

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.023

新型偶联剂合成及其在聚丙烯/硅灰石复合材料中应用

段景宽¹, 王瑛², 吕夏菁¹, 余志强¹, 吴新峰²

(1. 宁波工程学院材料与化工学院, 浙江宁波 315211; 2. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘要: 采用紫外光聚合工艺, 制备了一种新型支化结构的硅烷偶联剂——丙烯酸酯九乙氧基硅烷偶联剂, 考察了支化单体三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸甲酯含量、光引发剂 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮含量以及辐照时间对新型偶联剂特性黏度的影响, 结果表明, 影响新型偶联剂特性黏度因素从大到小的顺序依次为支化单体用量、光引发剂用量和辐照时间。产品的红外光谱显示, 新型偶联剂分子中存在着羰基, 不饱和双键含量减少, 说明得到了目标产物。制备的新型偶联剂对硅灰石具有偶联作用, 提高了硅灰石与聚丙烯的相容性和在聚丙烯中的分散性, 进而提高了聚丙烯/硅灰石复合材料的力学性能和加工性能。新型偶联剂用量为 1.5 份时, 复合材料的拉伸强度由 30.2 MPa 提高到 45.2 MPa, 断裂伸长率由 237% 提高到 389%, 悬臂梁缺口冲击强度由 5.67 kJ/m² 提高到 7.72 kJ/m², 加工扭矩由 5.8 N·m 降低到 3.4 N·m。

关键词: 紫外光聚合; 偶联剂; 聚丙烯; 硅灰石; 复合材料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0127-06

Synthesis of New Coupling Agent and Its Application in Polypropylene/Wollastonite Composites

Duan Jingkuan¹, Wang Ying², Lyu Xiajing¹, Yu Zhiqiang¹, Wu Xinfeng²

(1. School of Material and Chemistry and Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

2. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A new branched silane coupling agent acrylate 9-ethoxysilane coupling agent was prepared by UV polymerization. The effects of branched monomer trimethylolpropane trimethylmethacrylate content, photoinitiator 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone content and reaction time on intrinsic viscosity of coupling agent were studied. The results show that the order of factors affecting the intrinsic viscosity of coupling agent from large to small is branched monomer content, photoinitiator content and reaction time. The target product was testified by the existence of carbonyl groups and decrease of unsaturated double bond content in infrared spectrum of product. The product has the coupling function to wollastonite, which contributes to the improvement of the compatibility and dispersion of wollastonite in polypropylene (PP), the mechanical and processing properties of composite are improved. When the amount of coupling agent is 1.5 phr, the tensile strength of PP/wollastonite composite is increased from 30.2 MPa to 45.2 MPa, elongation at break is increased from 237% to 389%, Izod notched impact strength is increased from 5.67 kJ/m² to 7.72 kJ/m², and torque is reduced from 5.8 N·m to 3.4 N·m.

Keywords: UV polymerization; coupling agent; polypropylene; wollastonite; composite

聚合物基复合材料是以聚合物为基材、无机矿物为填充材料、通过熔融混炼加工成型而得到的改性材料^[1-3]。这种材料复合化的目的是降低材料成本或者提高和改善聚合物材料的某些性能。然而,

无机填料和聚合物材料在化学结构和物理形态上极不相同, 缺乏亲和性, 加上大量无机填料的加入导致聚合物复合体系黏度显著增加, 填料和基体之间混合不均, 从而造成聚合物基复合材料内部呈非均相

通讯作者: 吴新峰, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料及其助剂研究 E-mail: xfwu@shmtu.edu.cn

收稿日期: 2020-06-22

引用格式: 段景宽, 王瑛, 吕夏菁, 等. 新型偶联剂合成及其在聚丙烯/硅灰石复合材料中应用[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 127-132.

Duan Jingkuan, Wang Ying, Lyu Xiajing, et al. Synthesis of a new coupling agent and its application in polypropylene/wollastonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 127-132.

的“海岛”结构,存在明显的相界面。弱化相界面,增加界面相容性,提高填料分散性是提高和改善聚合物基复合材料宏观性能的必要条件^[4-5]。对无机填料表面进行物理或者化学改性,改变其原有的亲水性,是提高其与聚合物的相容性及分散性的重要手段。偶联剂是一种可以提高复合材料中各相物质之间粘结性的化合物,其分子由亲无机基团和亲有机基团组成,可以改善填料和聚合物之间的界面性质,提高界面相容性,是一类重要的无机填料改性助剂^[6-7]。主要的偶联剂包括硅烷、钛酸酯、铝酸酯及稀土等^[8-10]。尽管这些偶联剂广泛应用于聚合物基复合材料的制备中,但它们还存在着分子量低、挥发性大、活性基团少等问题,致使使用效率和活化效率低,成本高,对使用环境有一定的负面影响。因此,开发新型高效偶联剂是高分子改性,尤其是聚合物基复合材料制备领域重要的研究方向之一。

笔者采用紫外光聚合工艺,在考察聚合工艺的基础上,合成了一种新型支化结构偶联剂——丙烯酸酯九乙氧基硅烷偶联剂。该新型偶联剂具有支化结构及丰富的活性端基。与传统偶联剂相比,其分子量大幅度提高,分子活性点增多。在聚丙烯(PP)/硅灰石复合材料中的应用结果表明,合成的新型偶联剂对硅灰石有优异的偶联效果,有利于硅灰石在基体中的分散,明显提高和改善了PP/硅灰石复合材料的力学性能和加工性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:T30S,中国石化齐鲁石化公司烯烃厂;

乙烯基三乙氧基硅烷(VTES):CG-V151,曲阜晨光化工有限公司;

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸甲酯(TMTPMA):工业级,南京手牵手化工科技有限责任公司;

2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(BDK):工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硅灰石:1250目(约10 μm),江西奥特科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

磁力搅拌器:MS7-H550-Pro型,上海贝伦设备有限公司;

高速混合机:SHR-10A型,张家港市锦丰神马塑料机械厂;

哈克转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700型,美国热电公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4204型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

摆锤冲击试验机:PTM7251-C型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM 7401F型,日本电子株式会社;

紫外光发射器:自制;

乌氏黏度计:毛细管内径0.41 mm,上海硕光电子科技有限公司;

注塑机:M8/800型,宁波华美达机械制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) 新型偶联剂的合成。

按比例称取TMPTMA, VTES以及光引发剂BDK加入到50 mL的烧杯中,利用磁力搅拌器充分搅拌均匀后,放置在紫外光灯管下静置照射一定时间,然后取出,即得丙烯酸酯九乙氧基硅烷偶联剂。

(2) PP/硅灰石复合材料的制备。

称取一定量的硅灰石放入高速混合机中,在300 r/min下,边搅拌边加热。当温度到达90~100℃后,加入计量好的新型偶联剂,继续搅拌5 min。再加入计量好的PP,再继续搅拌5 min,出料,备用。将混合好的原料利用哈克流变仪挤出机平台的挤出单元挤出、造粒。然后用注塑机注塑成测试试样。

PP/硅灰石复合材料的配方:PP 100份,硅灰石 30份,新型偶联剂分别为0,1,1.5,2份。挤出单元造粒工艺:温度为150~230℃,转速为60 r/min。注塑工艺:温度210~230℃。

1.4 性能测试

FTIR测试:将新型偶联剂液体涂敷在溴化钾压片上,采用透射法测试,扫描范围400~4000 cm⁻¹,扫描次数32次,分辨率2 cm⁻¹。

拉伸强度和断裂伸长率按照GB/T 1040-2018测试,拉伸速度5 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,缺口类型为A型。

FESEM测试:利用FESEM观察试样冲击断面的微观结构。

特性黏度测试:利用乌氏黏度计测试,测试温

度 25℃。

熔体型坯外观测试: 当挤出熔体型坯从挤出机口模挤出后, 用照相机即时拍照。

2 结果与讨论

2.1 新型偶联剂的合成与表征

在聚合物基复合材料的制备领域中, 偶联剂是一种不可缺少的重要助剂之一。处理无机填料的常用偶联剂, 如硅烷类和钛 (铝) 酸酯偶联剂, 一般是线型低分子化合物^[11]。偶联剂的无机相部分通过水解与填料表面的活性基团发生键合, 有机相部分与聚合物基体相容, 从而在无机填料和聚合物基体之间起到了“偶联”作用。在实际应用中发现, 传统偶联剂分子上可与无机填料表面活性基团键合的活性点少 (一般不高于 3 个), 再加上位阻效应, 偶联剂与无机填料的耦合几率非常低。另外, 传统偶联剂的有机相部分的链段比较短, 与聚合物基团的溶剂化作用弱, 相容性差。这些都影响了传统偶联剂的使用。

紫外光聚合反应是一种环境友好型制备聚合物材料的技术, 广泛应用于涂料、油墨、胶粘剂、光刻胶、微电子产品的封装等领域^[12-14]。笔者研究的目的是通过分子设计, 采用紫外光聚合技术探索制备一种支化结构硅烷类偶联剂, 并考察其在 PP / 硅灰石复合材料中应用情况。图 1 给出了新型支化结构硅烷类偶联剂在紫外光聚合中主要的反应过程。在紫外光辐照下, 光引发剂内部因化学键断裂产生自由基, 引发剂自由基会与反应的单体进行聚合反应, 并通过自由基传递的方式实现链增长, 最终达到聚合的目的。

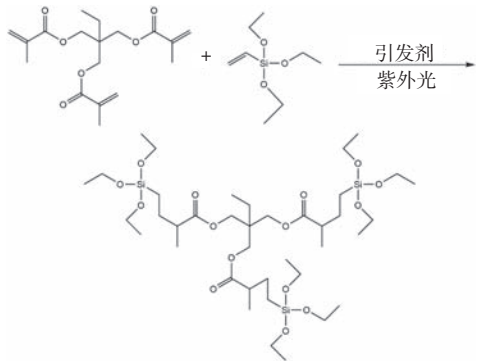


图 1 紫外光聚合中主要的反应过程

从图 1 可以看到, 本反应最终产物的分子为支化结构, 且在分子末端含有容易水解的硅乙氧基基团。与传统的硅烷偶联剂相比, 结构上有显著的变化: (1) 分子显示出超支化结构; (2) 具有活性的基

团明显增加 (传统硅烷活性基团 ≤ 3 个, 而合成的新型偶联剂为 9 个活性基团); (3) 分子明显增大。

值得商榷的是, 在紫外光聚合过程中很可能存在支化单体 TMPTMA 的自聚副反应。实验中通过控制其含量, 来减少副反应对结果的影响。

影响紫外光聚合反应的主要因素包括紫外光波长、光引发剂用量及其种类、聚合单体用量及其种类, 以及辐照时间等。在紫外光光源确定的情况下, 笔者主要考察了聚合单体用量、光引发剂用量和辐照时间对产物特性黏度的影响。表 1 给出了正交试验因素水平表 $L_{16}(4^3)$, 表 2 给出了紫外光聚合工艺正交试验结果。

表 1 紫外光聚合工艺正交试验因素水平表

水平	因素		
	TMPTMA 含量 / g	BDK 用量 / g	辐照时间 / min
1	0.5	0.1	0.5
2	1	0.2	1
3	1.5	0.3	3
4	2	0.5	5

表 2 紫外光聚合工艺正交试验结果

实验编号	TMPTMA 质量 / g	BDK 质量 / g	辐照时间 / min	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)
1	0.5	0.1	0.5	0.122
2	0.5	0.2	1	0.234
3	0.5	0.3	3	0.342
4	0.5	0.5	5	0.416
5	1	0.1	1	0.228
6	1	0.2	0.5	0.243
7	1	0.3	5	0.320
8	1	0.5	3	0.318
9	1.5	0.1	3	0.354
10	1.5	0.2	5	0.370
11	1.5	0.3	0.5	0.326
12	1.5	0.5	1	0.370
13	2	0.1	5	0.455
14	2	0.2	3	0.423
15	2	0.3	1	0.566
16	2	0.5	0.5	0.488
K_1	1.114	1.159	1.179	
K_2	1.109	1.413	1.255	
K_3	1.420	1.554	1.437	
K_4	1.932	1.592	1.561	
极差	0.823	0.433	0.382	

注: VTES 为 100 g, K_i 表示 i 水平所对应的的实验结果之和。

从表 2 可以看到, 通过紫外光辐照后, 反应体系的特性黏度得到提高, 而且不同的反应条件, 得到了不同特性黏度的反应产物。从不同因素的极差可以看出, 影响反应产物特性黏度的因素从大到小的顺序是 TMPTMA 用量、引发剂 BDK 用量和辐照时间。由于反应产物的特性黏度大小可以反映出其分子量的大小, 进而在某种角度上反映出聚合反应的程度,

所以影响紫外光聚合程度的因素从大到小的顺序是 TMPTMA 用量、引发剂 BDK 用量和辐照时间。对于偶联剂,分子量越大,在使用过程中的热损失相对越小,越有利于发挥其偶联效果。考虑到表 2 中各反应产物的特性黏度大小,实验编号 15 的产品的特性黏度最大,为 0.566 dL/g,其实验配方的反应程度相对比较高,因此选用实验编号 15 的产物作为应用考察的目标产物,即丙烯酸酯九乙氧基硅烷偶联剂。

图 2 给出了实验编号为 15 的产物和 VTES 的 FTIR 谱图。从图 2 可以出,与纯硅烷单体 VTES 相比,在波数为 1720 cm^{-1} 处出现了归属于 —C=O 基团的特征峰^[15]。同时,在波数为 1640 cm^{-1} 处归属于 —C=C 基团的特征峰明显变弱。这些变化说明在紫外光辐照下, TMPTMA 和 VTES 两个单体发生了如图 1 所示的化学反应。

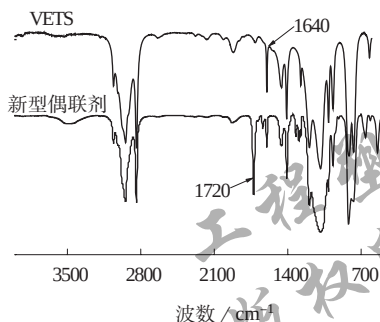


图 2 新型偶联剂和 VTES 的 FTIR 谱图

2.2 新型偶联剂用量对 PP/硅灰石复合材料性能的影响

(1) 力学性能。

不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料的力学性能如图 3~图 5 所示。

从图 3~图 5 可以看出,随着新型偶联剂用量的增加,PP/硅灰石复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和悬臂梁缺口冲击强度都逐渐增大。当新型偶联剂用量为 1.5 份时,复合材料的拉伸强度由 30.2 MPa 提高到 45.2 MPa,断裂伸长率由 237% 提高到 389%,悬臂梁缺口冲击强度由 5.67 kJ/m^2 提高到 7.72 kJ/m^2 。当新型偶联剂的用量为 2 份时,复合材料的力学性能增加幅度变小。复合材料力学性能变化情况与偶联剂自身特点和硅灰石在 PP 中的分散状况息息相关。从图 1 合成过程的新型偶联剂分子式可以看出,新型偶联剂是一种支化结构的化合物,一个分子端基含有多个乙氧基。多个端基增加了与无机填料活性基团的碰撞几率,大大提高

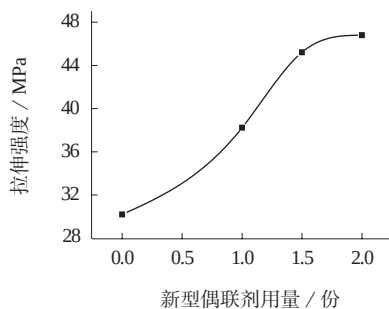


图 3 不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料的拉伸强度

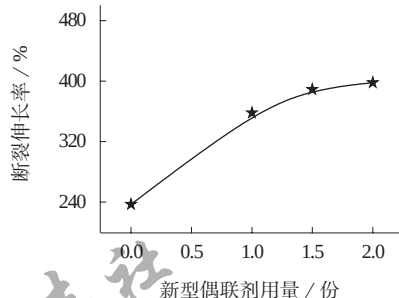


图 4 不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料的断裂伸长率

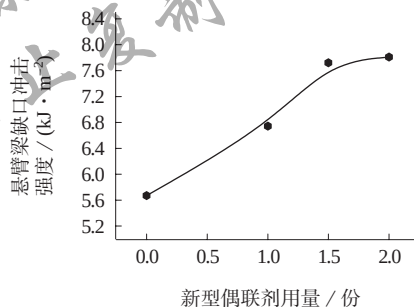


图 5 不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料悬臂梁缺口冲击强度

了与无机填料的偶合点,增加了偶联强度。同时支化结构提高了偶联剂的分子量,大大增加了与基体聚合物的相容性,提高了无机填料在 PP 基体中的分散性能。

(2) 加工性能。

聚合物及其复合材料的加工性能常用挤出机的扭矩大小来表征。不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料在加工过程中的扭矩如图 6 所示。

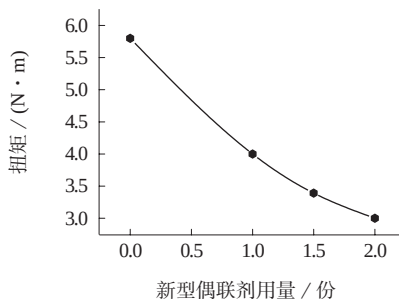
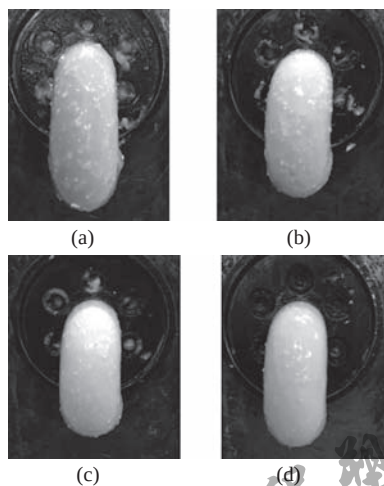


图 6 不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料的扭矩

从图 6 可以看出,随着新型偶联剂用量增加,复合材料的扭矩逐渐降低。当新型偶联剂用量为 1.5 份时,复合材料的扭矩由 $5.8 \text{ N} \cdot \text{m}$ 降低到 $3.4 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。表明添加新型偶联剂提高了 PP/硅灰石复合料的加工性能,对降低复合材料的加工能耗和挤出机磨损、提高生产效率和挤出机寿命具有明显的作用。

(3) 硅灰石在 PP 中的分散性。

不同偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料挤出熔体型坯的外观如图 7 所示。



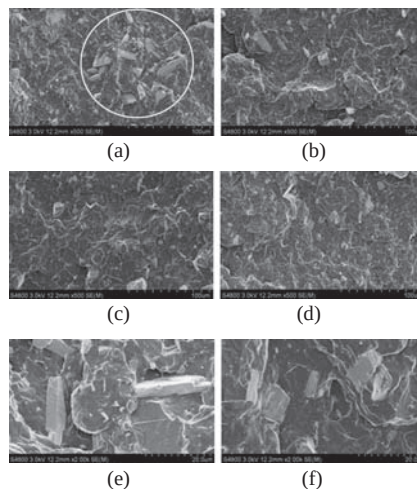
新型偶联剂用量: a—0 份; b—1 份; c—1.5 份; d—2 份

图 7 不同新型偶联剂用量的 PP/硅灰石复合材料挤出熔体型坯外观

图 7 中复合材料挤出熔体型坯表面的白色斑点是硅灰石团聚体。可以看出,未加新型偶联剂的复合材料挤出熔体型坯表面有尺寸大且多的白色斑点。很显然,挤出过程中无机填料硅灰石在 PP 基体中发生了明显团聚。这是因为硅灰石等无机填料表面能低,PP 熔体强度高,两者相容性差所导致。随着新型偶联剂加入量的增多,复合材料挤出熔体型坯表面的白色斑点量越来越少,且尺寸也明显降低。这说明新型偶联剂的加入有助于硅灰石在 PP 中的分散。

PP/硅灰石复合材料断面的 SEM 照片如图 8 所示。

从图 8 可以看出,无新型偶联剂处理的复合材料断面为脆性断裂,硅灰石有明显的团聚现象(尤其见圆圈里部分),而且分散不均匀。加入新型偶联剂的复合材料断面明显显示出韧性断裂,硅灰石团聚现象明显降低,且随着新型偶联剂用量增加,硅灰石分散越来越均匀。对比图 8e 和图 8f 可以看出,未添加新型偶联剂的硅灰石与 PP 基体之间的



新型偶联剂用量和放大倍数: a—0 份, $\times 500$ 倍;

b—1 份, $\times 500$ 倍; c—1.5 份, $\times 500$ 倍; d—2 份, $\times 500$ 倍;

e—a 图局部放大图, $\times 2000$ 倍; f—d 图局部放大图, $\times 2000$ 倍

图 8 PP/硅灰石复合材料断面 SEM 照片

界面非常清晰,两者之间明显分离,而添加新型偶联剂后,硅灰石与 PP 基体之间的界面明显模糊,硅灰石明显被包埋在 PP 基体中。这也是添加新型偶联剂处理后,PP/硅灰石复合材料力学性能提高的原因。

从上述分析可以得出结论,新型偶联剂有助于无机填料在聚合物的分散,是一种效果极佳的无机填料偶联剂和分散剂。

3 结论

采用紫外光聚合工艺得到了一种新型支化结构的硅烷偶联剂,影响偶联剂特性黏度的因素从大到小的顺序依次为支化单体 TMTDMA 用量、光引发剂 BDK 用量和辐照时间。新型支化结构偶联剂对硅灰石具有偶联作用,提高了硅灰石与 PP 的相容性和在 PP 中的分散性。新型偶联剂用量为 1.5 份时,复合材料的拉伸强度由 30.2 MPa 提高到 45.2 MPa ,断裂伸长率由 237% 提高到 389%,悬臂梁缺口冲击强度由 5.67 kJ/m^2 提高到 7.72 kJ/m^2 ,加工扭矩由 $5.8 \text{ N} \cdot \text{m}$ 降低到 $3.4 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。复合材料力学性能和加工性能之所以提高,是由于新型支化结构的偶联剂改善了硅灰石和 PP 的相容性,提高了硅灰石在 PP 中的分散性能。

参考文献

- [1] 定茜. 碳纤维自行车用硼酸镁晶须聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(3):103-105.
Ding Qian. Study on properties of magnesium borate whisker polymer composites for carbon fiber bicycles[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(3):103-105.

- [2] 许建军,杨开雄,李志坚,等. 导热绝缘环氧树脂/ZnO复合材料的制备及其性能研究[J]. 胶体与聚合物,2019,37(4):151-154.
Xu Jianjun, Yang Kaixiong, Li Zhijian, et al. Preparation and properties of thermal conductive insulating epoxy/ZnO composites[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2019, 37(4):151-154.
- [3] 吴丽丽,王云飞,谢灵慧,等. 玻璃纤维增强聚合物复合材料筋与工程水泥基复合材料黏结性能[J]. 复合材料学报,2020,37(3):696-706.
Wu Lili, Wang Yunfei, Xie Linghui, et al. Bonding behavior between glass fiber reinforced polymer composite bars and engineered cementitious composite[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2020, 37(3):696-706.
- [4] 彭庆宇. 复合材料增强体的跨尺度设计及其界面增强机制研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
Peng Qingyu. Hierarchical design of composites reinforcement and study on its interfacial enhancement mechanism[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2014.
- [5] 王冬至. 玻璃纤维浸润剂分子设计及其对复合材料界面性能的影响[D]. 济南:山东大学,2014.
Wang Dongzhi. The molecular design of sizing agents and its effect on glass fiber and composite interfacial property[D]. Jinan:Shandong University, 2014.
- [6] 武卫莉,陈丰雨. 硅烷偶联剂对高密度聚乙烯/硅藻土的改性研究[J]. 中国塑料,2020,34(2):30-35.
Wu Weili, Chen Fengyu. Study on modification of diatomite with silane coupling agent and its application for high-density polyethylene composites[J]. China Plastics, 2020, 34(2):30-35.
- [7] Karnati S R, Oldham D, Fini E H, et al. Application of surface-modified silica nanoparticles with dual silane coupling agents in bitumen for performance enhancement[J]. Construction and Building Materials, 2020, 244:doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118324.
- [8] Ogasawara T, Nara A, Okabayashi H, et al. Time-resolved near-infrared and two-dimensional near-infrared correlation spectroscopic studies on polymerization of the silane coupling agent perfluorooctyltrimethoxysilane[J]. Colloid and Polymer Science, 2000, 278:946-953.
- [9] Wu Weili, Zuo Hongtao. Used tire rubber powder/plant cellulose composites treated with coupling agent[J]. Cellulose, 2016, 23:1 939-1 947.
- [10] Hafezi S M, Enayati A, Hosseini K D, et al. Use of amino silane coupling agent to improve physical and mechanical properties of UF-bonded wheat straw (*Triticum aestivum* L.) poplar wood particleboard[J]. Journal of Forestry Research, 2016, 27:427-431.
- [11] 钱逢麟,竺玉书. 涂料助剂——品种和性能手册[M]. 北京:化学工业出版社,1991:292.
Qian Fenglin, Zhu Yushu. Paint additives—variety and performance manual[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1991:292.
- [12] Kennedy J E, Higginbotham C L. Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene-g-N-isopropylacrylamide via UV polymerisation for potential use in biomedical applications[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45:599-606.
- [13] Dong Li, Liu Xiangdong, Xiong Zhengrong, et al. Preparation and characterization of UV-absorbing PVDF membranes via pre-irradiation induced graft polymerization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37:493-499.
- [14] Bryant S J, Nuttelman C R, Anseth K S. Cytocompatibility of UV and visible light photoinitiating systems on cultured NIH/3T3 fibroblasts in vitro[J]. Journal of Biomaterial Science Polymer, 2000, 11:439-457.
- [15] 张辉,董艳勇,强西怀. 聚乙烯蜡的氧化及阳离子乳化工艺[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(3):136-139.
Zhang Hui, Dong Yanyong, Qiang Xihuai. Oxidation and cationic emulsifying process of polyethylene wax[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(3):136-139.
- =====
- (上接第126页)
- performance and mechanism of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1 390-1 399.
- [14] Dave R S, Loos A C. Processing of composites [M]. Munich:Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2000:270-278.
- [15] 赵鹏. 纤维增强树脂基复合材料湿热老化性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2009:21-23.
Zhao Peng. Research on the hygrothermal aging performance of frp composites[D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009:21-23.
- [16] 管清宇,李卫平. 湿热环境对CYCOM 7701/7781玻纤环氧复合材料典型力学性能的影响[J]. 复合材料学报,2018, 35(12):3 288-3 297.
Guan Qingyu, Li Weiping. Effect of hydro-thermal condition on typical mechanical property of CYCOM 7701/7781 fiberglass epoxy composite[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(12):3 288-3 297.