

# TDI型PU/HGM复合材料的制备与性能研究

巩汉炜, 张育林, 乔文强\*, 王植源

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 以1,4-丁二醇(BDO)、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)(MCOA)和4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)3种不同扩链剂与TDI-PTMEG型预聚体、空心玻璃微珠(HGM)制备9种复合材料,探究HGM对聚氨酯弹性体性能的影响。结果表明:添加HGM能够明显降低复合材料的密度,提高硬度,但也在一定程度上降低了拉伸强度和断裂伸长率。而采用硅烷偶联剂(KH550)改性后的HGM可以在维持低密度的同时保证复合材料有更好的力学性能。添加改性HGM可以使MCOA体系密度降低21.0%,将50%热失重温度提高10℃左右,使拉伸强度达到27.61 MPa。

**关键词:** 聚氨酯弹性体;空心玻璃微珠;甲苯二异氰酸酯

中图分类号: TQ334; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0057-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.011

## Preparation and Properties Study of TDI Type PU/HGM Composites

GONG Hanwei, ZHANG Yulin, QIAO Wenqiang\*, WANG Zhiyuan

(Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Nine composites were prepared using three different chain extenders, namely 1,4-butanediol (BDO), 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MCOA), and 4,4'-methylenebis(3-chloro-2,6-diethylaniline) (MCDEA), along with TDI-PTMEG prepolymer and hollow glass microspheres (HGM). The effects of HGM on the properties of polyurethane elastomers were investigated. The results showed that the addition of HGM significantly reduced the density of the composites and increased their hardness, but also decreased the tensile strength and elongation at break to some extent. However, HGM modified with a silane coupling agent (KH550) could ensure better mechanical properties of composites while maintaining a low density. The addition of modified HGM could reduce density of MCOA system by 21.0%, increase temperature of 50% weight loss by about 10 °C, and achieve a tensile strength of 27.61 MPa.

**Keywords:** Polyurethane elastomer; Hollow glass microspheres; Toluene diisocyanate

近年来,聚氨酯弹性体(PUE)与空心玻璃微珠(HGM)的共混研究在材料科学领域备受关注,其核心价值体现在轻量化、功能化及可持续性等方面。HGM具有独特的球形中空结构<sup>[1]</sup>,具有低密度、优异的理化性能以及在基体中良好的分散性等特点<sup>[2-5]</sup>。HGM的低密度(0.1~0.8 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[6]</sup>可显著降低复合材料的密度,为汽车、航空航天<sup>[7]</sup>等领域提供轻量化解决方案,同时减少能源消耗<sup>[8]</sup>。此外,适量添加HGM可以调控聚氨酯(PU)的力学性能,如提升弹性模量和抗冲击性,但需要优化微珠含量与界面结合,以避免应力集中<sup>[9]</sup>。HGM内部的封闭气孔赋予材料优异的隔热<sup>[10-12]</sup>与隔声性能<sup>[13-14]</sup>,使其适用于建筑保温和电子封装。通过表面改性,HGM还可进一步开发智能响应材料<sup>[15]</sup>。

总之,PU/HGM复合材料通过多尺度结构设计,在轻量化、功能集成和可持续发展方面展现出广阔的应用前景。

刘晓文等<sup>[16]</sup>以聚醚多元醇、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和HGM为原料,采用一步法制备MDI型PUE,并系统研究HGM种类及用量对材料力学性能、电阻率和动态热机械性能的影响。IM等<sup>[17]</sup>采用硅烷偶联剂(KH550)对HGM进行表面改性,制备HGM-NH<sub>2</sub>,并进一步与MDI和聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)反应,制备热塑性聚氨酯(TPU)接枝的HGM(TPU-g-HGM),显著提升了HGM与TPU基体的界面黏附性。ZHANG等<sup>[13]</sup>将HGM填充至高阻尼PU基体(HMDI)体系中,系统研究HGM含量对复合材料隔音性能、力学性能和阻尼特性的影响。目前,

收稿日期 Submitted date 2025-02-28; 修回日期 Revised date 2025-03-27; 录用日期 Accepted date 2025-04-22

\*联系人, wqiao@dut.edu.cn

引用本文: 巩汉炜,张育林,乔文强,等.TDI型PU/HGM复合材料的制备与性能研究[J].塑料科技,2026,54(1):57-61.

Citation: GONG H W, ZHANG Y L, QIAO W Q, et al. Preparation and properties study of TDI type PU/HGM composites[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 57-61.

PU/HGM复合材料的研究在隔热、隔音方面已取得一定进展,但仍存在一些问题。现有研究主要集中在MDI体系搭配醇类扩链剂,如1,4-丁二醇(BDO),体系较为单一,导致材料的可调控空间受限。因此,合理选用异氰酸酯和扩链剂可有效调节PU/HGM复合材料的性能参数,为解决上述问题提供有效途径。甲苯二异氰酸酯(TDI)作为一种工业化生产成熟且成本较低的异氰酸酯单体,所制备的PU具有优异的弹性和良好的加工性能。与MDI相比,TDI的反应活性较低,聚合反应更易于调控。然而,以二元醇为扩链剂制备的TDI型PU硬段中氢键形成的物理交联密度较小<sup>[18]</sup>,导致其机械性能相对较差,硬度较低,通常用于鞋底、轮胎<sup>[19]</sup>等领域。而以刚性二胺为扩链剂制备的TDI型PUE则具有良好的机械性能、耐热性和耐溶剂性,能够拓宽TDI型PUE的应用范围。

基于上述分析,本文选用聚氨酯预聚体预聚体(TDI-PTMEG),以BDO、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)(MCOA)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)为扩链剂,HGM为填充剂,制备相应的PU/HGM复合材料,研究不同扩链剂、添加改性与未改性的HGM对材料性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

TDI-PTMEG,—NCO质量分数6.0%,质量分数大于98%,辽宁天彩材料股份有限公司;BDO、MCOA,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;MCDEA,分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司;HGM,VS5500,密度0.38 g/cm<sup>3</sup>,美国3M公司;氢氧化钠颗粒(NaOH),分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;KH550,质量分数大于99%,安徽泽升科技股份有限公司;乙醇,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

实验室多用分散砂磨机,SDF400,常州市腾蛟机械有限公司;平板硫化机,GT-7014-H30,高铁科技股份有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),IRAffinity-1S WL,日本岛津公司;热重分析仪(TG),TA-Q500,美国TA公司;动态力学分析仪(DMA),TA-Q800,美国TA公司;电子万能材料试验机,Instron 5567A,美国Instron公司;邵氏硬度计,GS-MBI,高铁检测仪器东莞有限公司;钨灯丝扫描电镜(SEM),QUANTA 450,美国FEI公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 HGM的改性

首先,对HGM进行浮选,将HGM置于2 000 mL烧杯中,加入去离子水,搅拌2 h后静置2 h,待分层后取上层固体进行真空抽滤,浮选后的HGM置于110 °C烘箱中除水12 h,将其命名为U-HGM。然后,对HGM进行表面羟基化改性<sup>[20]</sup>,配制0.3 mol/L的NaOH溶液,将U-HGM与NaOH溶液在90 °C条件下混合搅拌3 h,之后真空抽滤,用去离子水将滤液洗到pH值为7后,将其置于110 °C烘箱中除水

12 h,将其命名为O-HGM。最后,对HGM进行表面氨基化改性,配制乙醇、水体积比为3:1的乙醇水溶液,加入质量分数为1%的KH550并搅拌均匀,将O-HGM与乙醇水溶液在80 °C条件下混合搅拌3 h,真空抽滤,用乙醇洗涤3次后,将其置于110 °C烘箱中除水12 h,将其命名为N-HGM。

#### 1.3.2 PU/HGM复合材料的制备

将模具置于110 °C的平板硫化机上进行预热,同时将TDI-PTMEG、HGM和扩链剂预热至80 °C,准确称量TDI-PTMEG和HGM于四氟烧杯中,采用高速分散机搅拌均匀,之后按异氰酸酯指数(R值)为1.03称量扩链剂于四氟烧杯中,用高速分散机以2 200 r/min的速率搅拌,待黏度上升后倒入模具中,转移至平板硫化机上进行固化,以30 t的压力于110 °C的条件下进行热压成型,热压45 min,待模具冷却至室温后取出样品,放入80 °C的烘箱中熟化24 h。重复上述操作,制备得到9种样品,裁样后得到哑铃状样条进行测试。表1为PU/HGM复合材料的配方。

表1 PU/HGM复合材料的配方  
Tab.1 Formula of PU/HGM composites

样品	扩链剂种类	HGM种类	w <sub>HGM</sub> /%
T-B-0	BDO		0
T-B-10	BDO	U-HGM	10
T-B-K10	BDO	N-HGM	10
T-MOCA-0	MOCA		0
T-MOCA-10	MOCA	U-HGM	10
T-MOCA-K10	MOCA	N-HGM	10
T-MCDEA-0	MCDEA		0
T-MCDEA-10	MCDEA	U-HGM	10
T-MCDEA-K10	MCDEA	N-HGM	10

### 1.4 性能测试与表征

FTIR测试:分辨率16 cm<sup>-1</sup>,扫描次数5次,波数范围4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

TGA测试:N<sub>2</sub>气氛,流速40 mL/min,测试温度范围常温~800 °C,升温速率10 °C/min。

DMA测试:测试温度-80~120 °C,频率1 Hz,振幅20 μm,升温速率为5 °C/min。

力学性能测试:按GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率500 mm/min,样品为厚度2 mm的哑铃形试样。

硬度测试:按GB/T 531.1—2008进行测试。

SEM测试:将复合材料样品用液氮脆断,断面喷金后利用SEM表征复合材料的微观形貌,测试电压20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HGM的FTIR分析

图1为改性前后HGM的FTIR谱图。从图1可以看出,1 060 cm<sup>-1</sup>处存在宽而强的Si—O的反对称伸缩振动峰;791 cm<sup>-1</sup>处存在Si—O的对称伸缩振动峰;460 cm<sup>-1</sup>处存在Si—O—Si的伸缩振动峰。O-HGM在3 400 cm<sup>-1</sup>和

1 630  $\text{cm}^{-1}$ 处分别出现的是—O—H的伸缩振动和弯曲振动峰,可以证明HGM已经成功接枝上—OH。N-HGM在2 922  $\text{cm}^{-1}$ 和2 873  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>的对称和反对称的峰,可以证明KH550接枝在HGM上<sup>[21]</sup>。

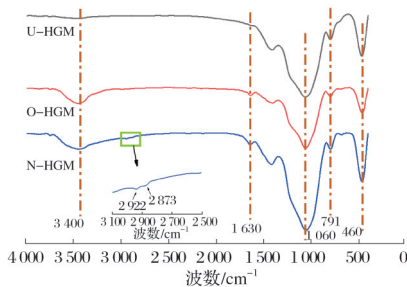


图1 改性前后HGM的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of HGM before and after modification

## 2.2 PU/HGM复合材料的FTIR分析

图2为TDI-PTMEG和PU/HGM复合材料的FTIR谱图。从图2可以看出,2 270  $\text{cm}^{-1}$ 处—NCO基团的特征吸收峰均完全消失,且3 302  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到—NH的伸缩振动吸收峰,表明预聚体中—NCO基团已完全参与反应。1 720  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O键的特征吸收峰,1 532  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—N键的弯曲振动吸收特征峰,表明复合材料中存在氨基甲酸酯结构。2 937  $\text{cm}^{-1}$ 和2 855  $\text{cm}^{-1}$ 处观察到—CH<sub>2</sub>—和—CH<sub>3</sub>的伸缩振动吸收峰,1 222  $\text{cm}^{-1}$ 和1 095  $\text{cm}^{-1}$ 处存在醚键结构的非对称与对称伸缩振动吸收特征峰。基于FTIR谱图分析,可以确认已成功合成相应的复合材料<sup>[22]</sup>。

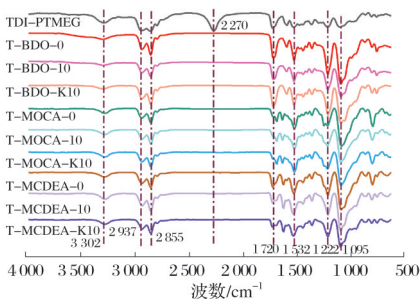


图2 TDI-PTMEG和PU/HGM复合材料的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of TDI-PTMEG and PU/HGM composites

## 2.3 PU/HGM复合材料的密度分析

假设HGM均匀分布在树脂基体内,且不考虑HGM空腔气体密度的影响,并假设基体树脂中没有孔洞缺陷,参考文献[23]计算不同复合材料的理论密度。图3为HGM对PU/HGM复合材料密度的影响。从图3可以看出,HGM的添加会使复合材料的密度下降。图中每个体系的第三列(添加U-HGM)和第四列(添加N-HGM)为测量的实际密度,从左到右,与各自的空白组相比分别降低了8.5%、17.5%、16.2%、21.0%、15.3%和16.7%。但添加改性玻璃微珠(N-HGM)复合材料的密度与理论密度最为接近,这是因为改性后的HGM与PU基体有更好的相容性,更容易在基体中分散,破损率低。

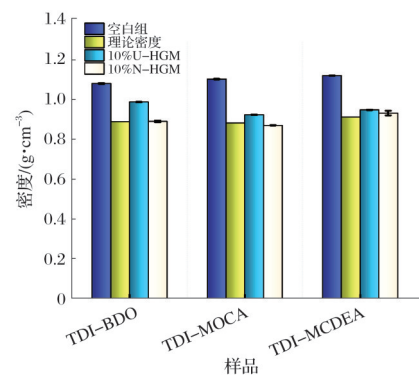


图3 HGM对PU/HGM复合材料密度的影响

Fig.3 Effect of HGM on density of PU/HGM composites

## 2.4 PU/HGM复合材料的SEM分析

图4为PU/HGM复合材料的SEM照片。从图4b、图4e和图4h可以看出,U-HGM破损较多,与PU基体相容性不好;从图4c、图4f和图4i可以看出,N-HGM破损较少,与图3中密度测试的结果对应,HGM破损,中空结构被破坏,而破损的HGM密度上升,导致复合材料密度上升。

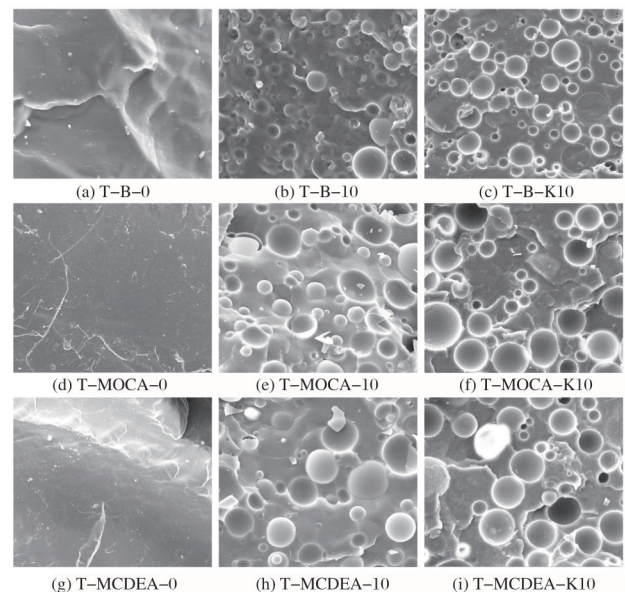


图4 PU/HGM复合材料的SEM照片

Fig.4 SEM images of PU/HGM composites

## 2.5 PU/HGM复合材料的热性能分析

图5为PU/HGM复合材料的损耗因子( $\tan \delta$ )-温度曲线和储能模量-温度曲线,图6为PU/HGM复合材料的TG曲线。表2为PU/HGM复合材料的热性能数据,其中包括材料的玻璃化转变温度( $t_g$ )、特定温度下的储能模量以及5%热失重温度( $t_{5\%}$ )和50%热失重温度( $t_{50\%}$ )。从图5a、图5c和图5e可以看出,不同体系 $\tan \delta$ 大小为: BDO > MOCA > MCDEA。在PU体系中, $\tan \delta$ 由分子结构、交联密度、微相分离程度等多种因素共同影响。采用胺类扩链剂形成的脲键(—NH—COO—NH)比采用醇类扩链形成的氨基酯键(—NH—COO)具有更强的分子间作用力,硬段氢键密度更大,微相分离程度更高,导致 $\tan \delta$ 较低。且添加HGM后,复合材料的 $\tan \delta$ 峰值下降,降低了聚合物大分子的连

续性,使链段运动时受到的摩擦力减小<sup>[6]</sup>。从图5b、图5d、图5f与表2可以看出,MOCA体系和MCDEA体系的储能模量高于相同温度下BDO体系的储能模量。这是因为MOCA和MCDEA结构中含有大空间位阻的苯环结构,能够显著提升复合材料在低温下的刚性。添加HGM后,复

合材料的储能模量提高,说明添加HGM能够提高复合材料在低温状态下的刚度。从图6和表2可以看出,制备的复合材料 $t_{5\%}$ 均在280℃左右, $t_{50\%}$ 均在400℃左右,对于醇类扩链剂来说,添加HGM后,略微提高了复合材料的 $t_{50\%}$ ,对于胺类扩链剂来说,可以将 $t_{50\%}$ 提高10℃左右。

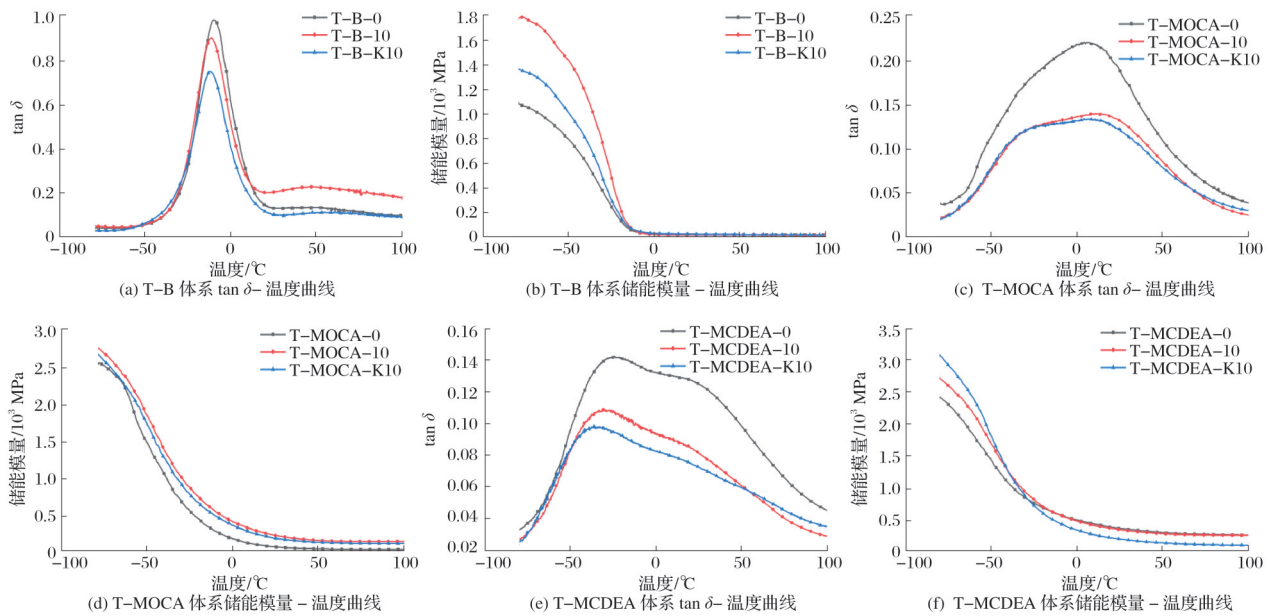


图5 PU/HGM复合材料的tan δ-温度曲线和储能模量-温度曲线

Fig.5 tan δ-temperature curves and storage modulus-temperature curves of PU/HGM composites

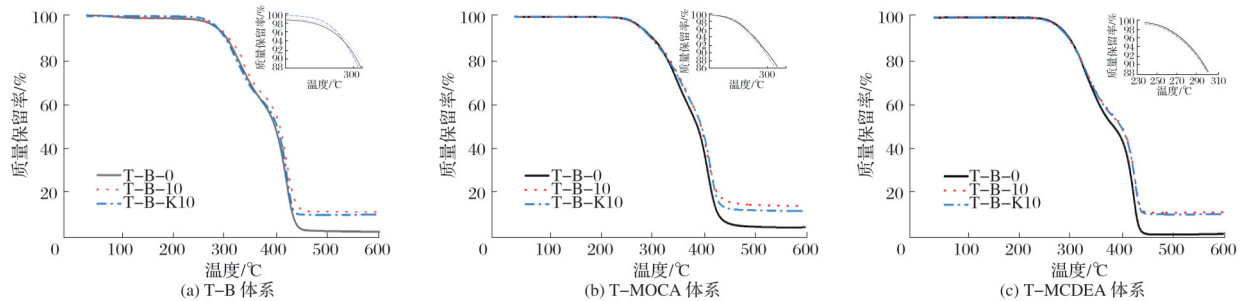


图6 PU/HGM复合材料的TG曲线

Fig.6 TG curves of PU/HGM composites

表2 PU/HGM复合材料的热性能数据

Tab.2 Thermal properties data of PU/HGM composites

样品	$t_g/^\circ\text{C}$	储能模量(-80℃)/MPa	$t_{5\%}/^\circ\text{C}$	$t_{50\%}/^\circ\text{C}$
T-B-0	-9.99	1 080	282	397
T-B-10	-11.28	1 767	286	401
T-B-K10	-12.20	1 363	284	400
T-MOCA-0	4.34	2 556	278	386
T-MOCA-10	11.69	2 777	275	393
T-MOCA-K10	6.95	2 681	278	394
T-MCDEA-0	-23.82	2 455	279	383
T-MCDEA-10	-30.17	2 743	279	398
T-MCDEA-K10	-35.50	3 110	278	397

## 2.6 PU/HGM复合材料的力学性能分析

表3为PU/HGM复合材料的力学性能。从表3可以看出,采用胺类扩链剂MOCA和MCDEA制备的复合材料,

拉伸强度和邵A硬度明显优于醇类扩链剂BDO扩链制备的复合材料。这是由于MOCA和MCDEA的结构中含有苯环,且扩链后形成的是脲键,而BDO是脂肪族化合物,其扩链后形成的是氨酯键,因此采用胺类扩链剂所制备的材料分子链刚性更大、分子间作用力更强,所以制备材料的拉伸强度和邵A硬度都更高。对于相同的PU体系,添加HGM后,复合材料的邵A硬度稍有提高,拉伸强度和断裂伸长率下降。拉伸强度和断裂伸长率的下降是因为HGM的加入降低了PU分子链间的相互作用所致<sup>[16]</sup>,这一点通过对比U-HGM和N-HGM添加后对复合材料拉伸强度和定伸应力的影响也能看出。通过KH550对HGM进行表面改性可以提高HGM与PU的界面相互作用,因此添加N-HGM的样品比添加U-HGM的样品有更高的拉伸强度和100%的定伸应力。

表3 PU/HGM复合材料的力学性能  
Tab.3 Mechanical properties of PU/HGM composites

样品	拉伸强度/MPa	定伸应力/MPa			断裂伸长率/%	邵A硬度
		100%	200%	300%		
T-B-0	13.05±1.20	1.15	1.47	1.70	1 556	65
T-B-10	4.27±0.30	2.06	2.54	2.93	581	69
T-B-K10	6.70±0.52	2.71	3.61	4.49	641	70
T-MOCA-0	43.76±3.25	15.94	19.95	24.94	584	91
T-MOCA-10	16.24±0.25	14.25	16.04	—	210	92
T-MOCA-K10	27.61±1.22	17.78	23.29	—	266	93
T-MCDEA-0	50.34±3.56	19.76	24.72	31.21	557	93
T-MCDEA-10	17.73±0.60	16.43	—	—	168	94
T-MCDEA-K10	34.66±0.78	34.38	—	—	173	94

注：“—”表示无相关参数。

### 3 结论

文章对比分析扩链剂类型与HGM表面改性前后对TDI型PU性能的影响。研究发现,采用胺类扩链剂比采用醇类扩链剂BDO制备得到的PU有更高的硬度和拉伸强度,胺类扩链剂会大幅度降低PU的 $\tan \delta$ 。经过KH550表面改性的HGM对TDI型PU的改性效果更好,表面改性可以增强HGM与PU的相容性,提高界面的相互作用,并降低HGM的破损率。因此,采用表面改性的HGM所制备的复合材料,实际密度更接近理论密度,拉伸强度和断裂伸长率也高于未改性HGM所制备的材料。

### 参考文献

- [1] TEJASVI K, VIGNESH D, JAYASHREE V J, et al. Investigation of mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/hollow glass microspheres-carbon fibre-reinforced epoxy composites in trans-verse fibre directions[J]. Bulletin of Materials Science, 2024, 47(4): 281.
- [2] YANG J P, CHEN L, GU X B, et al. Hollow glass microspheres/silicone rubber composite materials toward materials for high performance deep *in situ* temperature-preserved coring[J]. Petroleum Science, 2022, 19(1): 309-320.
- [3] SONG L, ZONG L S, WANG J Y, et al. Preparation and performance of HGM/PPENK-based high temperature-resistant thermal insulating coatings[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39(6): 770-778.
- [4] 闫理智, 肖瑶, 唐绍书, 等. 空心玻璃微珠/天然橡胶低导热复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2024, 71(4): 243-249.
- [5] 王祺. 磷酸铬铝和正硅酸乙酯结合空心玻璃微珠保温材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [6] 曹翔宇, 李伟伟, 刘冉之, 等. 聚氨酯/空心玻璃微珠复合材料的中试工艺及性能[J]. 建材技术与应用, 2022(5): 1-5.
- [7] SCHUMACHER G, MURRAY C M, PARK J, et al. Energy absorption behavior of elastomeric matrix composites reinforced with hollow glass microspheres[J]. Aerospace, 2024, 11(12): 1012.
- [8] KABAY N, KIZILKANAT A B, AKTURK B, et al. Lightweight cement-based composites incorporating hollow glass microspheres: fresh and hardened state properties[J]. Teknik Dergi, 2022, 33(1): 11543-11567.
- [9] CHENG X, HE G Y, SUN Z W, et al. Enhanced surface insulation for SiO<sub>2</sub>/epoxy resin composites through co-modification of nanofiller with silane coupling agent and plasma[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023, 56(36): 365201.

- [10] NIU Y, WANG S, ZHU Z Q, et al. Hollow glass microspheres modified polyurethane sponge with enhanced flame retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, DOI: 10.1002/app.52723.
- [11] 曹翔宇, 翟锐, 穆春怀, 等. HGM@GO聚氨酯复合材料的制备和导热性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(11): 105-109.
- [12] JIAO C M, WANG H Z, CHEN X L. An efficient flame-retardant and smoke-suppressant agent by coated hollow glass microspheres with ammonium molybdophosphate for thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 137(5): 1579-1589.
- [13] ZHANG Z J, JIANG H, LI R, et al. High-damping polyurethane/hollow glass microspheres sound insulation materials: Preparation and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, DOI: 10.1002/app.49970.
- [14] LIN J H, HSU P Y, HUANG C H, et al. Functional hollow ceramic microsphere/flexible polyurethane foam composites with a cell structure: Mechanical property and sound absorptivity[J]. Polymers, 2022, 14(5): 913.
- [15] QU M N, DONG Y R, LIU Q H, et al. Piezoresistive sensor based on porous sponge with superhydrophobic and flame retardant properties for motion monitoring and fire alarm[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(1): 2105-2116.
- [16] 刘晓文, 孙秀利, 秦贤玉, 等. 空心玻璃微珠对MDI体系聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 塑料科技, 2018, 46(8): 48-51.
- [17] IM H, ROH S C, KIM C K. Fabrication of novel polyurethane elastomer composites containing hollow glass microspheres and their underwater applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12): 7305-7312.
- [18] HU S K, HE S Y, WANG Y M, et al. Self-repairable, recyclable and heat-resistant polyurethane for high-performance automobile tires[J]. Nano Energy, 2022, 95: 107012.
- [19] 周鑫. 气相二氧化硅/聚氨酯/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [20] DU Y, ZHANG J F, WANG N, et al. Formation mechanism of polypyrrole-coated hollow glass microspheres (PPy@HGMs) composite powder[J]. Materials, 2024, 17(22): 5595.
- [21] LU J D, ZHANG S L, ZHANG L Z, et al. Preparation and properties of hollow glass microspheres/dicyclopentadiene phenol epoxy resin composite materials[J]. Materials, 2023, 16(10): 3768.
- [22] 李玲玲. 基于间苯二亚甲基二异氰酸酯聚氨酯弹性体的合成与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [23] 邢贺, 李涛, 吴平伟, 等. 固体浮力材料的等静压成型工艺及性能[J]. 现代塑料加工应用, 2023, 35(4): 1-4.