

宽温域高阻尼聚氨酯弹性体的制备

卢 珣¹⁾, 徐 敏¹⁾, 李志鹏¹⁾, 李翰模¹⁾, 庄文辉²⁾✉

1) 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640 2) 广州华工机动车检测技术有限公司, 广州 510640

✉通信作者, E-mail: whzhuang@scut.edu.cn

摘 要 为拓宽材料的阻尼温域, 增大聚氨酯应用范围, 基于聚氨酯的结构可设计性, 引入含有甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和聚乙二醇单甲醚(MPEG)的预聚体制备带长支链的聚氨酯。长支链一端固定一端活动的特点赋予其特有的运动与松弛。甲苯-2,4-二异氰酸酯的存在不仅延长了支链长度, 增大了支链与分子间的缠结程度, 还使支链含有强极性的吸电子的异氰酸酯基和氨基甲酸酯基, 使得支链与主链间具有较强的氢键作用。因此, 从氢键及微相分离角度来分别探究聚氨酯阻尼的影响因素。结果表明, 长支链占比增加, 储能模量比值达到 268.28, 聚氨酯的微相分离程度降低, 氢键作用增强, 在氢键作用和微相分离程度降低的双重作用下聚氨酯的有效阻尼(阻尼因子大于 0.3)温域超过 150 °C (−50 ~ 100 °C), 极大改善了聚氨酯弹性体的阻尼性能。此外, 加入支链后聚氨酯具有一定的自修复性, 对延长聚氨酯的使用寿命有较大意义。

关键词 阻尼; 长支链; 聚氨酯; 自修复性; 氢键; 微相分离

分类号 TQ334.1

Preparation of polyurethanes with broad temperature range and high damping factor

LU Xun¹⁾, XU Min¹⁾, LI Zhi-peng¹⁾, LI Han-mo¹⁾, ZHUANG Wen-hui²⁾✉

1) School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2) Guangzhou Huagong Motor Vehicle Inspection Technology Co., LTD, Guangzhou 510640, China

✉ Corresponding author, E-mail: whzhuang@scut.edu.cn

ABSTRACT The continuous improvement of people's living standards and quality puts higher and higher demands on polymer materials, and damping materials such as polyurethane elastomer used for vibration and noise reduction have also received increasing attention. However, the application of polyurethanes is limited to some extent owing to the narrow effective damping temperature range of polyurethane. Therefore, polyurethane containing a branched chain has been prepared from the perspective of its structural designability, in which the prepolymer synthesized by the reaction of polyethylene glycol monomethyl ether (MPEG) with toluene 2,4-diisocyanate (TDI) is performed as a branched chain. Herein, the long branched chain with one end fixed at the end gives its unique movement and relaxation, contributing to the superior damping performance of polyurethane to some extent, and the presence of TDI not only prolongs the length of the branch and increases the entanglement degree between the branches and the molecules but also makes the branches contain a strong polar electron-withdrawing isocyanate group and a urethane group, impacting the branch and the main chain with strong hydrogen bonding effect. Herein, the influencing factors of polyurethane on damping property are explored separately from the perspective of hydrogen bonding and microphase separation. By means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic mechanical analysis (DMA), atomic force microscopy (AFM), and broadband dielectric relaxation spectroscopy, the results show that $E'_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}/E'_{70\text{ }^{\circ}\text{C}}$ is able to reach 268.28 with the increased proportion of branches, indicating the dropped degree of microphase separation of polyurethanes. Furthermore, the hydrogen bonding effect is enhanced by characterization with FTIR. The two aforementioned effects make the damping properties of polyurethanes more excellent; the effective damping ($\tan \delta \geq 0.3$) can even exceed 150 °C (−50–100 °C).

收稿日期: 2019–04–12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51873065); 广东省自然科学基金资助项目(2017A030313277)

Simultaneously, the polyurethane has a certain self-healing property after the introduction of branches, which is of great significance to extend the service life of polyurethanes

KEY WORDS damping; long branched chain; polyurethane; self-healing; hydrogen bonding; microphase separation

阻尼材料因其减震降噪等优异性能能在车辆工业上具有广泛应用, 主要用作车辆挡泥板、顶棚、车门及地板等。目前最常用的是沥青阻尼板, 而沥青阻尼板虽然有减振降噪、防水等性能, 可以有效吸收汽车在行驶过程中钢板震动产生的能量, 但实际上受热就会产生挥发性有机化合物(VOCs)进入空气中, 不仅污染车内外环境还危害人体的健康^[1-2]。因此, 与沥青阻尼材料相比, 高分子阻尼材料特有的粘弹性使其具有更优越的阻尼性能^[3-5], 是阻尼材料中较有效的一类。聚氨酯材料具有的结构设计性和微相分离结构使其具有阻尼性^[6], 但传统聚氨酯的有效阻尼温域较窄, 一般只有 30 ~ 40 °C^[7-8], 不能满足现实中的使用范围, 所以制备宽温域的阻尼聚氨酯具有极其重要的意义^[9]。

通过纳米复合、共混^[10-11]、支链和互穿网络结构(IPN)^[12-13]等方式可以有效提高聚氨酯的阻尼效果。其中, 支链是一端自由、一端固定的分子链, 这种结构赋予支链特殊的弛豫和转变, 使材料拥有许多独特的性质^[14-15]。基于这一特点, 通过引入支链, 借助特殊的松弛转变消耗能量, 材料的阻尼性能将得以提高, 宽温域阻尼材料将成为可能。已有研究发现^[16-17], 将分支引入聚氨酯可以显著改善材料的阻尼性能, 如有效阻尼温域增大至 100 °C。

本文以单官能团的聚乙二醇单甲醚(MPEG)与甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)反应的预聚体为长支链, 利用长支链中的强极性吸电子氨基甲酸酯基和异氰酸酯基与主链中的极性键作用来增加分子间作用力, 增强支链与主链间的氢键作用, 有效降低微相分离; 且引入甲苯-2,4-二异氰酸酯后支链变长, 反应后与主链分子间的缠结程度变大, 与主链分子间的松弛模式更加复杂和多元化, 从而有效改善聚氨酯材料的阻尼性能, 获得宽温域聚氨酯阻尼材料。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚酯二元醇(己二酸/1, 4-丁二醇系列, PBA, 数均分子量 $M_n=2000$, 工业级, 山东济宁华凯树脂有限公司)、聚乙二醇单甲醚(MPEG, 分析纯, 数均分子量 $M_n=1000$, 上海晶纯生化科技股份有限公司)

司)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI, 分析纯, 天津市福晨化学试剂)、三羟甲基丙烷(TMP, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 材料制备

支链制备: 按羟基(-OH)与异氰酸酯基(-NCO)的物质的量比为 1 : 1.02 称取聚乙二醇单甲醚与甲苯-2,4-二异氰酸酯加入带有温度计、搅拌桨的 100 mL 三口烧瓶中, 将温度升至 60 °C 后持续反应 1.5 h, 同时抽真空, 得到的长支链为异氰酸酯基封端的预聚体。

弹性主链制备: 按羟基(-OH)与异氰酸酯基(-NCO)的物质的量比为 1 : 2.02 称取甲苯-2,4-二异氰酸酯与聚酯二元醇加入充满氮气的 100 mL 三口烧瓶中, 迅速升温至 70 °C, 持续反应 2.5 h。

将上述制备的支链预聚体、主链预聚体按照一定比例混合, 加入交联剂三羟甲基丙烷(TMP)并混合搅拌均匀, 抽真空之后倒入聚四氟乙烯模具中, 80 °C 下固化 10 h。

含长支链的聚氨酯弹性体反应式如图 1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

德国 Bruker 公司 VERTEX70 仪器, 采用压片法制样, 波数范围为 4400 ~ 450 cm^{-1} 。

1.3.2 动态热力学(DMA)分析

德国 Netzsch 公司 DMA 242C 仪器, 基频为 1 Hz, 选用测量频率为 10 Hz, 拉伸模式下振幅为 40 μm , 温度范围为 -100 ~ 120 °C, 升温速率为 3 °C·min⁻¹。

1.3.3 原子力显微镜(AFM)分析

仪器探针型号为 Nanosensors PPP-NCH(弹簧常量为 10 ~ 130 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 共振频率 234 ~ 417 kHz)。采用轻敲模式, 在室温下使用相同的敲击力。

1.3.4 力学性能测试

在 Zwick 公司万能试验机上按 GB/T 528—1998 测试力学强度。将聚氨酯进行浇注、切割成规定的哑铃状, 且切断后自修复的试样采用相同的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 阻尼性能的影响因素

结构的改变必然引起材料性能的改变, 因此

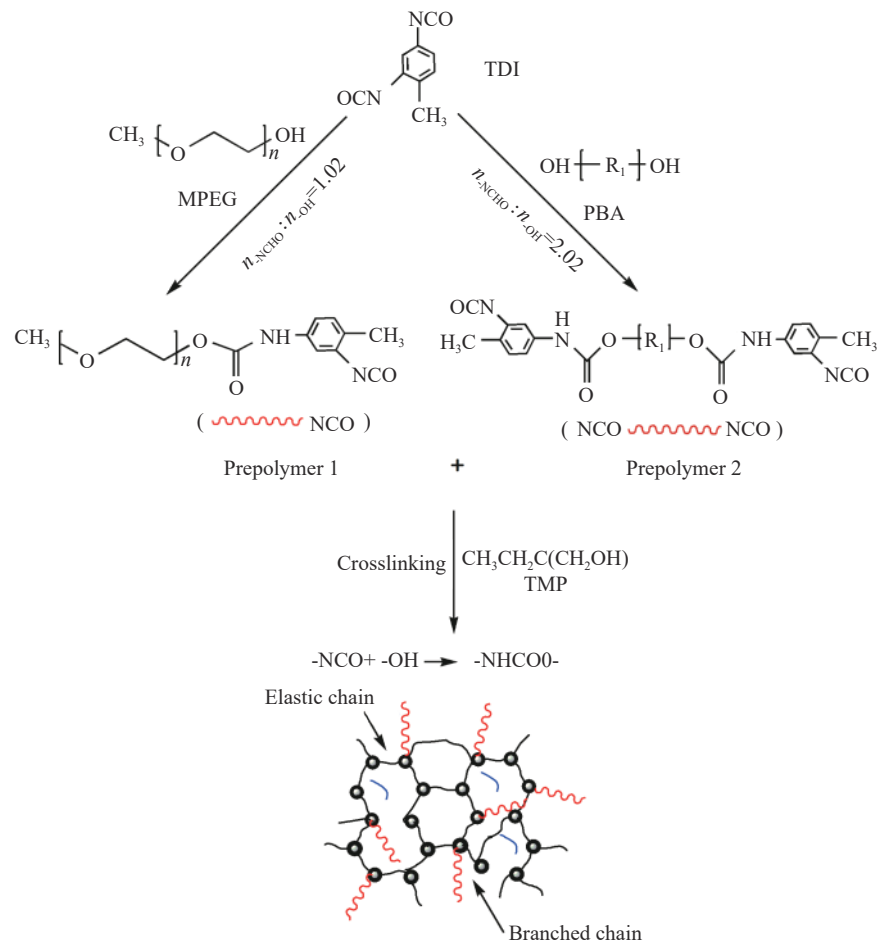


图1 长支链聚氨酯合成流程

Fig.1 Procedure of polyurethanes with long branched chains

引入长支链后聚氨酯的阻尼性能也会相应发生变化。经过动态热力学分析,不同支链占比的聚氨酯的阻尼性能结果如图2和图3所示。

由图2可知,不含支链的聚氨酯阻尼性能不佳,其中有效阻尼温域约为50℃(-40~10℃),室温范围内几乎不具有阻尼性质。接入支链后的聚氨酯阻尼因子($\tan \delta$)大于0.3的温域加宽,可以拓

宽到室温,且随着支链占比(W_b)的增加,阻尼因子不断提高,尤其在支链占比为50%和60%时,玻璃化转变之后阻尼因子已经超过0.3,表明接入支链的聚氨酯体系阻尼性能不断提高。值得注意的是,支链占比为60%时在10~60℃有一个较为明显的高阻尼平台(阻尼因子为0.5),直到约75℃后才开始下降,此时阻尼因子大于0.3的温域超过

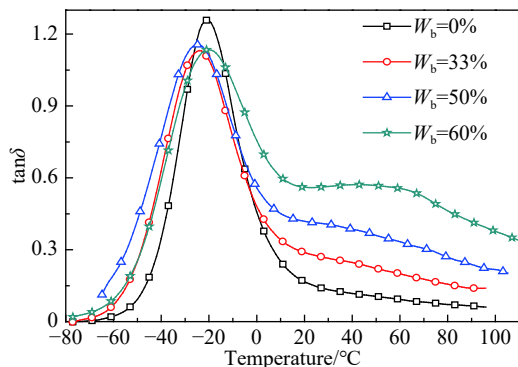


图2 不同支链占比的聚氨酯的阻尼-温度曲线

Fig.2 Curves of damping temperature of polyurethanes with different proportion of branched chains

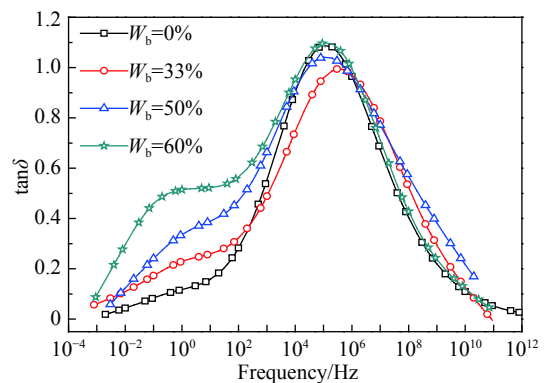


图3 不同支链占比的聚氨酯的阻尼-频率曲线

Fig.3 Curves of damping frequency of polyurethanes with different proportion of branched chains

150 ℃ (−50 ~ 100 ℃). 分析原因为将甲苯-2,4-二异氰酸酯与聚乙二醇单甲醚合成的预聚体作为长支链, 一方面加长了支链长度, 使之与主链及支链之间的缠结程度增大, 分子间作用力增强, 并且引入了与主链结构相同的甲苯-2,4-二异氰酸酯, 使得支链中含有强极性的氨基甲酸酯基和异氰酸酯基, 二者都是强吸电子基, 可以增强与主链的作用力; 其次, 氨基甲酸酯基的存在使得长支链与硬段中的羰基和亚氨基、软段中的羰基产生氢键作用, 支链占比升高, 产生的氢键作用增强, 由支链做桥梁, 促进软硬段相容, 降低聚氨酯微相分离程度, 提高阻尼性能; 最后, 长支链一端自由能够摆动, 会产生更多不同于主链网络的转变与松弛模式, 支链占比越多, 外力作用下支链中柔性链段产生的构象越多, 转变和松弛模式越多. 力学损耗增多, 由此在玻璃化转变 (T_g) 之后出现一个较高的阻尼平台, 阻尼性能提高.

图 3 显示无支链的聚氨酯在阻尼因子大于

0.3 时的频率为 $10^2 \sim 10^8$ Hz. 与图 2 类似, 随着支链占比增加, 在低频区域形成一个阻尼平台 ($10^{-1} \sim 10^2$ Hz). 当支链占比达到 60% 时, 阻尼因子大于 0.3 的频率较宽, 为 $10^{-2} \sim 10^8$ Hz, 阻尼性能明显改善. 鉴于以上初步判断, 对不同占比支链的聚氨酯体系进行氢键作用和微相分离的进一步分析.

2.1.1 氢键作用对阻尼性能的影响

氢键是一种可逆的动态物理作用, 在不断的形成和解离过程中会消耗能量, 从而提高聚合物的阻尼性能. 因此, 氢键作用是影响聚氨酯阻尼性能的重要因素之一. 氢键的存在使电子云密度平均化, 因此基团的伸缩振动频率降低, 所以可以用红外光谱来进行表征. 研究表明^[18-19], 聚氨酯中的羰基在非氢键化和氢键化时伸缩振动分别出现在 1725 cm^{-1} 及 1660 cm^{-1} 附近; 非氢键化和氢键化的亚氨基伸缩振动分别出现在 3450 cm^{-1} 和 3300 cm^{-1} 左右. 不同长支链占比的聚氨酯体系红外光谱如图 4 所示.

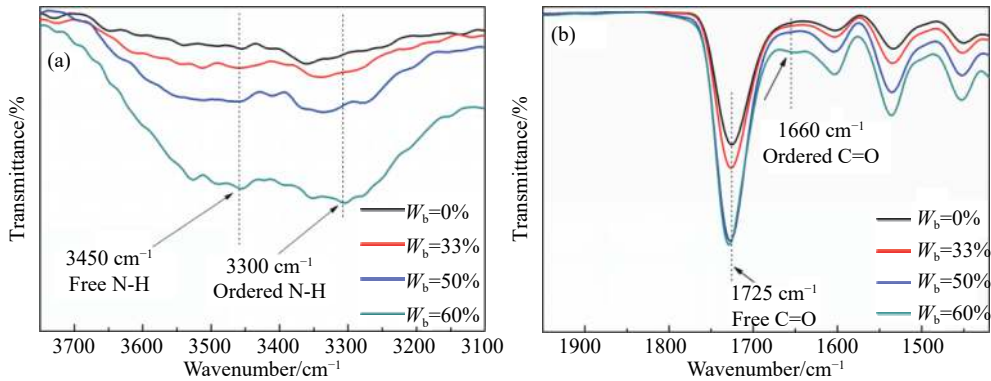


图 4 不同支链占比聚氨酯体系的 FTIR 曲线. (a) 亚氨基; (b) 羰基

Fig.4 FTIR curve of polyurethanes with different proportion of branched chains: (a) N-H; (b) C=O

由图 4 可知, 支链加入后氢键化的亚氨基、羰基吸收峰强度都有较为明显的提高, 而红外谱图的峰值代表基团含量, 结果表明支链占比增多, 发生氢键化的亚氨基和羰基基团越多, 说明分子内的氢键作用越强. 此外, 为更清楚的表示氢键作用, 图 4(a) 对亚氨基进行分峰处理, 根据氢键化与非氢键化分峰结果进行积分, 所得数值如表 1 所示, 随着支链占比增多, 氢键作用增强.

表 1 亚氨基氢键化与非氢键化分峰数值

Table 1 Peak values of free N-H bond and ordered N-H bond			
W_b / %	H-bond peak integral	Non H-bond peak integral	Peak ratio of H-bond and non-H-bond
33	1.5584	1.7620	0.8844
50	2.4290	2.7284	0.8903
60	3.5887	3.4588	1.0376

分析其原因为长支链中存在强吸电子基氨基甲酸酯基团, 电负性强, 可以分别与硬段中的强极性羰基和亚氨基基团、软段上的羰基产生氢键作用, 且支链越多, 产生氢键作用越强, 谱图中表现为吸收峰峰值的显著增加. 其次, 支链较长, 与分子缠结程度增大, 破坏链段的规整性, 熵增, 软硬段接触概率增加, 氢键作用进一步增强.

2.1.2 微相分离对阻尼性能的影响

在动态热力学分析中 -30 ℃ 和 70 ℃ 的储能模量 (E') 比值能够用来表征聚氨酯的微相分离程度, 比值越大, 微相分离程度越小^[20-21]. 不同支链占比的聚氨酯储能模量比值如表 2 所示. 支链占比增加, 聚氨酯储能模量比值随之增大, 意味着聚氨酯的微相分离程度不断降低.

表 2 甲苯-2,4-二异氰酸酯型聚氨酯的储能模量

Table 2 Store modulus of polyurethanes based on TDI

$W_b/\%$	$E'_{-30\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$E'_{70\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{MPa}$	$E'_{-30\text{ }^{\circ}\text{C}}/E'_{70\text{ }^{\circ}\text{C}}$
0	265.68	3.08	86.26
33	97.77	1.09	89.70
50	52.98	0.55	96.33
60	67.07	0.25	268.28

此外,原子力显微镜图也可以直观表现出聚氨酯的微相分离程度,如图 5 所示。原子力显微镜二维图像中,区域的亮暗度分别代表模量的高低,具有较高模量和较强分子间作用力的硬段为亮域,且由于较强的氢键作用易聚集而形成分散相;具有较低模量的软段呈现出较暗的区域^[22],且由于软段占比较多,形成连续相。从图 5 可以看出聚氨酯表面均呈微相分离结构,同时存在差别。接入支链的体系呈现出比无支链体系更小的硬段相域,亮暗区域对比减弱,这是由于接入支链后硬段

分布相对更均匀,软硬段间相容性改善。可见引入长支链后,聚氨酯微相分离程度降低。

通过原子力显微镜得到的聚氨酯表面形貌三维立体图如图 6 所示。图中明显的波峰波谷,分别代表聚氨酯分子的软硬段结构。其中,具有较强分子间作用力和较高表面能的硬段为“波峰”,颜色较亮;软段连续分布,呈现为“波谷”状态^[23-24]。无支链的聚氨酯波峰可达 35.7 nm,图中亮暗对比明显,波峰波谷起伏变化较大,代表体系内的微相分离度大。而接入支链后硬段的“波峰”尺寸变得细和尖,峰值降低到 21.1 nm,相域尺寸降低,硬段分布比不含支链更均匀。

以上现象表明支链对促进两相相容性具有积极作用,主要是支链在两相之间所起的桥梁作用。具体来说,支链中强极性氨基甲酸酯基团和硬段有较强的相互作用力,而聚乙二醇单甲醚一端自由,无极性作用,和软段的相容性增大。因此,支链占比越多,也就与软硬段间的相互作用力增大,借

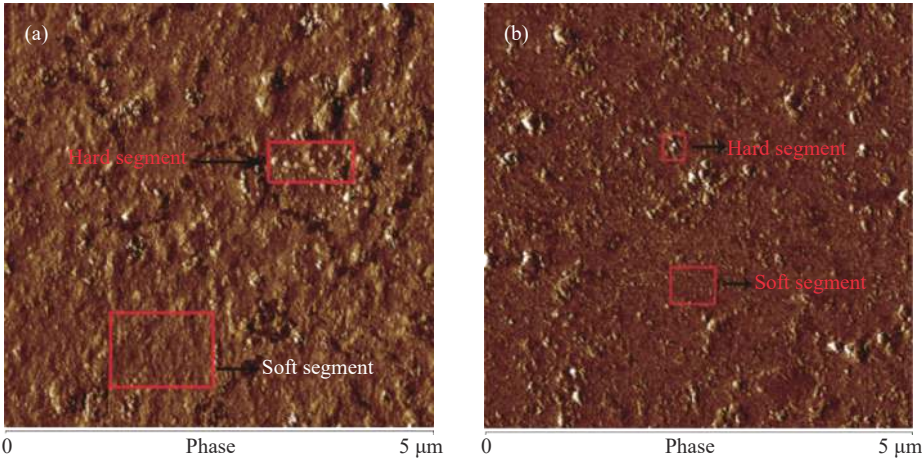


图 5 聚氨酯的原子力显微镜图。(a)无支链;(b)支链占比 33%

Fig.5 AFM image of polyurethanes: (a) no branched chains; (b) 33% branched chain

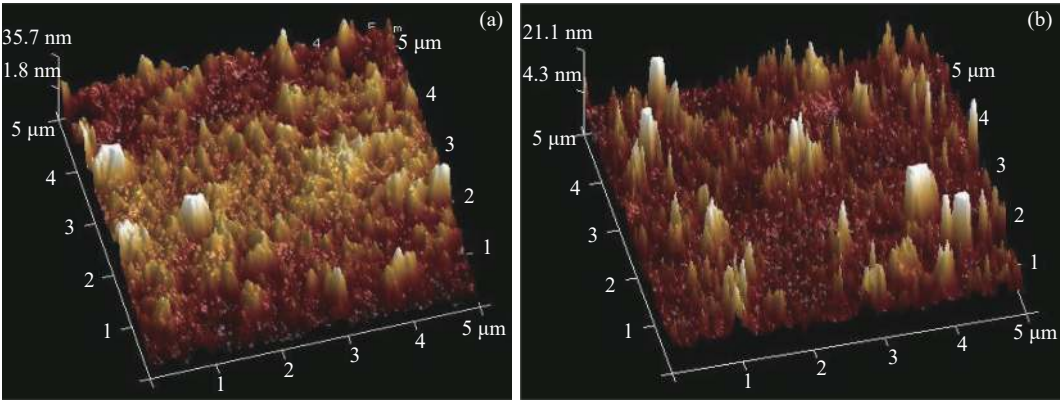


图 6 聚氨酯原子力显微镜三维高度图。(a)无支链;(b)支链占比 33%

Fig.6 AFM three-dimensional height map of polyurethanes: (a) no branched chains; (b) 33% branched chain

助支链的作用软硬段的界面模糊, 微相分离程度降低。这也印证了支链占比增多导致微相分离降低, 导致聚氨酯玻璃化转变温度之后出现越高的阻尼平台的重要原因。

2.2 长支链占比对聚氨酯自修复性的影响

自修复性是指在一定时间和温度下, 试样切断后再重新拼接在一起会自动修复并恢复到一定强度的性能, 用自修复率来表示。自修复性在水凝胶、涂料等材料中较为常见, 对聚氨酯体系来说获得自修复性需要进行一定的分子设计和改性。不同支链占比聚氨酯的自修复率如图 7 所示。

由图 7 可知, 聚氨酯的自修复效率随着加入支链占比的增加而明显提高, 尤其是当支链占比为 60% 时, 自修复率可以达到 70%, 自修复性良好, 这主要是由于支链加入后体系的结晶度和交联度降低。一方面, 通过动态热力学、原子力显微镜分析, 可知接入支链后体系的微相分离程度降低, 同时甲苯-2,4-二异氰酸酯自身不对称结构, 造成体系的结晶度降低。此外, 柔性分子聚乙二醇单甲醚中醚键的存在使得支链一端自由一端固定导致体系熵增, 分子链中非晶区的流动性增加; 另一方面, 支链嵌入到硬段中, 甲苯-2,4-二异氰酸酯的存在破坏了原有的硬段结构, 降低了体系的交联度, 为自修复性提供了有利条件。自修复性赋予聚氨酯材料更长的使用寿命, 具有重要意义。

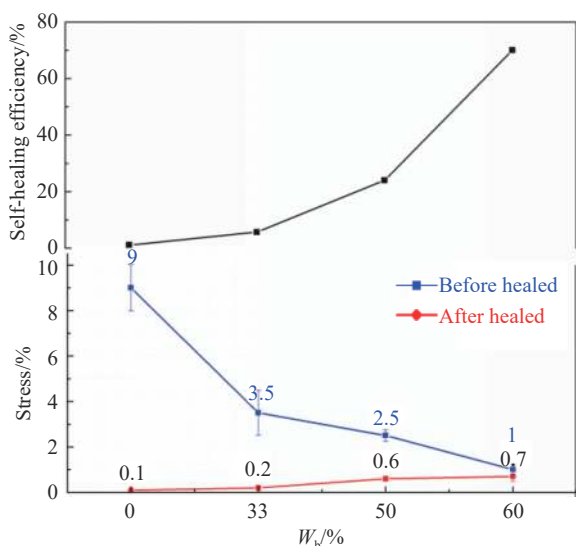


图 7 不同支链占比聚氨酯的自修复率变化曲线

Fig.7 Curve of self-repair rate of polyurethanes with different proportion of branched chains

因此, 长支链的引入, 不仅可以提高聚氨酯弹性体的阻尼性能, 而且赋予聚氨酯一定的自修复

性。引入长支链是制备兼具宽温域高阻尼性能和自修复性能聚氨酯一种行之有效的方法。

3 结论

本文引入预聚体制备含长支链的聚氨酯弹性体。通过动态热力学等测试方法研究了不同支链占比对聚氨酯阻尼性能的影响。结论如下:

(1) 长支链的引入可以提高材料的阻尼性能, 且随着支链占比的升高, 阻尼性能逐渐改善。当占比为 60% 时, 阻尼因子大于 0.3 的温度范围达到了 150 °C (-50 ~ 100 °C), 明显优于相关的研究 (100 °C), 同时有效频率范围 ($10^{-2} \sim 10^8$ Hz) 得到拓宽。

(2) 氢键是一个动态可逆过程, 其形成和解离不断消耗能量, 对提高聚氨酯的阻尼性能具有促进作用。通过将甲苯-2,4-二异氰酸酯与聚乙二醇单甲醚反应制备的预聚体作为长支链, 氨基甲酸酯基的存在显著地增强支链与主链间的氢键作用。支链占比越高, 氢键作用越强, 聚氨酯弹性体的阻尼性能越高。

(3) 基于聚氨酯分子的软硬段结构, 微相分离程度对阻尼性能具有不可或缺的影响。长支链中酯基和氨基的存在, 增强了支链与软硬段间的相容性, 且分子间软硬段界面模糊, 微相分离程度降低, 弹性体的阻尼性能提高。

(4) 长支链对改善聚氨酯的自修复性有积极作用, 对延长聚氨酯阻尼材料的使用寿命有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Xiao Y L, Wang J B, Yang Z P, et al. Finite element simulation and optimization design of the parameters of vibration reduction for damped wheels. *Noise Vib Control*, 2018, 38(3): 83
(肖玉兰, 王俊彪, 杨志鹏, 等. 阻尼车轮减振参数的有限元仿真与优化设计. *噪声与振动控制*, 2018, 38(3): 83)
- [2] Li B, Yang L B, Zhang B S, et al. Preparation of damping materials and its engineer applications on bridge bearing. *World Rubber Ind*, 2017, 44(3): 40
(李斌, 杨丽博, 张保生, 等. 高分子阻尼材料的制备及其在桥梁支座上的应用. *世界橡胶工业*, 2017, 44(3): 40)
- [3] Sun Y F, Gong J, Liu Y, et al. Viscous, damping, and mechanical properties of epoxy asphalt adhesives containing different penetration-grade asphalts. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(5): 47027
- [4] Niu W, Tang D M. Study on damping characteristics and microscopic mechanism of polymer modified mortar repair material. *Constr Technol*, 2017, 46(15): 85
(牛文, 唐德密. 聚合物改性砂浆修补材料阻尼特性及微观机理研究. *施工技术*, 2017, 46(15): 85)

- [5] Shi M X, Zheng J L, Huang Z X, et al. Synthesis of polyurethane pre-polymers and damping property of polyurethane/epoxy composites. *Adv Sci Lett*, 2011, 4(3): 740
- [6] Kumar D, Kumar N, Jindal P. Effect of MWCNTs on damping behavior of polyurethane based nanocomposites. *Mater Today Proc*, 2018, 5(2): 5636
- [7] Li H M, Yang Y L, Li Z P, et al. Preparation of high damping polyurethane with wide temperature range based on network structure designing. *Polym Mater Sci Eng*, 2017, 33(6): 146
(李翰模, 杨一林, 李志鹏, 等. 基于网络结构设计制备宽温域高阻尼聚氨酯弹性体. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6): 146)
- [8] Yan X Q, Yin Z H, Luo S, et al. Research progress of polyurethane damping materials. *China Adhes*, 2018, 27(4): 46
(闫晓琦, 尹朝辉, 罗顺, 等. 聚氨酯阻尼材料的研究进展. 中国胶粘剂, 2018, 27(4): 46)
- [9] Lee K S, Choi J I, Kim S K, et al. Damping and mechanical properties of composite composed of polyurethane matrix and preplaced aggregates. *Constr Build Mater*, 2017, 145: 68
- [10] Kim J M, Kim D H, Kim J, et al. Effect of graphene on the sound damping properties of flexible polyurethane foams. *Macromol Res*, 2017, 25(2): 190
- [11] Yu W W, Du M, Ye W J, et al. Relaxation behavior of layered double hydroxides filled dangling chain-based polyurethane/polymethyl methacrylate nanocomposites. *Polymer*, 2014, 55(10): 2455
- [12] Zhou R, Gao W Q, Xia L C, et al. The study of damping property and mechanism of thermoplastic polyurethane/phenolic resin through a combined experiment and molecular dynamics simulation. *J Mater Sci*, 2018, 53(12): 9350
- [13] Kausar A. Interpenetrating polymer network and nanocomposite IPN of polyurethane/ epoxy: a review on fundamentals and advancements. *Polym-Plast Technol Mater*, 2019, 58(7): 691
- [14] Yu W W, Zhang D Z, Du M, et al. Role of graded length side chains up to 18 carbons in length on the damping behavior of polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks. *Eur Polym J*, 2013, 49(6): 1731
- [15] Zhu Y D, He G W, Li H F, et al. Modification and damping performance of the polyurethane elastomers. *J Funct Mater*, 2014, 45(21): 21006
(朱耀东, 贺国文, 李衡峰, 等. 聚氨酯弹性体的改性及阻尼性能. 功能材料, 2014, 45(21): 21006)
- [16] Yu W W, Du M, Zhang D Z, et al. Influence of dangling chains on molecular dynamics of polyurethanes. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7341
- [17] Lee H S, Wang Y K, Hsu S L. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes. *Macromolecules*, 1987, 20(9): 2089
- [18] Xu K M, Zhang F S, Zhang X L, et al. Molecular insights into hydrogen bonds in polyurethane/ hindered phenol hybrids: evolution and relationship with damping properties. *J Mater Chem A*, 2014, 2(22): 8545
- [19] Zhou J H, Li H M, Lu X. Damping elastomer with broad temperature range based on irregular networks containing hyperbranched polyester and dangling chains. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(8): 2308
- [20] Ren L F, Chen T, Qiang T T, et al. Study on the preparation and properties of HBPU/PU blend films. *J Shaanxi Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2016, 34(1): 11
(任龙芳, 陈婷, 强涛涛, 等. 超支化聚氨酯/聚氨酯共混膜的制备及其性能研究. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2016, 34(1): 11)
- [21] Castagna A M, Wang W Q, Winey K I, et al. Structure and dynamics of zinc-neutralized sulfonated polystyrene ionomers. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2791
- [22] Yao K J. Study on surface performance of modified montmorillonite/polyurethane composites. *Polyurethane Ind*, 2018, 33(3): 10
(姚克俭. 改性蒙脱土/聚氨酯复合材料表面性能研究. 聚氨酯工业, 2018, 33(3): 10)
- [23] Castagna A M, Pangon A, Choi T, et al. The role of soft segment molecular weight on microphase separation and dynamics of bulk polymerized polyureas. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8438
- [24] Tian D D, Lv Z P, Wu Y K, et al. Preparation and properties of polyurethane/glycine-barium chloride semiorganic crystal composites. *Polym Mater Sci Eng*, 2016, 32(7): 136
(田丹丹, 吕志平, 吴怡康, 等. 聚氨酯/甘氨酸-氯化钡半有机晶体复合材料的制备与性能. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7): 136)