

改性玄武岩纤维/聚氨酯阻尼材料的制备及性能

景芳达¹, 韩松¹, 葛晶², 秦野^{1*}, 王娜^{1,2}, 管勇³

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳先进涂层材料产业技术研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 使用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对玄武岩纤维 (BF) 进行表面处理制备了改性玄武岩纤维 (MBF), 以环氧端羟基聚丁二烯 (EHTPB)、二苯甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇为原料合成了主链含有环氧基团的 EHTPB 基聚氨酯 (EPU), 通过环氧开环反应连接 MBF 与 EPU 制备了阻尼材料 MBF@EPU。采用 SEM、FTIR 和 XPS 对 BF 和 MBF 表面形貌、结构进行了表征, 采用动态热机械分析仪和电子万能拉伸试验机对 MBF@EPU 进行了测试。结果表明, KH550 的改性使 MBF 表面含有大量的 C 元素, 粗糙程度显著增加, MBF 与 EPU 主链通过化学键进行了连接。MBF 的引入能提高 EPU 的阻尼与力学性能。由 MBF 用量为 EHTPB 质量 20% 制得的聚氨酯阻尼材料具有最佳的综合性能, 其有效阻尼温域达到 140.0 °C, 拉伸强度为 8.68 MPa, 断裂伸长率为 329.04%, 比 EPU 分别提高了 7.7% 和 24.9%。

关键词: 玄武岩纤维; 聚氨酯; 改性; 阻尼性能; 功能材料

中图分类号: U465.6; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1369-08

Preparation and properties of modified basalt fiber/polyurethane damping material

JING Fangda¹, HAN Song¹, GE Jing², QIN Ye^{1*}, WANG Na^{1,2}, GUAN Yong³

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Preparation and Application of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Research Industrial Technology for Advanced Coating Materials Co., Ltd., Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: Modified basalt fiber (MBF) was prepared by surface treatment of basalt fiber (BF) with γ -aminopropyl triethoxysilane (KH550), and epoxy-terminated hydroxyl polybutadiene (EHTPB)-based polyurethane (EPU) was synthesized using EHTPB, diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol as raw materials. Then damping material MBF@EPU was fabricated by epoxy ring-opening reaction between MBF and EPU. The surface morphology and structure of MBF and BF were characterized by SEM, FTIR and XPS. MBF@EPU was tested by dynamic thermo-mechanical analyzer and electronic universal tensile testing machine. The results showed the introduction of KH550 made the surface of MBF contain a lot of carbon element, thus obviously increased in surface roughness of MBF. Meanwhile, the analyses also indicated that MBF and EPU main chain were connected by chemical bonds. It was also found that the introduction of MBF improved the damping and mechanical properties of EPU. The optimal comprehensive performance of MBF@EPU was achieved when MBF content reached 20% of EHTPB mass, with effective damping temperature range of 140.0 °C, tensile strength of 8.68 MPa and elongation at break of 329.04%, which were an improvement of 7.7% and 24.9% compared with those of EPU, respectively.

Key words: basalt fiber; polyurethane; modification; damping properties; functional materials

收稿日期: 2021-12-22; 定用日期: 2022-02-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211313

基金项目: 辽宁省-沈阳材料科学国家研究中心联合研发基金项目 (2019JH3/30100012); 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目 (LQ2019012); 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (XLYC2007157); “揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091)

作者简介: 景芳达 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 604378495@qq.com. 联系人: 秦野 (1981—), 男, 副教授, E-mail: qytime@163.com.

随着中国科学技术与制造行业的发展,汽车已成为越来越多家庭的出行选择,其在行驶过程中产生的振动和噪声会导致相关零部件寿命的降低、驾驶人员的生理不适等^[1-2]。阻尼材料是一种能够吸收和耗散振动和声能,并将其转换为电能、热能、磁能等其他形式能量的减振降噪材料^[3-5]。聚氨酯凭借其独特的微相分离结构和灵活多变的可设计性,已成为汽车领域阻尼材料的研究热点之一。然而,单一组成的聚氨酯存在有效阻尼温域窄、机械性能无法满足实际需求的问题^[6-7]。此外,用于汽车领域的阻尼材料应在-30~40 °C环境下仍具有良好的阻尼性能。研究表明,添加纤维可以有效提升聚合物材料的阻尼性能^[8],而纤维在材料增强增韧方面的应用也已十分成熟^[9]。因此,向聚氨酯中添加纤维制备复合材料有望同时获得良好的阻尼和机械性能,值得注意的是,随着中国绿色可持续发展的推进,传统纤维增强的复合材料在生产与制造中产生的污染问题也不可忽视。

玄武岩纤维(BF)是一种由天然玄武岩石经过高温熔融拉丝制成的新型无机纤维,具有优异的机械性能、化学稳定性,并因其成本低廉而被广泛应用于工业领域。在环境问题日趋严峻的今天,BF绿色环保及可再生性得到了越来越多的重视^[10-11],其可以用来提高环氧树脂等材料的阻尼性能^[12-13],但其在聚氨酯材料中的应用较少。其中一个重要原因是BF表面光滑且不带活性官能团,与有机聚氨酯间较差的结合力限制了其应用,如何解决BF与聚氨酯间的界面问题是研究的关键。 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)的一端在水解后会形成硅醇,这可使KH550与BF通过Si—O—Si键连接,另一端的胺基则赋予BF新的反应基团^[14],达到了改性BF的目的。环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)是一种二元醇类低聚物,可作为聚氨酯合成的原料,其主链上的环氧基团具有较高的反应活性^[15],合成后的聚氨酯主链上的环氧基团可与BF上的胺基发生开环反应,有效增强二者的结合力,同时提高机械性能^[16-17]。

本文拟使用KH550对BF进行表面改性,并以EHTPB、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)为原料来合成主链带有环氧基团的聚氨酯(EPU),通过环氧开环反应制备阻尼温域宽、力学性能良好的聚氨酯阻尼材料,旨在为阻尼材料在汽车领域中的应用提供绿色环保的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EHTPB,淡黄色透明液体,化学纯,环氧值

1.8 mmol/g,淄博齐龙化工有限公司;MDI,化学纯,济宁诚泰化工有限公司;BDO,分析纯,武汉吉鑫益邦生物科技有限公司;BF(长度3 mm),安捷复合材料有限公司;KH550,分析纯,天津第一有机化工厂有限公司;丙酮,分析纯,茂名雄达化工有限公司;无水乙醇、四氢呋喃,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司。

SU8010型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS),日本Hitachi公司;Nicolet MNGNA-IR560型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Nicolet公司;XSAM800多功能X射线光电子能谱仪(XPS),英国Kratos公司;Q800动态热机械分析仪(DMA),美国TA公司;Instron 3365型电子万能拉伸试验机,美国Instron公司。

1.2 方法

1.2.1 改性BF(MBF)的制备

首先,去除BF表面涂覆的浸润剂。具体操作如下:将20 g BF放入1000 mL烧杯中,加入500 mL丙酮,将烧杯密闭,室温下搅拌30 min,超声清洗2 h,然后使用200 mL蒸馏水反复清洗5次直至丙酮完全去除,放入烘箱(80 °C)干燥24 h,冷却备用。将10 g KH550、400 g无水乙醇和100 g蒸馏水配制成KH550质量分数为1.96%的溶液,将干燥后的BF放入配制好的溶液中浸泡并搅拌1 h(200 r/min),取出后使用蒸馏水(200 mL)洗涤5次以上,放入烘箱(40 °C)持续干燥24 h,冷却后得到MBF。

1.2.2 MBF@EPU的制备

首先,将50.00 g(0.0167 mol)EHTPB加入带有搅拌器和温度计的250 mL三口烧瓶中,然后加入50 mL四氢呋喃,连接抽真空装置,90 °C下加热搅拌(400 r/min)2 h,降温至60 °C,加入16.67 g(0.0667 mol)熔融状态的MDI,搅拌反应,待反应放热结束后,将温度升至80 °C,持续反应3 h,得到聚氨酯预聚体。在90 °C下,同时加入1.50 g(0.0167 mol)BDO和10.00 g MBF,充分搅拌5 min去除气泡,然后快速倒入提前预热的聚四氟乙烯模具中,真空烘箱(90 °C)中持续反应和硫化12 h,取出室温固化7 d,得到MBF含量(以EHTPB的质量计,下同)为20%的样品,命名为20MBF@EPU。

其余样品制备方法同上,只需改变MBF或BF的含量,将MBF含量为10%和30%制得的样品分别命名为10MBF@EPU和30MBF@EPU,将BF含量分别为0、10%、20%、30%制得的样品分别命名为EPU、10BF@EPU、20BF@EPU、30BF@EPU。具体配方见表1,MBF@EPU的合成路线如图1所示,其中R与R'分别代表 $(\text{CH}_2)_3$ 和 C_2H_5 。

表 1 BF@EPU 及 MBF@EPU 的配方^①
Table 1 Formula of BF@EPU and MBF@EPU^①

样品	EHTPB/g	BF/g	MBF/g
EPU	50.00	0	0
10BF@EPU	50.00	5.00	0
20BF@EPU	50.00	10.00	0
30BF@EPU	50.00	15.00	0
10MBF@EPU	50.00	0	5.00
20MBF@EPU	50.00	0	10.00
30MBF@EPU	50.00	0	15.00

注: 在各组样品中, MDI 16.67 g、BDO 1.50 g。

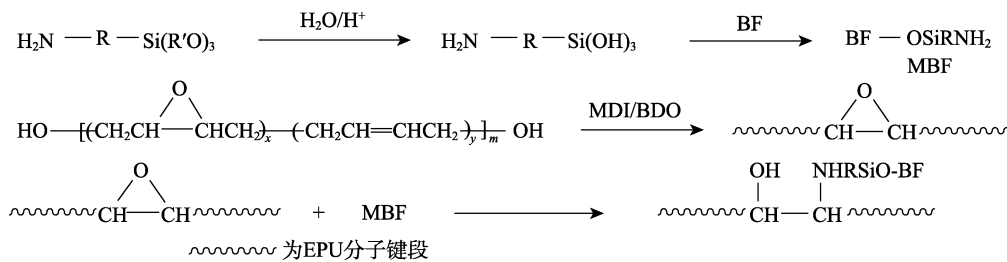


图 1 MBF@EPU 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of MBF@EPU

2 结果与讨论

2.1 MBF 的结构分析

图 2 为 BF 与 MBF 的 SEM 图。

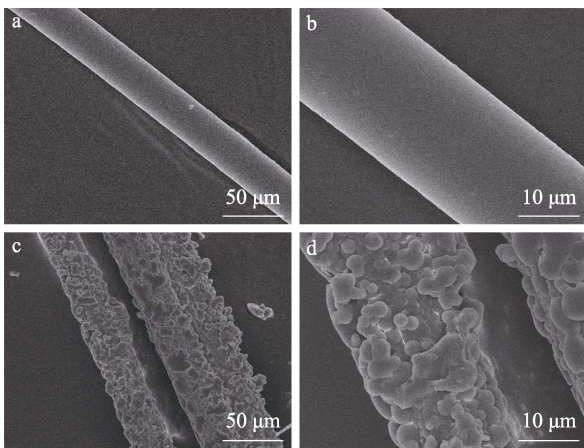


图 2 BF (a, b) 和 MBF (c, d) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of BF (a, b) and MBF (c, d)

由图 2a、b 可以看到, BF 表面十分光滑。这是因为, 通过清洗, BF 生产时表面附着的浸润剂和小颗粒杂质被去除, 这会导致未改性的 BF 与 EPU 的结合力较差。由图 2c、d 可以看到, KH550 的改性使纤维表面粗糙程度显著增加。

图 3 为 BF 与 MBF 表面的 EDS 测试结果。如图 3 显示, 两种纤维表面主要存在 3 种元素, 即 Si、O、C。BF 与 MBF 表面 Si、O 元素的质量分数几乎相同, MBF 表面 C 元素的质量分数为 38.58%, 与

1.3 结构表征与性能测试

使用扫描电子显微镜和能谱仪对材料的表面形貌进行观察分析。使用傅里叶变换红外光谱仪, 采用固体测试法在 4000~500 cm^{-1} 波数范围内进行测量。用 X 射线光电子能谱仪对聚氨酯结构进行分析, Al K_α 光源。使用动态热机械分析仪在 -70~70 $^\circ\text{C}$ 对尺寸为 40.0 mm×10.0 mm×2.0 mm 的材料进行测试, 拉伸模式, 速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率为 1 Hz。使用电子万能拉伸试验机, 按照 GB/T 528—2009, 50 mm/min 的十字头速度进行拉伸实验。

O 元素的质量分数接近, 这是因为, 未改性的 BF 主要由 Si、O 元素构成, 表面几乎不存在有机元素, 而 KH550 的有效改性使纤维表面含有大量的 C 元素, 这也间接证明了改性的成功。

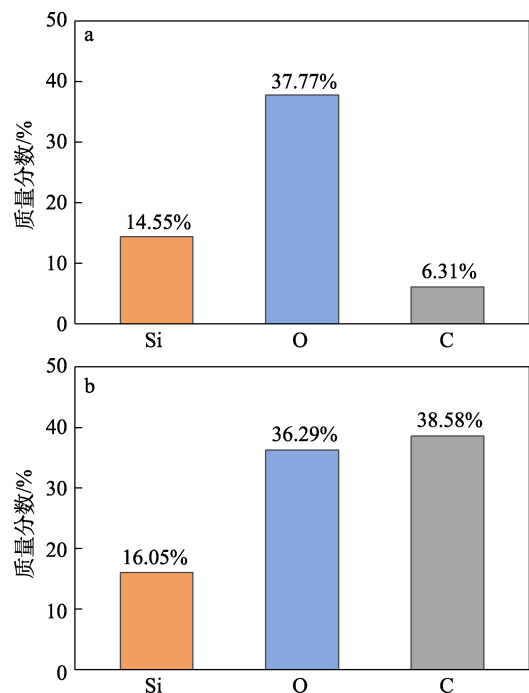


图 3 BF (a) 和 MBF (b) 的 EDS 分析
Fig. 3 EDS analysis of BF (a) and MBF (b)

图 4 为 BF 和 MBF 的 FTIR 谱图。如图 4 所示, BF 在 960 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si—OH 键的伸缩振动。与 BF 相比, MBF 有几个新的吸收峰, 1536 cm^{-1}

处的吸收峰是由 KH550 分子末端的 N—H 键弯曲振动产生的；1066 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动，是由 KH550 接枝 BF 而产生的，1383 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 KH550 中有机分子链的 C—H 的弯曲振动^[18-19]。SEM 与 FTIR 的结果证明，KH550 已成功对 BF 进行了改性。

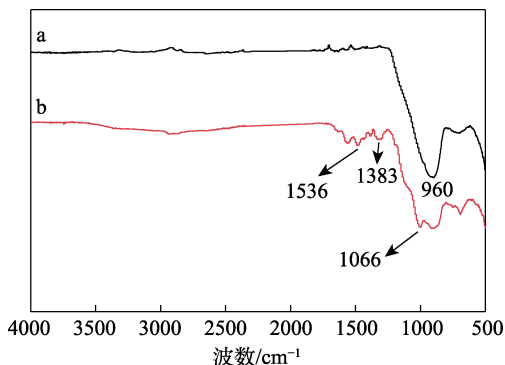


图 4 BF (a) 和 MBF (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of BF (a) and MBF (b)

2.2 EPU 与 20MBF@EPU 的表征

图 5 为 EPU 和 20MBF@EPU 的 FTIR 谱图。

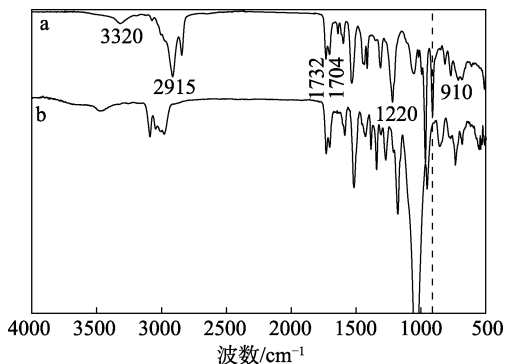


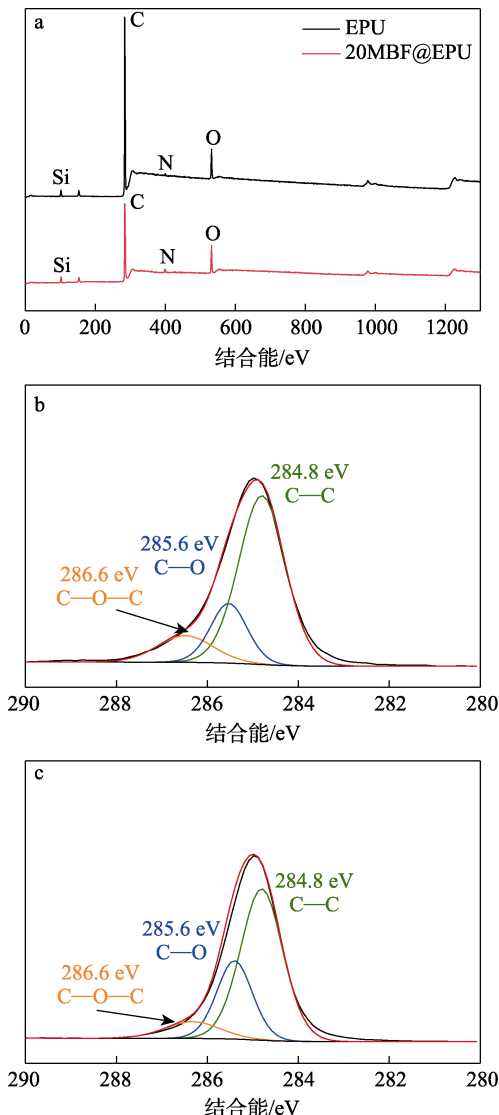
图 5 EPU (a) 和 20MBF@EPU (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of EPU (a) and 20MBF@EPU (b)

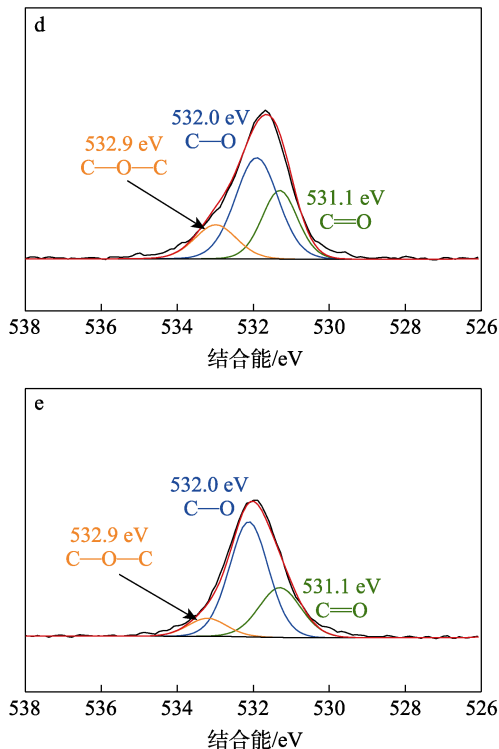
如图 5 所示，对于 EPU 来说，3320 cm^{-1} 处为 EPU 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰，2915 cm^{-1} 附近为甲基、亚甲基中 C—H 键的伸缩振动峰，1704、1732 cm^{-1} 处分别对应酰胺羰基、酯羰基中 C=O 键的伸缩振动吸收峰，1220 cm^{-1} 处归属于酯中 C—O 键的伸缩振动吸收峰，1450~1650 cm^{-1} 处的吸收峰对应聚氨酯硬段结构中苯环骨架的伸缩振动，而在 2260~2280 cm^{-1} 处没有出现对应异氰酸酯中 NCO 基团的不对称伸缩振动吸收峰，表明异氰酸酯反应完全^[20]。对比二者可以发现，在 910 cm^{-1} 处，20MBF@EPU 的吸收峰透过率明显弱于 EPU，此处为环氧基团的特征峰^[21]，吸收峰透过率的减弱主要归因于环氧基团与 MBF 中伯氨基的开环反应，而 20MBF@EPU 在 1100 cm^{-1} 附近有新的吸收峰出现，

归属于 Si—O 键的伸缩振动，这是由于 MBF 的添加引入了 Si—O 键。结果表明，一部分 MBF 与 EPU 通过化学键的方式连接。

图 6 为 EPU、20MBF@EPU 的 XPS 全谱及 C 1s、O 1s 谱图。

由图 6a 可以看出，EPU 和 20MBF@EPU 由 C、O、N 及 Si 元素构成。对应于聚氨酯与 MBF 中的各元素；由图 6b、c 可知，结合能为 284.8 和 285.6 eV 处对应 C—C、C—O 键，为聚氨酯的主要化学键，而 286.6 eV 处的结合能对应于 EPU 中的环氧基团^[22]，对比二者发现，20MBF@EPU 在 286.6 eV 处的结合能峰强度降低，这是因为，聚氨酯主链上的部分环氧基团与 MBF 中的伯氨基发生环氧开环反应，反应生成 C—OH 键，使 285.6 eV 处的结合能峰强度变大。由图 6d、e 可知，环氧基团对应的 532.9 eV 处的结合能峰强度与 MBF 反应后也相应地降低^[23]，以上结果与 FTIR 的结果基本一致，表明了 MBF 与 EPU 主链通过一定的化学键进行了连接。





a—XPS 全谱; b—EPU 的 C 1s; c—20MBF@EPU 的 C 1s; d—EPU 的 O 1s; e—20MBF@EPU 的 O 1s

图 6 EPU 和 20MBF@EPU 的 XPS 全谱及 C 1s、O 1s 谱图

Fig. 6 XPS full spectra, C 1s and O 1s spectra of EPU and 20MBF@EPU

2.3 DMA 分析

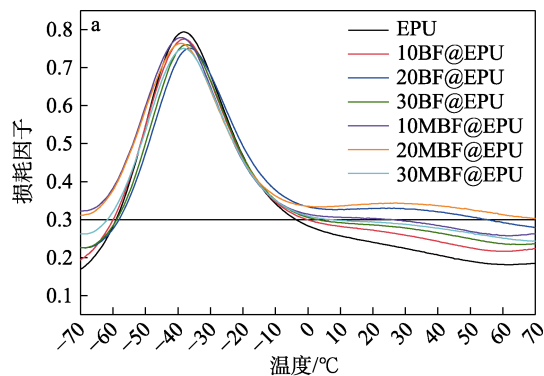
聚氨酯阻尼材料的 DMA 测试结果见表 2 和图 7。DMA 结果中的损耗因子极值和有效阻尼 (损耗因子 > 0.3) 温域范围是衡量材料阻尼性能的重要标准。从表 2 和图 7a 可以发现, BF 的加入并未使复合材料的损耗因子极值发生明显变化, 与纯 EPU 相比, 20BF@EPU 和 30MBF@EPU 的损耗因子极值均只相差 0.04, 此处对应于材料的玻璃化转变温度 (T_g)。对比各组材料的 T_g 可以发现, 添加 BF 对复合材料的 T_g 影响不大, 这是因为, 纤维并不会改变 EPU 的软硬段结构比例及微相分离程度, 对 T_g 附近的阻尼性能影响可以忽略不计; 在损耗因子峰值温度范围以外, 所有添加 BF 的 EPU 材料的损耗因子均有一定提升, 特别是在 0 °C 以上的区域, 这是由于随着温度的提升, 复合材料受外力作用时, EPU 内部链段逐渐开始运动, EPU 分子间的作用力阻碍了链段的运动, 应变跟不上应力的变化, 而当 BF 的含量增加时, 更多的纤维参与了内部链段运动, 增大了内耗, 提升了阻尼性能^[24-25], 且 MBF 与聚氨酯通过化学键连接, 减少了软硬段的微相分离程度, 提供了更多的转变和松弛模式, MBF 作为聚氨酯侧链的延伸, 对内摩擦的贡献增多, 这在宏观上则表现为复合材料有效阻尼温域的拓宽, 其中 BF 和

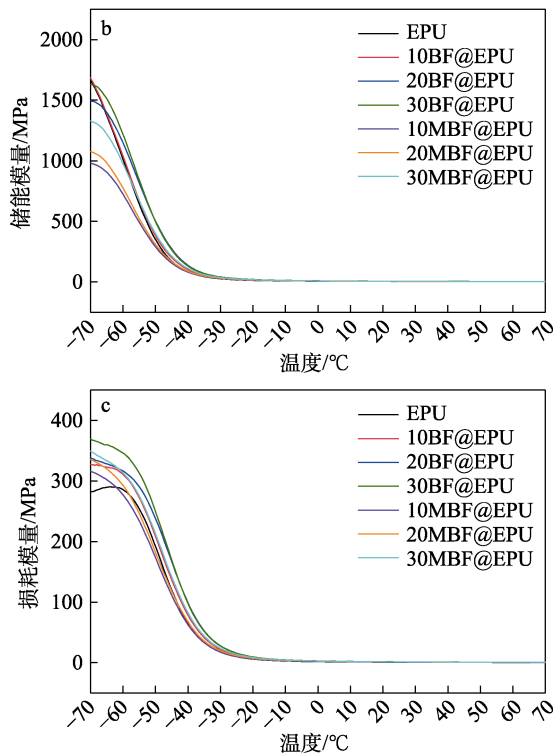
MBF 含量为 20% 的两组材料的阻尼温域提升最显著, 20BF@EPU 的有效阻尼温域达到了 112.7 °C, 20MBF@EPU 则达到了 140.0 °C, 比纯 EPU 的 54.6 °C 分别提高了 58.1 和 85.4 °C。图 7b 反映了材料的储能模量与温度的关系。由图 7b 可见, 随着温度的升高, 材料的储能模量逐渐降低。由于储能模量一定程度上可以反映材料的弹性, 由于纤维的加入替代了部分聚氨酯基体, 在材料受力时弹性降低; BF 对复合材料的储能模量影响较小, 这是由于 BF 在基体中较易团聚导致分散不均匀, 在材料受力时无法提供有效支撑, 因此对复合材料的弹性影响较小; 3 组添加 MBF 的样品储能模量均低于 EPU, 且随着 MBF 含量的增加而提高, 这是因为, BF 作为一种天然亲水的无机物, 经 KH550 处理后易于被聚氨酯润湿, 聚氨酯分子插入 MBF 之间, 利于 MBF 的分散。由图 7c 可以发现, BF 的添加提高了材料的损耗模量, BF 和 MBF 含量为 30% 的两组材料的损耗模量达到最大值, 这是因为, 在复合材料受外力作用时, 除了聚氨酯分子链的相对运动产生损耗外, 纤维与纤维之间、纤维与聚氨酯分子间也存在一定的滑移与摩擦, 增大了复合材料整体的损耗模量^[26-27]。此外, 在对比其他纤维增强聚氨酯阻尼材料的研究^[28-29]后发现, 复合材料的阻尼温域均有 50~80 °C 的提升, 特别是在应用于汽车领域的阻尼区间 (-40 °C 以上), 实现了合成宽温域阻尼材料的目标。

表 2 聚氨酯阻尼材料的 DMA 数值

Table 2 DMA data of polyurethane damping materials

样品	损耗因子极值	损耗因子峰值温度/°C	有效阻尼温域/°C
EPU	0.79	-38.5	54.6
10BF@EPU	0.78	-38.0	58.9
20BF@EPU	0.75	-36.0	112.7
30BF@EPU	0.76	-37.0	61.5
10MBF@EPU	0.78	-39.3	95.4
20MBF@EPU	0.76	-38.9	140.0
30MBF@EPU	0.75	-38.2	67.7





a—损耗因子-温度曲线；b—储能模量-温度曲线；c—损耗模量-温度曲线

图 7 聚氨酯阻尼材料的 DMA 测试

Fig. 7 DMA analyses of polyurethane damping materials

2.4 力学性能分析

图 8 为不同放大倍率下 20BF@EPU (a、b) 和 20MBF@EPU (c、d) 拉伸断面的 SEM 图。对比图 8a 与 c 可以看到, 20BF@EPU 的拉伸断面有较多的孔洞, 这是由于 BF 表面光滑, 与基体的结合力较差, 在材料受力时有更多的 BF 脱出, 从而留下了孔洞; 结合观察图 8b、d 后可发现, 相比光滑的 BF, MBF 与 EPU 的结合力明显增强, 致使在纤维被拉

拔时, 部分 EPU 随着纤维一起脱出。

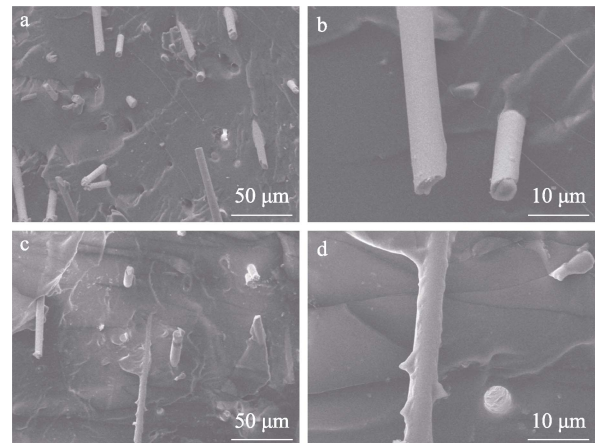


图 8 20BF@EPU (a、b) 和 20MBF@EPU (c、d) 拉伸断面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of tensile section of 20BF@EPU (a, b) and 20MBF@EPU (c, d)

聚氨酯阻尼材料的应力-应变曲线如图 9 所示, 拉伸强度与断裂伸长率的具体数据见表 3。

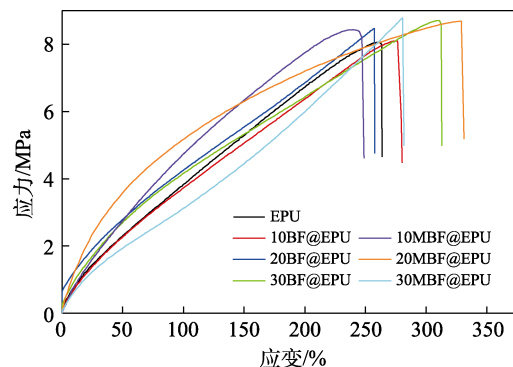


图 9 聚氨酯阻尼材料的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of polyurethane damping materials

表 3 聚氨酯阻尼材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of polyurethane damping materials

性能	EPU	10BF@EPU	20BF@EPU	30BF@EPU	10MBF@EPU	20MBF@EPU	30MBF@EPU
拉伸强度/MPa	8.06	8.09	8.46	8.71	8.44	8.68	8.80
断裂伸长率/%	263.35	279.43	257.31	312.46	247.12	329.04	280.65

由图 9 和表 3 可以看到, 所有添加 BF 的聚氨酯阻尼材料的拉伸强度均有一定提升, 这是由于, 当复合材料受外力作用时, 高强度、高模量的 BF 作为“骨架”, 自身承担一部分载荷, 纤维和聚合物的相互作用导致纤维在脱粘、拔出时承受了另外一部分载荷, 因此, BF 的加入提高了 EPU 材料的拉伸强度^[30-32], 随着 BF 含量的增加, BF 与 EPU 基体发生的这种相互作用更为强烈, 表现为复合材料的拉伸强度随着 BF 含量的增加而增大。对比 BF@EPU 和 MBF@EPU 可以发现, MBF 能进一步提升复合

材料的拉伸强度, 其中 30BF@EPU 的拉伸强度从 EPU 的 8.06 MPa 提升至 8.71 MPa, 而 20MBF@EPU 的拉伸强度为 8.68 MPa, 比 EPU 提高了 7.7%, 30MBF@EPU 的拉伸强度则进一步提升至 8.80 MPa, 比 EPU 的提高了 9.2%, 这是由于 MBF 可以与 EPU 以环氧开环反应的方式相连接, 增强了二者的结合力, 进而使拉伸强度的提高更显著。从断裂伸长率上可以发现, 与 EPU 相比, 30BF@EPU 的断裂伸长率提升了 18.6%, 而 20MBF@EPU 的断裂伸长率则提升了 24.9%, 达到了 329.04%; 结合拉伸强度,

20MBF@EPU 具有最佳的综合力学性能。值得注意的是, 当 MBF 含量达到 30% 时, 30MBF@EPU 的断裂伸长率则下降至 280.65%, 这可能是由于 MBF 的过量添加导致产生了局部团聚现象, 降低了改性材料的性能。综上, MBF 的加入有效提高了聚氨酯材料的拉伸强度和断裂伸长率, 与孙捷等^[33] EHTPB 型聚氨酯 8.00 MPa 的拉伸强度和 270% 的断裂伸长率相比, 本文合成的聚氨酯阻尼材料在力学性能上具有显著的优势。

3 结论

以 EHTPB 为主要原料合成了主链含有环氧基团的 EPU, 使用 KH550 对 BF 表面进行改性并加入 EPU 中制成了阻尼材料, 通过 FTIR、SEM、XPS 对其进行了表征, 结果表明, 部分 MBF 可以通过环氧开环反应的方式与 EPU 连接, 有效增强了二者的结合力。

通过动态热机械分析仪和电子万能拉伸试验机测试了复合材料的阻尼性能及机械性能。结果表明, MBF 的添加增强了聚氨酯阻尼材料的内部损耗, 提高了 0 °C 以上区域内材料的阻尼性能, MBF@EPU 材料的有效阻尼温域比 EPU 有显著提升, 其中 20MBF@EPU 的有效阻尼温域提升最多, 提升了 85.4 °C。BF 的添加可以提高聚氨酯阻尼材料的拉伸强度。此外, 得益于 MBF 与 EPU 之间的环氧开环反应, 30MBF@EPU 的拉伸强度为 8.80 MPa, 比 EPU 提升了 9.2%, 20MBF@EPU 则拥有最佳的综合机械性能, 其拉伸强度和断裂伸长率比 EPU 分别提升了 7.7% 和 24.9%。

参考文献:

- [1] ZHU G L, HAN D, YUAN Y, *et al.* Improving damping properties and thermal stability of epoxy/polyurethane grafted copolymer by adding glycidyl POSS[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(11): 1297-1302.
- [2] ZHENG N, WANG Q Z, CUI C X, *et al.* Fabrication and damping behaviors of novel polyurethane/TiNiCu composites[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2020, 582: 411911.
- [3] WANG F L (王方玲), ZOU L (邹龙), ZHANG Q (张强). Research progress on modification of polyurethane damping materials[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2020, 35(4): 6-8.
- [4] PRAVEEN S, BAHADUR J, YADAV R, *et al.* Tunable viscoelastic and vibration damping properties of a segmented polyurethane synergistically reinforced with carbon black and anisotropic additives[J]. *Applied Acoustics*, 2020, 170: 107535.
- [5] CHITER A. Rubber's dissipated energy quantification used in vibratory insulation and protection systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(12): 50066.
- [6] YAN X Q (闫晓琦), YIN Z H (尹朝辉), LUO S (罗顺). Research progress of polyurethane damping materials[J]. *Chinese Adhesives (中国胶粘剂)*, 2018, 27(4): 46-49.
- [7] ZHANG C B (张成彬). Research on the synthesis of polyurethane elastomers with low modulus and wide temperature damping performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [8] TANG X N, YAN X. A review on the damping properties of fiber reinforced polymer composites[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2020, 49(6): 693-721.
- [9] RAJAK D K, PAGAR D D, MENEZES P L, *et al.* Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1667.
- [10] DHAND V, MITTAL G, RHEE K Y, *et al.* A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 73: 166-180.
- [11] JAMSHAD H, MISHRA R. A green material from rock: Basalt fiber—A review[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2016, 107(7): 923-937.
- [12] BULUT M, BOZKURT Ö Y, ERKLIĞ A, *et al.* Mechanical and dynamic properties of basalt fiber-reinforced composites with nanoclay particles[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(2): 1017-1033.
- [13] ZHOU M H (周美慧). Study on preparation and properties of butyl rubber/eucommia ulmoides gum high damping material[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology (沈阳化工大学), 2020.
- [14] LIU L (柳力), LIU Z H (刘朝晖), XIANG Y (向宇). Mechanism and road performance of basalt fiber modified by silane coupling agent[J]. *Journal of Building Materials (建筑材料学报)*, 2017, 20(4): 623-629.
- [15] ZHOU Q, JIE S, LI B G. Facile synthesis of novel HTPBs and EHTPBs with high *cis*-1,4 content and extremely low glass transition temperature[J]. *Polymer*, 2015, 67: 208-215.
- [16] ZHAN X Y, DU X. Regio- and enantioselective epoxy ring opening of 2,3-epoxy-3-phenyl alcohols/carboxylic acids and their derivatives [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, 56(4): 679-692.
- [17] NIETZOLD C, DIRTRICH P M, IVANOV-PANKOV S, *et al.* Functional group quantification on epoxy surfaces by chemical derivatization (CD)-XPS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(10/11): 668-672.
- [18] YAO D W, YIN G Z, BI Q Q, *et al.* Basalt fiber modified ethylene vinyl acetate/magnesium hydroxide composites with balanced flame retardancy and improved mechanical properties[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2107.
- [19] LIU L, LIU Z H, LIU J Y. Effects of silane-coupling agent pretreatment on basalt fibers: Analyzing the impact on interfacial properties and road performance[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(4): 04020041.
- [20] WANG W W (王婉婉), CHEN H X (陈红祥), ZHAO D (赵丹). Study on variable-temperature IR of PTMG-based thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2019, 47(8): 80-83.
- [21] JAQUES N G, BARROS J J P, SILVA I D D S, *et al.* New approaches of curing and degradation on epoxy/eggshell composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 196: 108125.
- [22] LIU A J, LI Y J, SHU D G, *et al.* Facile and environmental-friendly preparation of alkynyl-functionalized graphene oxide by epoxy ring-opening[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29(6): 407-413.
- [23] DUGUET T, BSEEAGUET C, AUFRAY M, *et al.* Toward a computational and experimental model of a poly-epoxy surface[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 605-611.
- [24] LIU T Q, BUTAUD P, PLACET V, *et al.* Damping behavior of plant fiber composites: A review[J]. *Composite Structures*, 2021, 275: 114392.
- [25] CHEN S B, WANG T M, WANG Q H, *et al.* Damping properties of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and nano-SiO₂[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2011, 50(5): 931-941.