

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.006

石油沥青质改性聚氨酯阻尼减振材料的制备及性能

王健龙¹, 程建正¹, 肖双明¹, 汪汀², 魏浩¹

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 教育部超轻材料与表面技术重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 武汉第二船舶设计研究所, 武汉 430205)

摘要: 聚氨酯材料凭借其特有的微相分离结构, 在提供优异力学性能的同时又可以通过内部分子间的相对运动消耗大量能量, 是一种优异的阻尼减振材料。为了进一步提高该材料体系的力学性能与阻尼减振性能, 采用常压冷凝回流法提取纯净的石油沥青质填料, 选用双组分聚氨酯作为基体材料, 在保证体系充分混合的情况下, 制备了不同添加量的石油沥青质改性聚氨酯复合材料, 并对其进行了结构和形貌表征, 以及热性能与力学性能测试, 重点分析了复合材料的动态力学性能。结果表明, 石油沥青质的添加可以有效调节聚氨酯复合材料的各项性能, 随石油沥青质添加量增加, 复合材料的常规力学性能和动态力学性能呈现先升高后降低的规律性变化, 当石油沥青质添加量为聚氨酯双组分总质量的4%时, 复合材料综合性能最好, 损耗因子的峰值达到0.97, 相比纯聚氨酯材料提高了9%, 拉伸强度和断裂伸长率相比纯聚氨酯材料分别提高了74%和23%, 证明了制备的石油沥青质改性聚氨酯阻尼减振材料具有较好的力学性能与阻尼性能, 为后续开发高性能聚氨酯类阻尼减振材料提供了参考。

关键词: 聚氨酯; 阻尼减振; 石油沥青质; 改性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0038-09

Preparation and performances of polyurethane damping materials modified with petroleum asphaltene

WANG Jianlong¹, CHENG Jianzheng¹, XIAO Shuangming¹, WANG Ting², WEI Hao¹

(1. Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2. Wuhan Second Ship Design and Research Institute, Wuhan 430205, China)

Abstract : Polyurethane exhibits excellent mechanical properties and damping performance due to their unique microphase-separated structure, which enables significant energy dissipation through the relative movement between internal molecules. To further improve the mechanical and damping properties of the polyurethane materials, the pure petroleum asphaltene filler was extracted using the atmospheric pressure condensation reflux method, the two-component polyurethane was selected as the matrix material and the polyurethane composites modified with varying contents of petroleum asphaltene were prepared under homogeneous mixing conditions. The structural and morphological characterization, thermal and mechanical properties tests of the composites were carried out with the focus on dynamic mechanical properties analysis. The results demonstrate that the addition of petroleum asphaltene can effectively tune the various performances of the polyurethane composites, with the increase of petroleum asphaltene content, the conventional mechanical properties and dynamic mechanical properties of the composites show regular changes with first increase and then decrease. When the content of petroleum asphaltene is 4% of the total mass of the two components of polyurethane, the composite has the best comprehensive performances and achieves the peak loss factor of 0.97, which is 9% higher than that of pure polyurethane, along with 74% increase in tensile strength and 23% enhancement in elongation at break compared to pure polyurethane. These findings confirm that the petroleum asphaltene modified polyurethane composites possess superior mechanical properties and damping performance, which provides reference for the design of advanced polyurethane-based damping materials.

Keywords : polyurethane ; damping ; petroleum asphaltene ; modification

通信作者: 魏浩, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为海洋先进材料开发与工程应用; 汪汀, 副研究员, 主要研究方向为船用材料与应用工程

收稿日期: 2025-03-24

引用格式: 王健龙, 程建正, 肖双明, 等. 石油沥青质改性聚氨酯阻尼减振材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 38-46.

WANG Jianlong, CHENG Jianzheng, XIAO Shuangming, et al. Preparation and performances of polyurethane damping materials modified with petroleum asphaltene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 38-46.

随着高性能机械设备在各个领域的广泛应用,在产品性能得到大幅度提升的同时,由设备本身带来的巨大的能源功耗与结构摩擦等问题而引起的振动与噪声污染现象也日益显著,如何在保障有效产能的情况下,降低振动与噪声带来的负面影响,已成为工程领域亟待解决的核心问题之一,而采用具有阻尼和隔声功能的材料是降低振动噪声最简便、最有效的方法之一^[1]。聚氨酯材料的阻尼减振作用主要源于玻璃化转变温度附近分子运动产生摩擦从而消耗能量^[2],因其独特的黏弹性与良好的力学性能,已广泛应用于汽车、船舶、飞机、电器等众多领域^[3-4];然而,传统的聚氨酯材料由于其内部的分子结构较为简单^[5-6],能提供能耗的化学基团仅有氨基甲酸酯等弱氢键相互作用,因此,通过引入不同的填料或助剂对聚氨酯进行物理/化学改性,可以提高材料的各项性能,是聚氨酯材料领域的研究重点之一。

在石油加工过程中,沥青质通常被视为一种副产品^[7-8],其储量庞大但市场价值相对较低。但沥青质也因其低成本、天然丰富以及特有的化学性质,在材料的合成与改性方面展示了应用的可能性^[9-10]。在改性聚合物材料方面,由于沥青质表面含有极性官能团,这些极性官能团可以与聚合物材料中的特征基团如聚氨酯体系中的异氰酸酯基团发生反应,这不仅拓宽了沥青质本身的应用价值,更在聚合物材料领域方面展现出巨大的应用潜力。

Yi等^[11]采用环氧树脂与沥青混合来黏合剂,两者的共混显著提高了再生沥青黏合剂的拉伸强度、高低温性能和抗疲劳性能。Ignatenko等^[12-13]证明了沥青在环氧树脂基聚合物中的双重作用,沥青与双酚A的二缩水甘油醚混合物的反应同时增塑和增强了聚合物基体;Siddiqui等^[14]制备了沥青质填充的低密度聚乙烯复合材料,发现该复合材料具有更高的熔化和结晶行为,延缓了热诱导的降解,使材料具有更高的拉伸强度、储能模量和损耗模量;Han等^[15]将沥青中提取的沥青质作为填料引入到环氧树脂中,在环氧树脂的固化反应过程中,沥青质开始聚集并形成网络微观结构。沥青质的存在导致环氧树脂在高弹态的储能模量提高,玻璃化转变温度随着沥青质用量的增加略有增加,当添加质量分数5%的沥青质后,环氧树脂的拉伸弹性模量提高了4倍以上。Wu等^[8,16]研究了沥青质改性环氧树脂/苯

乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)的性能,研究结果表明由提纯后的沥青质作为新型增强填料混合制备得到的复合材料在玻璃态和高弹态的储能模量均显著增加,在不影响热稳定性的情况下加入沥青质略微提高了玻璃化转变温度,降低了材料的综合成本。

综上,虽然目前对于沥青改性聚合物材料的研究已经较为全面与深入,但针对其改性后的材料在阻尼减振领域的性能表征与机理探讨仍然较少,因此,选用在实验室即可大量稳定提取的石油沥青质作为改性填料,混合制备了具有良好阻尼性能的改性聚氨酯复合材料,研究了不同添加量的石油沥青质改性聚氨酯复合材料结构与性能的变化规律,并对材料微观形貌、热性能、常规力学性能、动态力学性能等进行了系统的表征与分析,揭示了不同添加量的石油沥青质填料对双组分聚氨酯材料的结构与性能(重点在动态力学性能)的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双组分聚氨酯:A组分为聚氨酯预聚体(由分子量为174.1的甲苯二异氰酸酯与平均分子量为1 000和2 000的聚丙二醇混合制备),B组分为固化剂及化学改性剂(正丁醇与工业稳定剂、抗氧化剂、促进剂等),工业级,青岛汇智领先新材料科技有限公司;

脱模剂:QQ-19,工业级,济宁三石生物科技有限公司;

消泡剂-5500:工业级,济宁三石生物科技有限公司;

甲苯(C_7H_8):分析纯,西陇化工股份有限公司;

正庚烷(C_7H_{16}):分析纯,西陇化工股份有限公司;

中性氧化铝(Al_2O_3):150~300 μm ,阿拉丁试剂股份有限公司;

精炼石油:工业级,山东天弘化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:FA1004N,上海精若科学仪器有限公司;

加热磁力搅拌器:IKA RCT Basic,德国IKA公司;

超声波材料乳化分散器:LC-1000,宁波立诚仪器有限公司;

小型抽水泵:DY-001,中山市多德立电器有限公司;

真空反应釜: AIR-5L, 上海欧河机械设备有限公司;

真空干燥烘箱: DZF-6021, 上海沪芮仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS20, 美国 Thermo Scientific 科技公司;

悬臂搅拌器: EUROSTAR 60 digital, 德国 IKA 公司;

顶置式电子搅拌器: EUROSTAR 20 数显型, 德国 IKA 公司;

万能拉力试验机: 3365, 美国 INSTRON 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA+1000, 法国 Metravib 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-204F1, 德国耐驰集团;

热重(TG)分析仪: TGA 3, 瑞士梅特勒-托利多集团。

1.3 不同石油沥青质添加量的双组分聚氨酯复合材料的制备

石油沥青质的提取参考 SH/T 0266-1992, 整个实验过程如图 1 所示。



图1 石油沥青质的提取流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of petroleum asphaltene extraction process

在 500 mL 的单口烧瓶内称取 80 g 的石油原料, 随后向瓶中缓慢倾倒 300 mL C_7H_{16} , 搅拌均匀; 将混合均匀的液体倒入干燥的三口烧瓶内, 随后搭建好回流冷凝装置后开始加热三口烧瓶至 $50^{\circ}C$, 待瓶内样品沸腾后关闭加热装置, 取下冷凝装置, 密封三口烧瓶, 室温静置 2 h; 将三口烧瓶中的溶液倒入滤纸中, 使其自然过滤, 接着用 C_7H_{16} 多次冲洗烧瓶, 确保残留物和滤液尽可能全部转移到滤纸上并通过滤纸过滤; 随后取出滤纸, 将其放入抽提器中, 取新的干燥烧瓶, 重新加入 250 mL C_7H_{16} 进行回流抽提操作, 控制液体流速在每秒 2~4 滴, 操作时间为 4 h, 直至从抽提器底部取出的 C_7H_{16} 在滤纸上无残留; 换回初次使用的样品瓶, 加入 300 mL C_7H_8 继续回流, 直至滤纸上的沥青质完全溶解流入瓶内; 随后再次

加热瓶身至 $60^{\circ}C$, 其目的在于使 C_7H_8 完全挥发, 当观察到瓶内无液体残留时, 停止加热, 取出石油沥青质, 称量后磨成粉末备用。

将已称量好的石油沥青质(聚氨酯复合材料的 A、B 组分质量比固定, 石油沥青质填料的添加量设定为占 A、B 组分质量之和的百分数)与聚氨酯的 B 组分共混后, 以 100 r/min 的速度超声搅拌 10 min。将 A 组分预聚体加入已搅拌好的含填料的 B 组分中, 随后以 700 r/min 的速度机械搅拌 5 min 以上, 将混合好的物料放入真空烘箱内进行第一次抽泡处理, 随后倒入模具中, 继续进行第二次抽泡处理, 两次抽泡的总时长控制在 25 min 左右, 将得到的样品放入 $80^{\circ}C$ 的烘箱中进行高温固化处理 24 h, 随后取出并在室温下放置 7 d 使样品完全固化后测试其性能。制备样品的配方见表 1, 制备流程如图 2 所示。

表 1 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料样品的配方

Tab. 1 Formulations of polyurethane composite samples with different petroleum asphaltene additions

Samples	A component mass/g	B component mass/g	Petroleum asphaltene addition/%
LQZ0	17.00	39.61	0
LQZ1	17.00	39.61	1
LQZ2	17.00	39.61	2
LQZ3	17.00	39.61	3
LQZ4	17.00	39.61	4
LQZ5	17.00	39.61	5

Notes: Petroleum asphaltene addition is percentage of the sum of the masses of polyurethane A and B components.

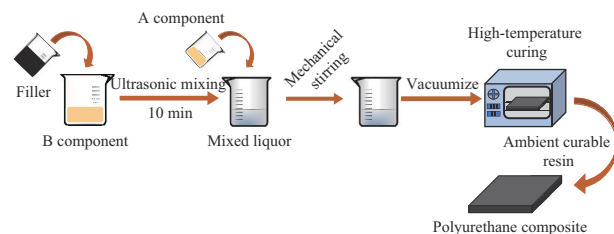


图2 聚氨酯复合材料样品的制备流程

Fig. 2 Preparation process for polyurethane composite samples

1.4 测试与表征

结构表征: 样品化学结构由 FTIR 在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内表征, 样品微观形貌由 SEM 在 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 的尺寸范围内表征, 将样品经液氮脆断后, 在 SEM 下观察断面并拍照, 此外利用 SEM 中的能量色散 X 射线谱(EDS)模式观察样品的元素分布情况。

DSC 测试: 样品规格为 2 mg 左右的正方体样块, 氮气的吹扫流量为 50 mL/min , 将样品在 $-50^{\circ}C$

下保温 5 min,随后以 10 °C/min 的升温速率升温至 80 °C,记录 DSC 曲线。

TG 测试:样品规格为 5 mg 的正方体样块,氮气的吹扫流量为 60 mL/min,样品测试温度范围为 30~800 °C,升温速率恒定为 20 °C/min,记录 TG 曲线。

动态力学性能测试:样品规格为 50 mm×10 mm×2 mm 的薄膜试样,测试温度范围为 -50~60 °C,升温速率为 3 °C/min,设置静态力 -5 N,动态力 1 N,测试频率 10 Hz。

常规力学性能测试:样品的测试温度为 25 °C,根据 GB/T 528-2009 对样品进行拉伸测试,拉伸速率恒定为 50 mm/min,所有试样均平行测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的化学结构表征

图 3 为石油沥青质及不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的 FTIR 谱图。石油沥青质的 FTIR 谱图可分为 4 个特征区域^[7],即氢键区波数 3 100~3 700 cm^{-1} 、脂肪族碳氢伸缩振动区波数 2 800~3 000 cm^{-1} 、C—O 键振动区波数 1 000~1 800 cm^{-1} 和芳香族碳氢弯曲振动区波数 600~900 cm^{-1} 。如图 3a

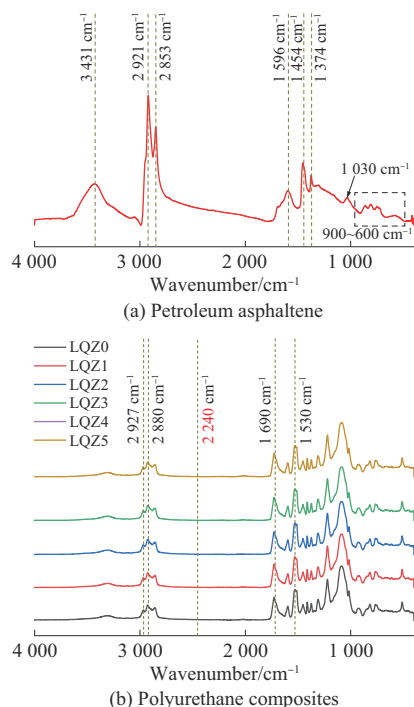


图3 石油沥青质及不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of petroleum asphaltene and polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

所示,3 431 cm^{-1} 处的特征峰为—OH 与 N—H 的共同伸缩振动峰,2 921 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 处的特征峰可以定义为甲基与亚甲基上非极性 C—H 键的对称与非对称伸缩振动峰,1 596 cm^{-1} 处的特征峰可以认为是苯环结构带来的吸收峰,而 1 374 cm^{-1} 与 1 454 cm^{-1} 处的特征峰则代表了甲基与亚甲基基团的对称与非对称结构的弯曲振动吸收峰,证明了石油沥青质分子内部饱和和碳氢结构的存在;1 030 cm^{-1} 处则为 S=O 的对称伸缩振动峰,该含硫官能团证明了亚砷结构的存在;而 600~900 cm^{-1} 区域内出现多组吸收峰则可以认为是芳烃结构的 C—H 键的面外弯曲振动造成的。上述特征峰的出现均有效证明了石油沥青质提取工艺体系的可靠性与稳定性。

进一步对不同添加量的石油沥青质改性的聚氨酯复合材料进行 FTIR 表征与分析,如图 3b 所示。该系列材料在 2 240 cm^{-1} 处均无异氰酸酯中—NCO 基团的特征吸收峰,说明聚氨酯材料体系中的—NCO 全部参与反应。2 927 cm^{-1} 和 2 880 cm^{-1} 处的特征峰是甲基与亚甲基上非极性 C—H 键的对称和非对称伸缩振动吸收峰,1 690 cm^{-1} 处是聚氨酯的特征峰,即氨基甲酸酯键上羰基 C=O 伸缩振动峰,1 530 cm^{-1} 处为 N—H 弯曲振动峰,是聚氨酯结构的又一特征峰。除了上述图 3b 中明显标注的特征峰外,1 600 cm^{-1} 处存在的弱峰为苯环骨架振动峰,700 cm^{-1} 左右的峰为苯环的—CH—面外变形峰,1 300 cm^{-1} 和 1 470 cm^{-1} 处为亚甲基的变形振动峰,1 100 cm^{-1} 处为醚键 C—O—C 的对称拉伸振动峰。从这 5 种复合材料的谱图不难看出,不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的特征峰出峰位置几乎相同,特征峰的高度也几乎一致,表明石油沥青质添加量对聚氨酯基体材料的化学结构影响较小。同时根据图 3 可以发现样品的总体官能团没有太大变化,这是由于石油沥青质本身的主体结构也是由 C, H 元素构成。至此,可以初步认为笔者采用的石油沥青质提取和聚氨酯复合材料制备工艺是成功的,得到的样品材料的化学结构与预期相吻合。

2.2 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的微观形貌表征

从石油中提取的石油沥青质粉末经过甲苯溶剂溶解后的微观形貌如图 4 所示,从图 4 可以看出石油沥青质的粒径在 1 μm 左右,且基本为形状规则的球状。

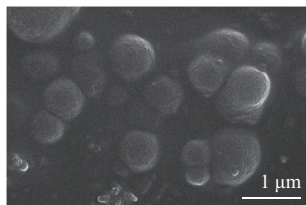


图4 石油沥青质的SEM形貌

Fig. 4 SEM morphology of petroleum asphaltene

不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料在SEM下的微观形貌如图5所示。由图5可知,石油沥青质均匀分散在聚氨酯基体材料中,添加石油沥青质的聚氨酯复合材料均具有较平整的断面,且结合紧密,并无波纹状现象出现。石油沥青质的加入,使聚氨酯复合材料内部出现微米级的颗粒,这些颗粒均匀分布在基体材料内部,但由于石油沥青质本身的自缔合倾向,这使得过量的石油沥青质在聚氨酯复合材料内部会出现团聚现象,从而影响材料的性能,这一点与后续的性能分析是对应的。

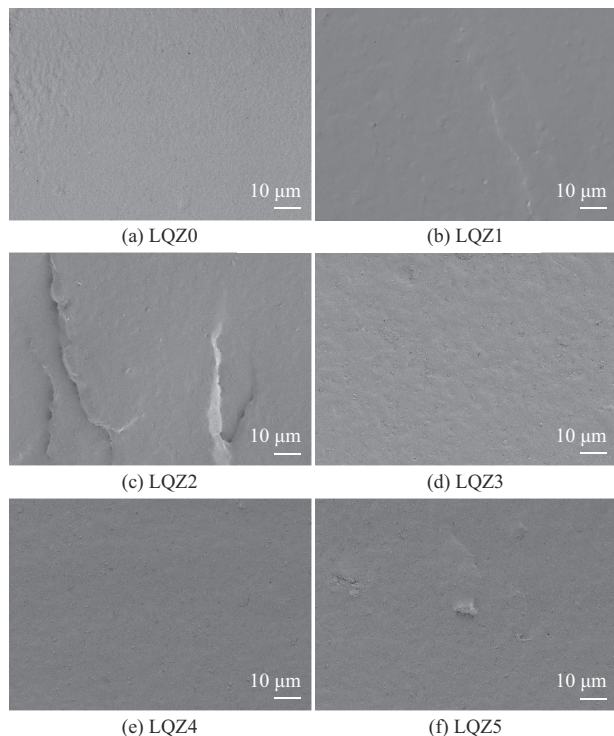


图5 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

为了进一步对石油沥青质改性的聚氨酯复合材料进行定性分析,对LQZ5样品进行了EDS表面元素分析,结果如图6所示。图6b和图6c是LQZ5样品中C元素和O元素的分布情况,可以看出材料中元素分布均匀。图6d和图6e表明,LQZ5样品中

含有S和P元素,这两种元素是石油沥青质独有而聚氨酯中不含有的元素,两者的出现说明石油沥青质已和聚氨酯基体材料结合成为整体,不存在工艺设计上的缺陷。

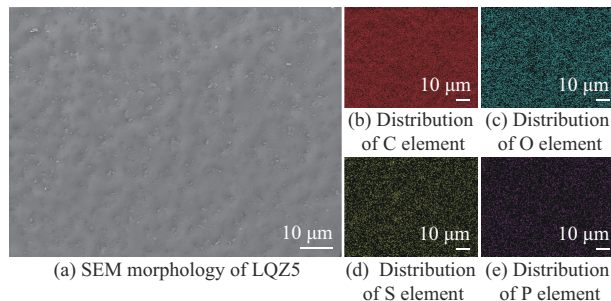


图6 LQZ5样品的EDS图谱

Fig. 6 EDS spectrum of LQZ5 sample

2.3 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的热性能分析

图7a为不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的DSC曲线,表2列出对应的玻璃化转变温度。从图7a曲线可以看出,所有样品仅有一个玻璃化转变温度,该现象说明复合材料的热力学共混效果达到了预期,侧面证明了填料与基体的充分混合,避免了热力学不相容的现象。经石油沥青质改性后的材料的玻璃化转变温度比纯聚氨酯的玻璃化转变温度稍有上升,但不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料间的玻璃化转变温度差异不大,这说明石油沥青质与聚氨酯基体材料之间确实存在相互作用,但石油沥青质添加量对材料本身的玻璃化转变影响程度很低,这与石油沥青质本身的性质有很大的关联^[18-19]。

不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的TG和DTG曲线如图7b-图7d所示。从TG曲线可以得到3个不同的主要参数:起始分解温度、最大降解温度和终止分解温度。起始分解温度与填料和聚合物基体之间的相互作用有关,石油沥青质的起始分解温度在400℃左右^[14],远高于聚氨酯的起始分解温度(250℃左右)。而随着石油沥青质的加入,复合材料的起始分解温度开始有所升高(具体参数可见表2),这是石油沥青质与聚氨酯相互作用的结果,两者的紧密结合会阻碍热分解产生的挥发性气体,使起始分解温度升高,复合材料的热稳定性有所提高;当分解温度升高到最大降解温度410℃左右时,此时为分解的第二阶段也是失重最显著阶段,聚氨酯和石油沥青质均发生分解;终止分解温

度为 550 °C 以后,材料分解后的残炭率随着石油沥青质添加量的增加呈现规律性增大趋势,聚氨酯复合材料的残炭率均高于聚氨酯材料,其中石油沥青质添加量为 5% 时的残炭率最高,高达 4.8%。这是因为石油沥青质是一种复杂的芳香分子混合物,分解后生成气体和焦炭,使材料分解后的残炭率增加。

从 DTG 曲线中可以看出聚氨酯复合材料呈现

出单一降解峰,不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的分解速率几乎相同。将 DTG 曲线最高峰附近的曲线图放大,如图 7d 所示,可以看出热分解最大失重峰随着石油沥青质添加量的增加逐渐向低温移动,这是因为体系中的杂原子形成的基团优先分解,而石油沥青质中除本身的芳香烃环结构外还含有氮、氧、硫等杂原子,导致材料受热后的分解温度偏低,热分解最大失重峰向低温移动。

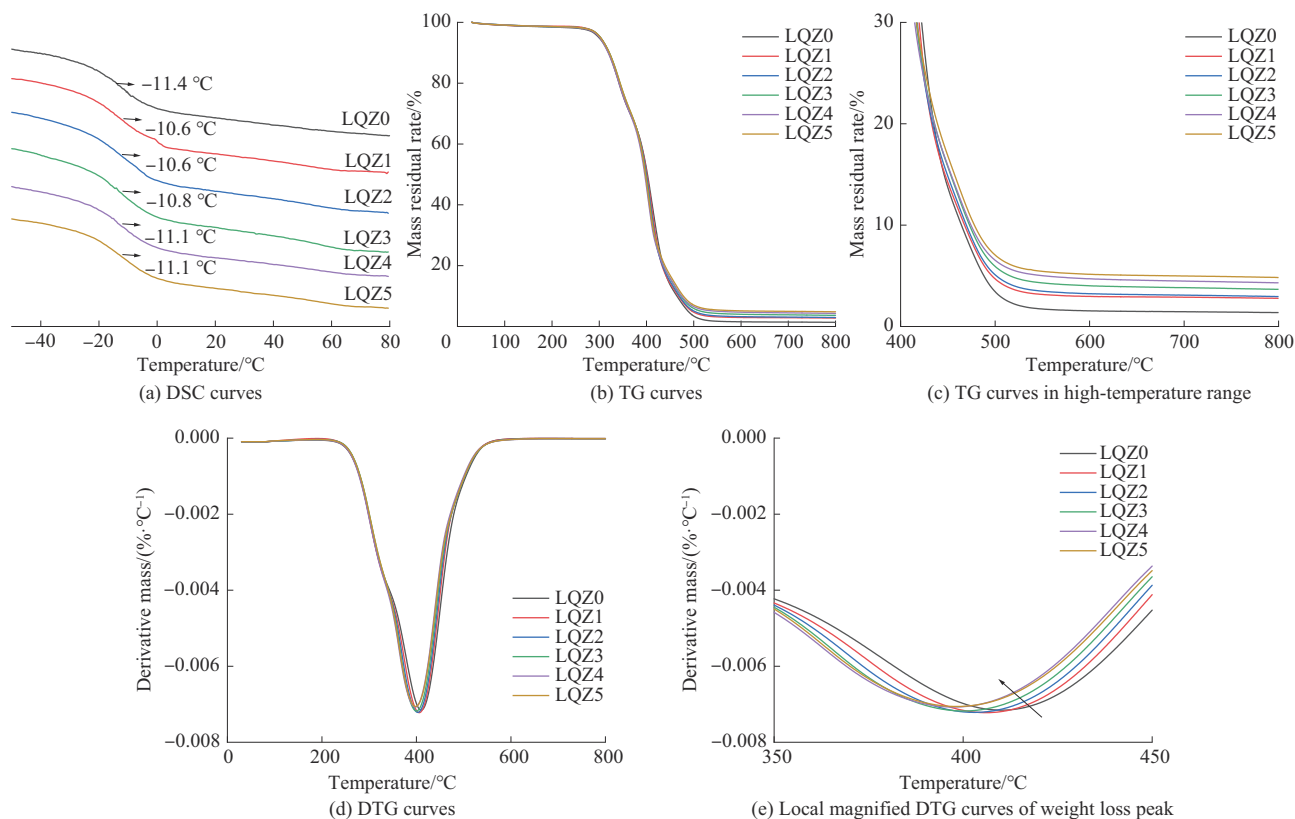


图 7 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的热性能表征结果

Fig. 7 Thermal properties characterization of polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

表 2 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的热性能参数

Tab. 2 Thermal performance parameters of polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
LQZ0	-11.4	251
LQZ1	-10.6	258
LQZ2	-10.6	264
LQZ3	-10.8	268
LQZ4	-11.1	272
LQZ5	-11.1	275

Notes: T_g is glass transition temperature; T_d is initial thermal decomposition temperature.

2.4 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的常规力学性能分析

图 8 为不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材

料的常规力学性能。与纯聚氨酯基体材料相比,加入石油沥青质的聚氨酯复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所增大,石油沥青质添加量为 4% 时为最佳添加量,拉伸强度达到了 5.46 MPa,与纯聚氨酯相比提高了 74%,很明显这得益于石油沥青质中引入的大量基团的补强作用,其中苯环与脂肪环类基团的刚性结构是为材料力学性能带来增益的主体,需要注意的是,杂原子的存在在一定程度上也会强化材料的拉伸性能,这是因为杂原子带来的轨道杂化会使聚氨酯材料内部的相结构更加紧密,促进了聚氨酯两相间的相互作用^[20],这对材料同样起到了性能增益的作用。

除拉伸强度外,石油沥青质添加量为 4% 的复

合材料的断裂伸长率达到了348.47%,与纯聚氨酯相比提高了23%。这离不开石油沥青质内的醚键等延展性良好的柔性官能团的作用,但无论是拉伸强度还是断裂伸长率,这种力学性能增益效果都会随着过量的石油沥青质的添加而终止,甚至出现力学性能降低的现象(参考LQZ5)。这一规律也恰好与前文SEM的微观形貌表征结果对应,即过高的石油沥青质添加量会使聚氨酯内部出现团聚现象,由此造成的结构缺陷会导致材料的力学性能下降。

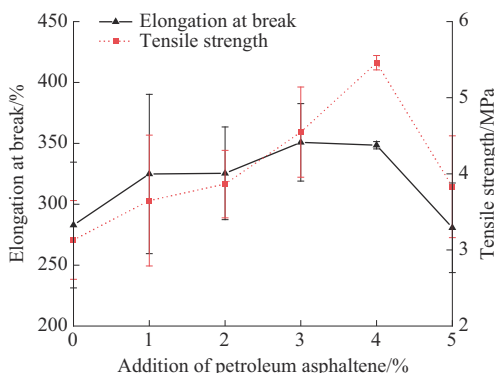
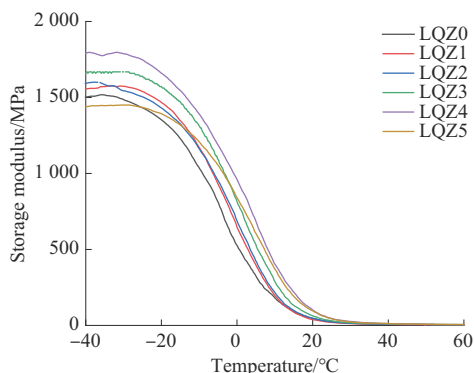


图8 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的拉伸强度与断裂伸长率

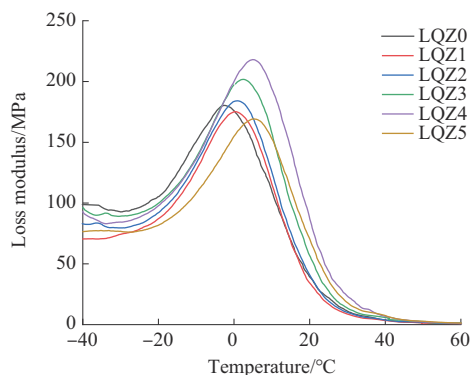
Fig. 8 Tensile strength and elongation at break of polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

2.5 不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的动态力学性能分析

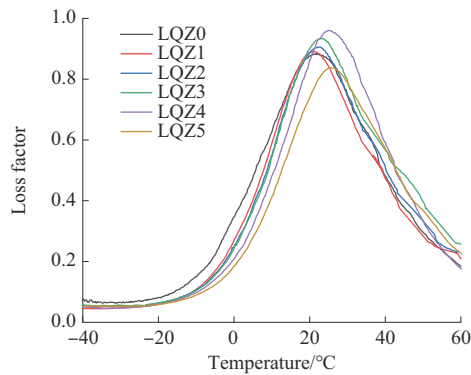
图9为不同石油沥青质添加量的聚氨酯复合材料的动态力学性能,可以看出整个材料体系的动态力学性能呈现规律性变化,且这一规律性与前文中的结构表征是对应的。图9a为储能模量曲线,可以看出,石油沥青质的引入提高了复合材料在低温下的储能模量,这是由于石油沥青质结构中存在诸如苯环一类的刚性基团,强化了聚氨酯体系的硬域^[21-23],使得其储能模量呈现上升的趋势。另外,这种上升趋势在温度越低的环境下越明显,这与分子链的运动有关,温度越低分子链的运动越缓慢,聚氨酯体系内软段的运动作用越不明显,此时刚性硬域的作用越突出,故而呈现了这种变化趋势。需要注意的是,LQZ5在低温下的储能模量变化规律与前4组样品相比是相反的,从SEM表征结果中可知LQZ5内部的石油沥青质已经开始出现大范围的团聚现象,这导致了填料与基体之间的相互作用大幅度降低,此时的填料反而开始破坏材料本身的结构,将体系内部的结构缺陷放大,导致了LQZ5在低温下的储能模量下降。而当石油沥青质添加量为



(a) Storage modulus



(b) Loss modulus



(c) Loss factor

图9 不同石油沥青质含量的聚氨酯复合材料的动态力学性能曲线

Fig. 9 Dynamic mechanical properties curves of polyurethane composites with different petroleum asphaltene additions

4%时,材料的储能模量在-40 °C时达到最大值,为1 798 MPa。

图9b为损耗模量曲线,作为样品做功时将能量变为热能的指标,链段之间的做功越多,耗能就越多,损耗模量就会得到提高。当石油沥青质的添加量较低时,材料的损耗模量变化较小,但其峰值仍然呈现规律性的右移,这与DSC测试结果呈现的玻璃化转变温度的变化规律是契合的。当石油沥青质添加量增加到3%和4%时,对于损耗模量曲线,无论是峰值还是整体的积分面积都得到了大幅度的增加,证明了适量的石油沥青质对聚氨酯材料进

行了有效的阻尼增益改性。与储能模量的变化趋势相同,LQZ5样品的损耗模量仍然呈现了大幅度下降现象。

图9c为损耗因子曲线,该曲线是材料阻尼性能的直观体现,可以直接反应出材料的能耗特性。从损耗因子曲线变化中可以看出,随着石油沥青质添加量的提高,在4%之前,材料的阻尼性能呈现稳定的提升,且最高峰向右发生偏移,当石油沥青质的添加量达到4%时,材料损耗因子峰值达到了0.97,比纯聚氨酯材料的损耗因子峰值(0.89)提高了9%,有效阻尼温域也呈现了一定程度的拓宽,这表明石油沥青质改性后材料整体的能耗性能得到提升,而这种提升离不开石油沥青质内部的多种化学结构与基体的相互作用:各类环类物质的加入及柔顺性长链的引入增加了各类分子间的摩擦运动,在这一基础上,石油沥青质和聚氨酯基体之间的单一共价键和弱氢键这两种分子力均得到了种类与数量上的提升,尤其是石油沥青质中本就存在的N—H键与C=O键的自由伸缩为复合材料提供了更多的氢键位点,氢键的裂解和重建导致了更多的能量耗散,从而改善了复合材料的阻尼性能;此外,石油沥青质的引入在一定程度上改变了聚氨酯本身的构象,其内部涵盖的柔性基团与刚性基团恰好为材料的硬段和软段提供了桥梁的作用,诱导两相间发生更强的相互作用,从而抑制相分离造成的材料性能缺陷。但是,一旦石油沥青质添加量过多,过量的石油沥青质会使材料内部出现团聚现象,这种现象造成较多的材料缺陷,已团聚的填料单元既无法发挥本来的增益作用,又在复合材料的内部形成了大量的不规则占用空间,使得聚合物本身的构象被严重破坏,分子链间的摩擦运动被抑制,降低了材料的阻尼性能。上述有关动态力学性能的分析与结论与前文微观形貌的表征与分析结果互相对应。

3 结论

(1)石油沥青质可以与双组分聚氨酯基体进行复合进而制备出性能稳定的聚氨酯复合材料,且随着石油沥青质添加量的增加,复合材料的内部微观结构会呈现规律性的由均匀态到内部出现团聚的非均匀态的过程变化,证明了石油沥青质添加量的变化对聚氨酯复合材料的微观结构起着规律性的调控。

(2)不同石油沥青质添加量的复合材料均呈现

单一的玻璃化转变温度,证明复合材料中聚氨酯基体和石油沥青质填料不存在热力学不相容的情况,此外,石油沥青质填料添加量的增加会使复合材料的初始分解温度升高,热稳定性得到增强。

(3)随着石油沥青质添加量的增加,聚氨酯复合材料的静态力学性能与动态力学性能都呈现规律性的变化,两者相关数据均呈现先增大后减小的趋势,这与复合材料的微观结构变化互相对应。而当石油沥青质添加量达到4%时,复合材料的整体性能最好,损耗因子峰值达到0.97,有效阻尼温域得到拓宽,阻尼性能最好,拉伸强度和断裂伸长率相比纯聚氨酯分别提高了74%和23%。

参考文献

- [1] CHEN W, HU S, ZHAO R D, et al. Study on performance optimization and physical properties testing of a new type of high thermal conductive damping coating[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2083(2). DOI:10.1088/1742-6596/2083/2/022001.
- [2] KURZINA E G, KOLMAKOV A G, BESPAL'KO S V, et al. Influence of structure on the dynamic properties of polymer damping composite materials[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2021, 2021(10):1 294–1 298.
- [3] LIU Q M. Stationary random response of non-viscously damped polymer matrix composite structure systems[J]. Composite Structures, 2018, 202:1–8.
- [4] ZHANG J, RICHARDS C M. Parameter identification of analytical and experimental rubber isolators represented by Maxwell models [J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2007, 21(7):2 814–2 832.
- [5] 杜宗罡,朱光明,秦瑞丰,等.形状记忆聚氨酯的发展现状及应用前景[J].中国塑料,2004,18(4):6–11.
DU Zonggang, ZHU Guangming, QIN Ruifeng, et al. Present situation and applications of shape memory polyurethane[J]. China Plastics, 2004, 18(4):6–11.
- [6] 吴艳玲,周强,罗清元,等.基于动态键的自修复聚氨酯弹性体材料的研究进展[J].材料导报,2024,38(z2):548–561.
WU Yanling, ZHOU Qiang, LUO Qingyuan, et al. Research progress of self-healing polyurethane elastomer materials based on dynamic bonds[J]. Materials Reports, 2024, 38(z2):548–561.
- [7] SAAD S, ZERAATI A S, ROY S, et al. Transformation of petroleum asphaltenes to carbon fibers[J]. Carbon, 2022, 190:92–103.
- [8] WU Z L, LIU X B, MA C, et al. Polymer additives with gas barrier and anti-aging properties made from asphaltenes via supercritical ethanol[J]. Advanced Science, 2024, 11(9). DOI: 10.1002/adv.202307619.
- [9] WU H C, KESSLER M R. Asphaltene:Structural characterization, molecular functionalization, and application as a low-cost filler in epoxy composites[J]. RSC Advances, 2015, 5(31):24 264–24 273.

- [10] HIGAKI Y, HATAE K, ISHIKAWA T, et al. Adsorption and desorption behavior of asphaltene on polymer-brush-immobilized surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20 385–20 389.
- [11] YI X Y, CHEN H M, WONG Y D, et al. The property evaluation of recycled asphalt binder composed of an epoxy resin polymer and aged asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 408. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.133777.
- [12] IGNATENKO V Y, KOSTYUK A V, KOSTINA J V, et al. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2020, 60(7):1 530–1 545.
- [13] IGNATENKO V Y, ANTONOV S V, KOSTYUK A V, et al. Composites based on polystyrene and asphaltenes[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, 92(12):1 712–1 717.
- [14] SIDDIQUI M N, REDHWI H H, YOUNAS M, et al. Use of asphaltene filler to improve low-density polyethylene properties [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(11):756–764.
- [15] HAN X C, SU W F, GONG J, et al. Microstructure and dynamic mechanical properties epoxy/asphaltene composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(3):2 209–2 219.
- [16] WU H C, THAKUR V K, KESSLER M R. Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(5):2 394–2 403.
- [17] 肖胜玉, 李茂林, 孙昱东. 沥青质中官能团结构和氢键的红外光谱表征[J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(3):99–103.
- XIAO Shengyu, LI Maolin, SUN Yudong. Characterization of functional groups and hydrogen bond of asphaltenes from petroleum and coal tar by infrared spectroscopy[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2022, 53(3):99–103.
- [18] LI M X, CHEN X, WANG Q X, et al. Studying the effects of asphaltene oxidation on wax crystallization and rheological properties in waxy crude oils[J]. *Fuel*, 2024, 362. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130767.
- [19] XIE S N, YI J Y, ZHAO H, et al. Micromorphology and micromechanical properties evolution of bitumen and bitumen fractions using atomic force microscopy considering temperature effect[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21):17 434–17 445.
- [20] QIAN Y H, DONG F H, WANG S S, et al. Ultrarobust, stretchable, and highly elastic supramolecular elastomer with hydrogen-bond interactions via sp^2 hybridized boron-urethane bonds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025. DOI: 10.1002/anie.202421099.
- [21] YANG Y, LI X D, JIANG H, et al. Carbon nanotubes grafted by polyurethane chains with dopamine-mediation to enhance the mechanical and damping properties of polyurethane elastomer[J]. *Polymer*, 2023, 280. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126041.
- [22] SIDDIQUI M N. Studies of different properties of polystyrene-asphaltene composites[J]. *Macromolecular Symposia*, 2015, 354 (1):184–190.
- [23] 王玉杰, 聂慧芳, 刘梓豪, 等. 不同脂环族硬段分布的自愈合聚氨酯的制备及性能[J]. *精细化工*, 2024, 41(12):2 652–2 659.
- WANG Yujie, NIE Huifang, LIU Zihao, et al. Preparation and properties of self-healing polyurethanes with different alicyclic-type hard segment distributions[J]. *Fine Chemicals*, 2024, 41(12): 2 652–2 659.