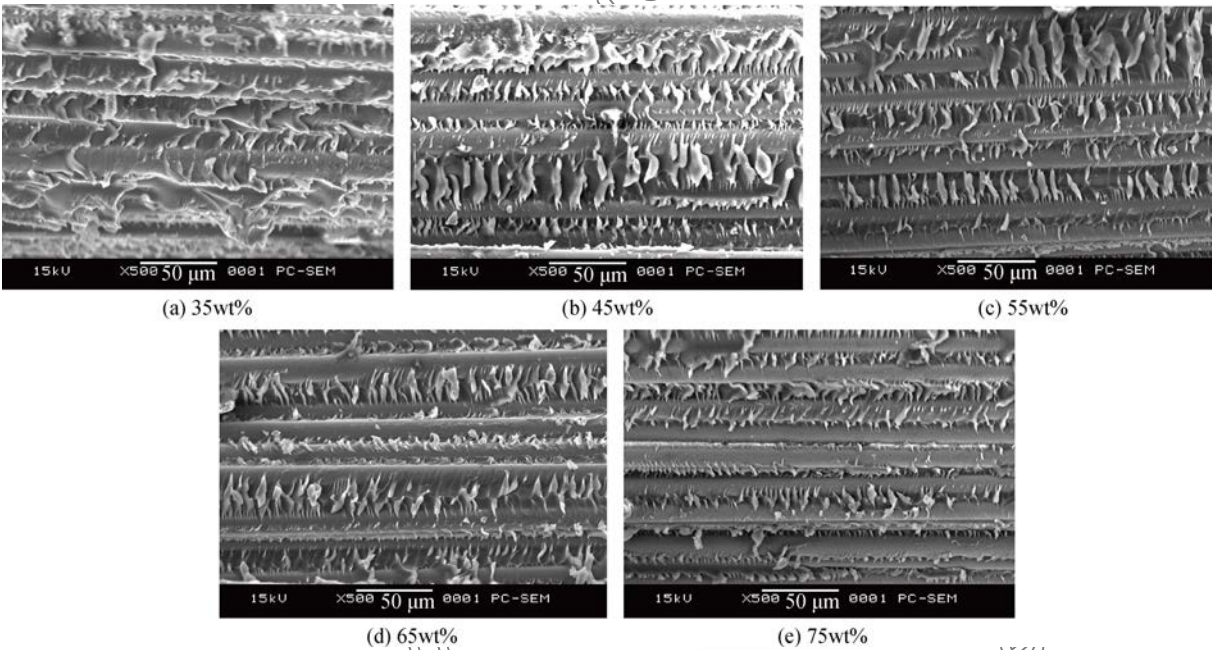


图 7 不同 GF 含量的 GF/PU 复合材料纵向拉伸破坏后界面 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of tensile fracture for GF/PU composites with different content of GF

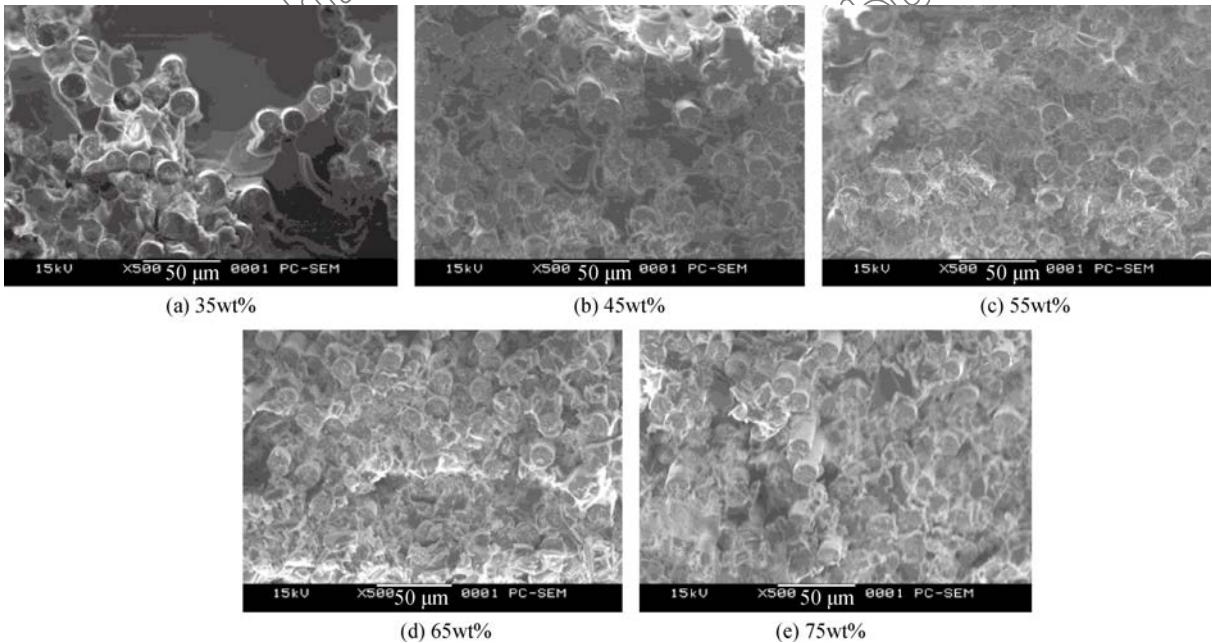


图 8 不同 GF 含量的 GF/PU 复合材料横断面 SEM 图像
Fig. 8 SEM images of cross section for GF/PU composites with different content of GF

横断面微观形貌。可见,图 8(a)和图 8(b)中有明显的树脂堆积,而图 8(c)中无树脂富集现象,且 GF/PU 复合材料断口平整,纤维排列规整,使外部机械能通过基体向增强体有效传递^[22-24];GF 含量增加,在图 8(d)和图 8(e)中纤维与基体之间出现明显空隙,有少量纤维拔出,表明界面性能降低。因此,GF/PU 复合材料失效的微观形貌图像与力学性能的变化趋势相吻合。

3 结 论

(1) 采用预聚体法制备玻璃纤维/聚氨酯(GF/PU)复合材料,PU 预聚体聚合温度为 50℃时,预聚体初始黏度和适用期使纤维的浸润性最优。

(2) 当 GF 含量为 55wt% 时静态和动态力学性能最优,拉伸强度为 794 MPa,弯曲强度为 846 MPa,冲击韧性为 228 kJ/m²,损耗因子(tanδ)峰值为 0.59,较传统 GF/PU 复合材料性能显著提高,可满足汽车材料轻质高强要求。

(3) SEM 形貌观察表明,GF 含量对 GF/PU 复合材料的纤维浸润性和界面密实程度有显著影响。

参考文献:

- [1] DAS S, GRAZIANO D, UPADHYAYULA V K K, et al. Vehicle lightweighting energy use impacts in U. S. light-duty vehicle fleet [J]. *Sustainable Materials & Technologies*, 2016, 8: 5-13.
- [2] 宋燕利,杨龙,郭巍,等. 面向汽车轻量化应用的碳纤维复合材料关键技术[J]. *材料导报*, 2016, 30(17): 16-25.
- [3] 邢丽英,包建文,礼嵩明,等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(7): 1327-1338.
- [4] XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development and challenges of advanced resin matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1327-1338 (in Chinese).
- [5] REIS J M L, CHAVES F L, MATTOS H S D C. Tensile behaviour of glass fibre reinforced polyurethane at different strain rates[J]. *Materials & Design*, 2013, 49: 192-196.
- [6] REIS J M L D, REIS J M L D. Displacement rate effect on the flexural properties of glass fiber reinforced polyurethane [J]. *Material Research*, 2016, 19(1): 183-186.
- [7] 赵庆波,赵春丽,冯曼,等. 连续玻纤增强聚氨酯树脂复合

材料制备及性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2016, 31(3): 5-9.

ZHAO Q B, ZHAO C L, FENG M, et al. Study on Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced polyurethane resin composites[J]. *Polyurethane Industry*, 2016, 31(3): 5-9 (in Chinese).

- [7] SABA N, JAWAID M, ALOTHMAN O Y, et al. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 106: 149-159.
- [8] 刘宁,周青,刘海蓉,等. 聚氨酯弹性体结构对阻尼性能及力学性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2013(5): 38-42.

LIU N, ZHOU Q, LIU H R, et al. Effect of polyurethane elastomer structure on damping and mechanical properties [J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2013(5): 38-42 (in Chinese).

- [9] 白光辉. 先进复合材料力学性能测试标准图解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

BAI G H. Diagram of the test standard for mechanical properties of advanced composite materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015 (in Chinese).

- [10] AKSORNMUANG J, NAKAJIMA M, TAGAMI J. Effect of viscosity of dual-cure luting resin composite core materials on bond strength to fiber posts with various surface treatments[J]. *Journal of Dental Sciences*, 2014, 9(4): 320-327.

- [11] 陆铭慧,刘磨,张雪松,等. RTM 玻璃纤维/51 环氧树脂复合材料孔隙含量对超声特征参数的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(2): 291-297.

LU M H, LIU M, ZHANG X S, et al. Effect of void content on ultrasonic characteristic parameters os RTM glass fiber/epoxy composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(2): 291-297 (in Chinese).

- [12] 张晓蕾,周海军,陈孝起,等. 聚醚酯型聚氨酯弹性体的结构与阻尼性能关系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(6): 60-63.

ZHANG X L, ZHOU H J, CHEN X Q, et al. Relationship between structure and damping capacity of polyether ester polyurethane elastomers[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2014, 30(6): 60-63 (in Chinese).

- [13] LEI W, FANG C, ZHOU X, et al. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate [J]. 2017, 33(11): 1424-1432.

- [14] 贺成红,张佐光,李玉彬,等. CF/GF 混杂增强环氧树脂复合材料的高载动态黏弹特性[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(2): 73-78.

HE C H, ZAHNG Z G, LI Y B, et al. Dynamic viscoelasticities of CF/GF hybrid reinforced epoxy composites under high load[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(2): 73-

- 78 (in Chinese).
- [15] ROMANZINI D, LAVORATTI A, JR H L O, et al. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 47(9): 9-15.
- [16] 曾帅, 贾智源, 侯博, 等. 碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料拉伸性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(2): 297-303.
- ZENG S, JIA Z Y, HOU B, et al. Tensile properties of uni-directional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in layer[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(2): 297-303 (in Chinese).
- [17] KANG S L, CHOI J I, KIM S K, et al. Damping and mechanical properties of composite composed of polyurethane matrix and preplaced aggregates[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 145: 68-75.
- [18] HADJADJ A, JBARA O, TARA A, et al. Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites[J]. *Composite Structures*, 2016, 135: 217-223.
- [19] 谭井华. 聚氨酯/白炭黑有机-无机杂化材料及其对橡胶的互穿网络改性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- TAN J H. PU/Silica organic-inorganic hybrid materials and their interpenetrating networks with rubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [20] 王晓环, 蒋玉湘, 徐文龙, 等. 聚碳酸酯基聚氨酯/芳纶纤维复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 160-163.
- WANG X H, JIANG Y X, XU W L, et al. Preparation and properties of polycarbonate based polyurethane/aramid fiber composites[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2016, 32(10): 160-163 (in Chinese).
- [21] BAKARE I O, OKIEIMEN F E, PAVITHRAN C, et al. Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(9): 4274-4280.
- [22] JIANG S, LI Q, ZHAO Y, et al. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 110: 87-94.
- [23] CAO M, WANG C, XIA R, et al. Preparation and performance of the modified high-strength/high-modulus polyvinyl alcohol fiber/polyurethane grouting materials[J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 168: 482-489.
- [24] 赵玉飞, 袁剑民, 费又庆. 碳纤维网络增强环氧树脂基复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6): 1611-1617.
- ZHAO Y F, YUAN J M, FEI Y Q. Preparation and characterization of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(6): 1611-1617 (in Chinese).