

# 咖啡渣改性聚氨酯基阻尼复合材料的制备与性能

耿雪<sup>1,2</sup>, 马驰<sup>1,2\*</sup>, 纪汉锋<sup>3</sup>, LEE Tin Sin<sup>4</sup>, 姜岩<sup>1,2</sup>, 马金宝<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 中国-西班牙材料联合实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 辽宁继诚环保科技有限公司, 辽宁 沈阳 110003; 4. 马来西亚拉曼大学 化学工程学院, 吉隆坡 50000)

**摘要:** 以改性咖啡渣(简称改性 CG)为填料、聚氨酯(PU)为基体,采用两步法制备了系列复合材料  $x\%$  CG $y$ -PU [其中,  $x\%$  为改性 CG 含量(以 PU 的质量计,下同),  $y$  为改性 CG 目数,下同]。采用 FTIR、SEM 和 EDS 对复合材料结构组成、微观形貌和元素分布进行了表征,采用动态粘弹谱仪(DMA)、TGA 和万能力学试验机考察了改性 CG 含量和改性 CG 目数对复合材料阻尼性能、热稳定性能、力学性能的影响。结果表明,当 150 目的改性 CG 含量为 10%时,制备的 10% CG150-PU 表现出最好的阻尼效果,损耗因子高达 0.66,且拉伸强度和断裂伸长率比 PU 分别提高了 34.0%和 12.9%,热稳定性能也得到了有效改善;改性 CG 目数会对复合材料的阻尼峰温域造成极大影响。

**关键词:** 聚氨酯; 咖啡渣; 阻尼材料; 力学性能; 热稳定性; 功能材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)04-0795-09

## Preparation and properties of coffee grounds-modified polyurethane-based damping composites

GENG Xue<sup>1,2</sup>, MA Chi<sup>1,2\*</sup>, JI Hanfeng<sup>3</sup>, LEE Tin Sin<sup>4</sup>, JIANG Yan<sup>1,2</sup>, MA Jinbao<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. China-Spain Joint Laboratory on Material Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. Liaoning Jicheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenyang 110003, Liaoning, China; 4. Department of Chemical Engineering, University Tunku Abdul Rahman, Kuala Lumpur 50000, Malaysia)

**Abstract:** A series of composite materials  $x\%$  CG $y$ -PU [where  $x\%$  is modified coffee grounds (referred to as modified CG) content (based on the mass of PU, the same below) and  $y$  is modified CG mesh number, the same below] were prepared by two-step method with modified CG and polyurethane (PU) as filler and matrix, respectively, and characterized by FTIR, SEM and EDS for analyses on the structure, microstructure and element distribution. The effects of modified CG content and mesh number on the damping, thermal stability and mechanical properties of composites were assessed by dynamic viscoelastic spectrometer (DMA), TGA and universal mechanical testing machine. The results showed that the 10% CG150-PU with 10% modified CG (150 mesh) exhibited the best damping effect and effectively improved thermal stability, with the loss factor as high as 0.66, and the tensile strength and elongation at break increased by 34.0% and 12.9%, respectively, compared with those of PU. The modified CG mesh number could greatly affect the damping peak temperature range of composites.

**Key words:** polyurethane; coffee grounds; damping materials; mechanical properties; thermal stability; functional materials

收稿日期: 2024-03-14; 定用日期: 2024-04-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240220

基金项目: 辽宁省中国-西班牙材料联合实验室项目(10700005); 辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(XLYC1807007); 2021年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2021JH1/10400091); 沈阳化工大学“达标立项”项目(512000001185)

作者简介: 耿雪(1997—),女,硕士生, E-mail: 1823820605@qq.com。联系人: 马驰(1979—),男,副教授, E-mail: lg\_365@163.com。

随着城市化进程的加快、装备制造和建筑交通业的迅猛发展,人们普遍受到了生产和生活中振动与噪音问题的困扰<sup>[1]</sup>。这类问题不仅会对仪器设备和建筑设施安全运行造成隐患,而且对人们的身心构成危害。解决这一难题最有效的途径之一是研制并应用高性能阻尼材料。

阻尼材料主要有:粘弹性阻尼材料(即高分子阻尼材料)、复合阻尼材料、陶瓷阻尼材料和智能阻尼材料。不同阻尼材料的阻尼特性差别很大。聚合物基阻尼材料的减振性能普遍优于金属、木材等材料,且制造工艺简单、来源广泛,已成为目前主要发展的阻尼材料<sup>[2]</sup>。聚合物材料的阻尼机理主要是由其自身结构决定的,独特的粘弹特性及聚合过程中形成的高分子链使其在交变应力场中发生位移迟滞,造成机械损失,在交变应力场下会出现位移滞后现象,从而导致力学损耗,表现出优异的阻尼效果。聚氨酯(PU)、环氧树脂、丁基橡胶和丁腈橡胶等都是常见的高分子阻尼材料,在常规工作温度和频率下都有很大的内耗峰。PU可塑性好、原料种类多、配方设计灵活度大、性能可调范围广,其特殊的软硬段结构赋予材料良好的耐磨性、耐溶剂性和减振性能,已成为国内外研究最广和最具应用价值的阻尼减振材料,在建筑、机械、军工、轻工、运输、医疗器械和石化等领域广泛应用,并有逐渐取代传统橡胶的趋势。然而,单一PU制备的阻尼材料存在有效阻尼温域窄、耐热性差等问题。此外,多元醇和异氰酸酯作为PU的两大主要原料,很大程度上依靠石油生产<sup>[3]</sup>,考虑到石油价格的不确定性和低碳发展的需求,高效环保的PU基阻尼材料的开发受到越来越多研究者的关注<sup>[4]</sup>。在众多PU环保改性的方法中,将生物质材料与PU进行共混/共聚改性已经成为重点研究方向之一<sup>[5]</sup>。生物质材料掺入到PU中,不仅能降低生产成本,还能保护环境,又能赋予材料一定的功能性<sup>[6-7]</sup>。SHAO等<sup>[8]</sup>将木纤维、竹纤维等掺入PU基体中,制备的生物基保温材料具有极低的导热系数 $[0.045 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ ,可作为良好的建筑保温材料;SON等<sup>[9]</sup>将稻壳加入到PU中,制备的复合材料具有更好的热稳定性、阻燃性和物理机械性能。咖啡渣(CG)是在生产或冲泡可溶性咖啡时获得的残渣。根据国际咖啡组织的统计,全世界每年约产生600万tCG,其含有大量的纤维素、木质素和氨基酸等有机化合物<sup>[10]</sup>,这些化合物具有环保、高生物相容性和低成本等特点。MASSIJAYA等<sup>[11]</sup>将CG和聚乳酸共混开发了可降解生物基复合材料,与纯聚乳酸相比,复合材料热性能和力学性能均得到改善;GARCIA等<sup>[12]</sup>以聚丙烯(PP)为基体,添加一定比例的CG,制备了CG/PP

绿色复合材料,与PP相比,CG/PP的弯曲模量增加了11%,起始降解温度提高了20℃,证明CG作为聚合物功能改性填料具有普适性。

本文拟采用两步法,改变改性CG的含量和目数,制备一系列CG改性PU阻尼复合材料(CG-PU),通过表征和测试,考察改性CG的含量和目数对复合材料微相结构、热稳定性、力学性能和阻尼性能的影响机制,并用分子动力学模拟来验证,以期CG改性PU复合材料的开发与应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚四氢呋喃二醇(PTMG,羟值56 mg KOH/g,平均相对分子质量2000,室温黏度1400 mPa·s),工业品,郑州阿尔法化工有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI-80),工业品,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA),工业品,苏州祥源化工有限公司; $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂KH560),工业品,南京曙光化工集团有限公司;丙酮,工业品,南京化学试剂有限公司;CG(阿拉比卡咖啡豆废料),瑞幸咖啡(沈阳)有限公司。

Nexus 470型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;JSM-7001F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;UltimMax100型能谱仪(EDS),北京新卓仪器有限公司;DTG-60H型热重分析仪(TGA),日本Shimadzu公司;DSC200型差示扫描量热仪(DSC),美国TA Instruments公司;RGL-30A型万能试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司;Diamon系列动态粘弹谱仪(DMA),美国Perkin Elmer仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 CG的预处理

首先,使用去离子水去除CG中的杂质,将充分水洗后的CG置于80℃烘箱中,干燥至质量恒定;然后,放入球磨机中以60 r/min的转速研磨4 h,筛分获得50、60、80、100、150目的CG;然后,将70.0 g CG加入到10.5 g含有质量分数0.5%硅烷偶联剂KH560的丙酮溶液中,室温下充分搅拌15 min;最后,将产物在60℃下干燥72 h,获得硅烷偶联剂KH560改性的CG(简称为改性CG)。

#### 1.2.2 复合材料(CG-PU)的制备

将适量改性CG加入到100.000 g(0.05 mol)真空脱水后的PTMG中,室温下机械搅拌0.5 h,以确保CG在多元醇中完全分散;按照计量称取

13.062 g (0.075 mol) TDI (羟基和异氰酸根物质的量比为 1.0 : 1.5), 分多次添加到上述混合物中, 在 80 °C 下持续反应 4 h 得到 PU 预聚体; 根据残留异氰酸根含量加入 6.680 g 固化剂 MOCA (羟基和氨基物质的量比为 1.0 : 0.5), 继续反应 10 min, 然后

将产物注入 Teflon 模具 (50 mm × 10 mm × 2 mm) 中, 80 °C 下固化 24 h、室温下继续固化 48 h, 制得复合材料, 记为  $x\%$  CGy-PU [其中,  $x\%$  为改性 CG 含量 (以 PU 的质量计, 下同),  $y$  为改性 CG 目数, 下同], 其制备过程示意图如图 1 所示。

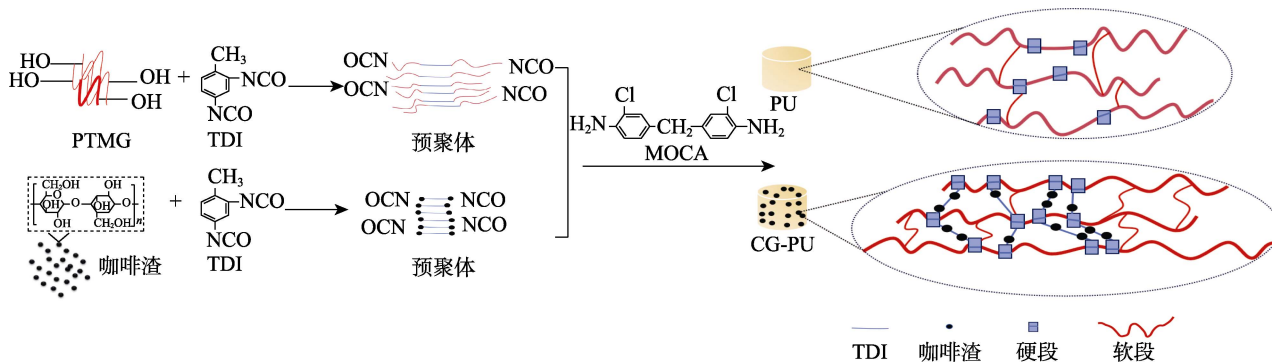


图 1 CG-PU 的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of CG-PU

按照上述制备过程, 固定改性 CG 含量为 5%, 调整改性 CG 目数, 将由改性 CG 目数为 50、60、80 和 100 制备的 CG-PU 分别记为 5% CG50-PU、5% CG60-PU、5% CG80-PU 和 5% CG100-PU; 调整 150 目改性 CG 含量, 将其含量为 5%、10%、15% 和 20% 制备的 CG-PU 分别记为 5% CG150-PU、10% CG150-PU、15% CG150-PU 和 20% CG150-PU。

### 1.3 表征方法和性能测试

#### 1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 采用全反射模式, 波数范围 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 16 次。SEM 测试: 对材料液氮脆断喷金后的断口进行 SEM 观察并拍照, 加速电压 20.00 kV。EDS 测试: 采用 EDS 测试材料包含的元素及其分布。

#### 1.3.2 性能测试

TGA 测试: 氮气氛围, 流量 50 mL/min, 温度 35~600 °C, 升温速率 10 °C/min。DSC 测试: 在高纯氮气保护下, 样品质量 5~8 mg, 首先升温至 150 °C 以消除热历史, 然后降至 -70 °C, 再进行二次升温至 180 °C, 升温/降温速率均为 10 °C/min。力学性能测试: 参照 GB/T 528—2009 标准按 I 型哑铃状试样进行制样, 采用万能试验机, 室温下拉伸速率为 50 mm/min, 对样品的拉伸强度和断裂伸长率进行测试, 数据取 5 个试样结果算数平均值。DMA 测试: 采用动态粘弹谱仪对材料的动态力学性能进行测试, 样品尺寸为 50 mm × 10 mm × 2 mm, 使用拉伸模式在氮气气氛下测试, 振动频率 1 Hz, 升温速率 3 °C/min, 温度范围 -80~150 °C。

### 1.4 分子动力学模拟

采用 Materials Studio (MS) 软件进行材料的分子动力学研究。首先, 利用 Visualizer 模块分别构建 PU 和 CG 中多元糖的结构单元, 由于 CG 中的成分比较复杂, 主要成分是多元糖, 其中包括纤维素、木质素和半纤维素, 所以采用多元糖来代替 CG 的结构<sup>[13]</sup>; 然后, 通过 Amorphous Cell 模块构建 PU、5% CG150-PU、10% CG150-PU、15% CG150-PU、20% CG150-PU 的分子模型, 并对模型进行 100 万步的能量优化, 在此过程中选取能量最低的结构作为此次分析的分子链结构模型。结构优化完成后, 在 Forcite 模块中进行时间为 100 ps, 温度为 298~600 K 的退火处理, 待体系完全松弛后进行分子动力学计算。在恒温恒容 (NVT) 系综下进行, 模拟力场为 Compass II, 步长 0.5 fs, 模拟时长 200 ps。最后, 对平衡后体系的自由体积分数 (FFV) 与结合能 ( $E_{\text{binding}}$ ) 进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 PU、CG 和  $x\%$  CG150-PU 的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, 对于 CG 来说, 1200~900  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 CG 中纤维素和木质素 C—O 和 C—O—C 键的伸缩振动, 1450  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为木质纤维素 C=O 键的伸缩振动, 3500~3000  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 和 N—H 键的伸缩振动。在  $x\%$  CG150-PU 的 FTIR 谱图中, 1270 和 1100  $\text{cm}^{-1}$  处的

吸收峰为聚醚多元醇中 C—O—C 和 C—O 键的伸缩振动, 1540 和 1517  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为氨基甲酸酯中 C—N 和 N—H 的伸缩振动和弯曲振动。1700  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为产物中氨基甲酸酯基团 C=O 键的伸缩振动。2950 和 2850  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 的不对称和对称伸缩振动。另外, 3500~3000  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 并且随着 CG 含量的增加其出现的位置逐渐向低波数方向移动, 峰形也逐渐增大, 这是因为, CG 中的纤维素、木质素以及氨基酸含有大量的羟基, 其不仅可与异氰酸根反应, 而且可与氨基甲酸酯基团形成氢键, 随着改性 CG 含量的增加, 这种相互作用也不断增强, 体系内氢键的数量增多, 氢键的形成使电子云密度平均化, 促使 FTIR 谱图的峰形变宽, 强度也有所增强, 这种强烈的相互作用可能会对材料的性能产生影响。

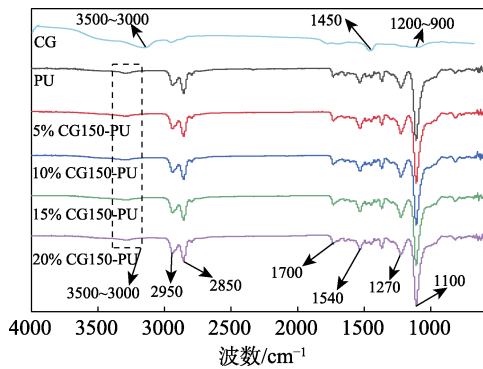


图 2 PU、CG 和 x% CG150-PU 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of PU, CG and x% CG150-PU

### 2.1.2 SEM 和 EDS 分析

图 3 为 CG、PU 和部分 x% CGy-PU 的 SEM 图和 EDS 元素分布。

从图 3a 可以看出, CG 颗粒呈多边形, 直径约为 250  $\mu\text{m}$ , 表面凹凸起伏不平。从图 3b 可以看出, CG 主要含有 C、O、N 元素, 质量分数分别 54.97%、32.78%、10.06%, 另外, 含有少量的 S、K、Ca、Zn 元素, 其总质量分数为 2.19%。从图 3c 可以看出, PU 均匀且规整。从图 3d 可以看出, CG 颗粒被 PU 包裹, 在 PU 基体内部分布均匀, 且两者界面模糊, 说明改性 CG 含量为 5% 时, CG 与 PU 具有良好的相容性; 从 EDS 谱图可见, CG 的特征 S 元素均匀分布在 PU 基体内部, 表明 CG 在 PU 基体中具有良好的分散性。这是因为, CG 中含有大量的生物活性物质, 在与 PU 链的交联和相互作用过程中, CG 颗粒的整体或部分被包裹在基体结构内, 较好地分散在 PU 内部。从图 3e 可以看出, 20% CG150-PU 的断面变得更加粗糙, 均一性降低, 甚至出现局部聚

集现象。从图 3f、g 可以看出, 改性 CG 目数的变化 (50~100 目) 对其在 PU 内部的分散效果影响不大。但改性 CG 目数的增大会导致其与聚合物基体的相容性变差 (图 3g)。

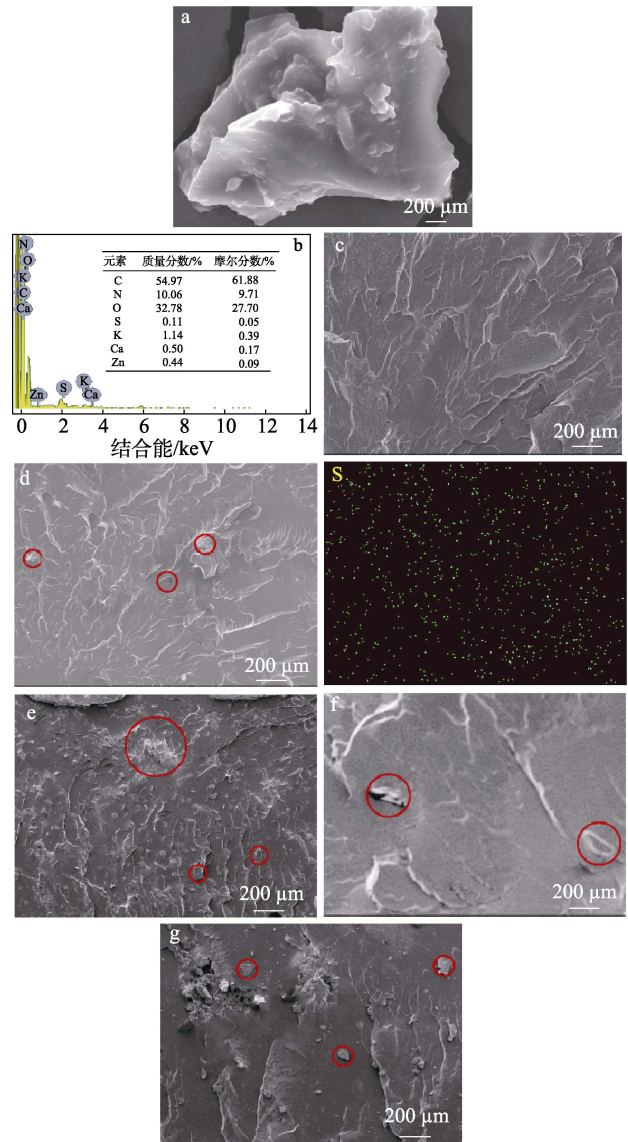


图 3 CG、PU 和部分 x% CGy-PU 的 SEM 图和 EDS 元素分布  
Fig. 3 SEM images and EDS element distribution Mapping of CG, PU and some x% CGy-PU

## 2.2 性能分析

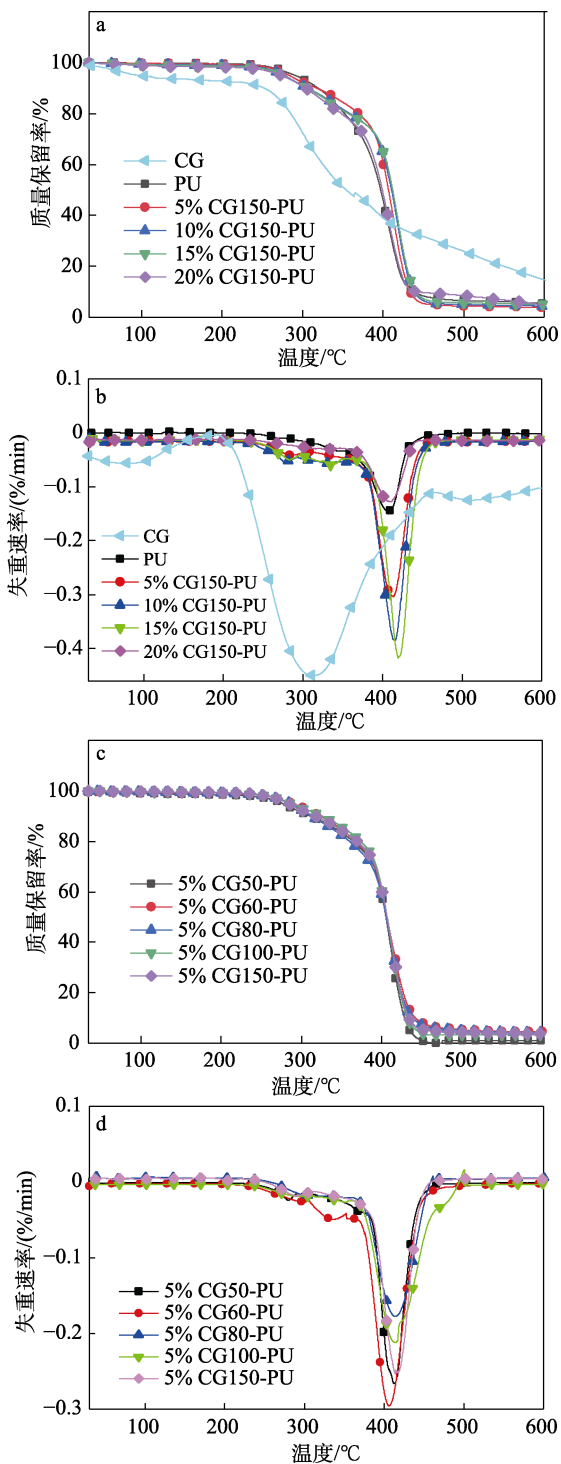
### 2.2.1 TGA 分析

图 4 为 CG、PU 和 x% CGy-PU 的 TGA 和 DTG 曲线, 其热解过程的特征数据见表 1。

从图 4a、b 可以看出, 纯 PU 的热分解过程包括两个阶段: 第一个阶段在 240~350  $^{\circ}\text{C}$ , PU 中的

异氰酸酯硬段开始分解成二酰亚胺、烯炔和二氧化碳; 第二个阶段则发生在 360~450 °C, 主要为 PU 中软段多元醇快速分解, 样品质量快速损失, 当温度达到 450 °C 后多元醇已经基本分解完全, 少量残余物为异氰酸酯并缓慢分解。由表 1 可知, 与纯 PU (291.1 °C) 相比, 加入 CG 后所有复合材料的初始分解温度 ( $T_{5\%}$ ) 均有所下降 (287.8~274.1 °C)。

从图 4a 还可以看出, 随着改性 CG 含量从 5% 增至 20%,  $x\%$  CG150-PU 的  $T_{5\%}$  (283.6~274.1 °C) 逐渐降低, 表明其热稳定性逐渐变差, 这是因为, 虽然改性 CG 可与 PU 基体形成较好的结合, 但纯 CG 的  $T_{5\%}=127.9$  °C, 需要吸收的热量低于 PU 分解的热量。另外,  $x\%$  CG150-PU 的热分解 20% 失重温度 ( $T_{20\%}$ ) (352.8~369.6 °C) 均高于纯 PU (352.2 °C), 这是因为, CG 中纤维素、木质素等分解后产生的积炭对热的传导产生一定阻隔作用, 因此, CG 的加入对于 PU 基体软段分解过程具有一定的延迟作用, 可以有效提升该阶段的热稳定性。



a、b— $x\%$  CG150-PU; c、d—5% CG $y$ -PU

图 4  $x\%$  CG $y$ -PU 的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 4 TGA and DTG curves of  $x\%$  CG $y$ -PU

表 1 PU、CG 和  $x\%$  CG $y$ -PU 的 TGA 数据  
Table 1 TGA data of PU, CG and  $x\%$  CG $y$ -PU

材料	分解温度/°C	
	$T_{5\%}$	$T_{20\%}$
PU	291.1	352.2
CG	127.9	285.5
5% CG150-PU	283.6	369.6
10% CG150-PU	277.8	359.1
15% CG150-PU	276.2	357.0
20% CG150-PU	274.1	352.8
5% CG50-PU	278.9	365.6
5% CG60-PU	281.0	368.3
5% CG80-PU	286.8	368.9
5% CG100-PU	287.8	374.2
5% CG150-PU	283.6	369.6

从图 4c、d 和表 1 可以看出, 改性 CG 目数对 5% CG $y$ -PU 热稳定性的影响小于改性 CG 含量的影响。5% CG50-PU、5% CG60-PU、5% CG80-PU、5% CG100-PU 的  $T_{5\%}$  (278.9~287.8 °C) 和  $T_{20\%}$  (365.6~374.2 °C) 变化幅度均不大, 5% CG100-PU 的  $T_{20\%}$  最大 (374.2 °C), 比 5% CG50-PU 的  $T_{20\%}$  (365.6 °C) 提高了 8.6 °C。这是因为, 在改性 CG 含量相同的条件下, 大目数 CG 更容易与基体充分接触, 形成更紧密的结合, 从而使热分解温度逐渐升高, 与 5% CG150-PU 相比, 其  $T_{5\%}$  下降了 4.2 °C,  $T_{20\%}$  下降了 4.6 °C, 这是由于粒径过小, 易发生团聚, 使体系的相容性逐渐变差, 热稳定性降低。

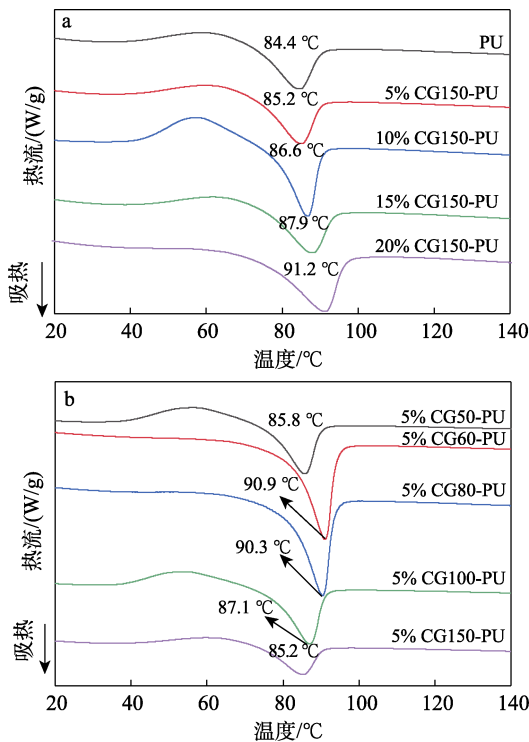
### 2.2.2 DSC 分析

图 5 为  $x\%$  CG $y$ -PU 的 DSC 曲线。

DSC 峰来源于材料软段熔融吸热的过程, 从图 5a 可以看出, 与纯 PU (84.4 °C) 相比, CG 加入后, 5% CG150-PU、10% CG150-PU、15% CG150-PU、20% CG150-PU 熔点温度 (85.2~91.2 °C) 均升高, 这是因为, CG 分散于基体中发挥填料作用形成交联, 促进 PU 分子链重排而增强其结合能力, 需要

吸收更高的热量；随加入改性 CG 含量的增加，其与 PU 基体之间的结合更加紧密，且 CG 导热率较低，因此 CG-PU 的峰值温度向高温方向移动。

从图 5b 可以看出，改性 CG 目数对熔点温度整体的影响并不显著，但当改性 CG 目数为 150 目时，改性 CG 会破坏 5% CG150-PU 的规整性，使其峰变宽并且峰值向低温方向（85.2 °C）移动。



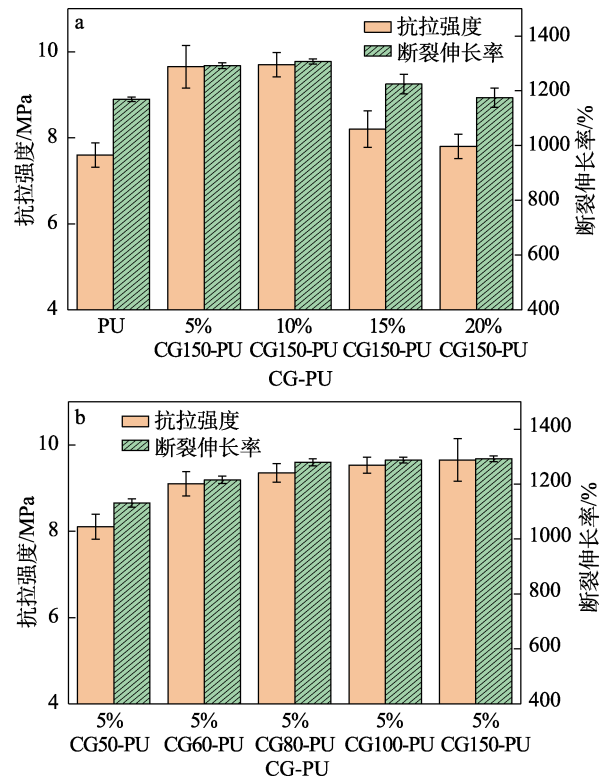
a—改性 CG 含量对 x% CG150-PU 熔点温度的影响；b—改性 CG 目数对 5% CGy-PU 熔点温度的影响

图 5 x% CGy-PU 的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of x% CGy-PU

### 2.2.3 力学性能分析

图 6 为 x% CGy-PU 的拉伸强度与断裂伸长率曲线。

从图 6a 可以看出，与纯 PU 相比，随着改性 CG 含量的增加，x% CG150-PU 的抗拉强度和断裂伸长率均呈现出先升高后降低的趋势。10% CG150-PU 的抗拉强度和断裂伸长率均最大，分别为 9.90 MPa 和 1313%，与纯 PU（7.39 MPa 和 1163%）相比，分别提升了 34.0%和 12.9%。这是因为，CG 中的羟基与 PU 基体中的异氰酸根反应形成了氢键和共价键，增加了 PU 基体和 CG 的结合能，CG 在聚合物中起到了补强剂的作用；但当改性 CG 含量为 15% 和 20% 时，抗拉强度和断裂伸长率下降，这是因为，CG 添加过多时，体系黏度相应增加，致使 CG 分散性降低，导致局部聚集，使复合材料体系中孔隙和缺陷增多，从而导致样品的力学性能降低。



a—改性 CG 含量对 x% CG150-PU 力学性能的影响；b—改性 CG 目数对 5% CGy-PU 力学性能的影响

图 6 x% CGy-PU 的抗拉强度和断裂伸长率曲线

Fig. 6 Tensile strength and elongation at break curves of x% CGy-PU

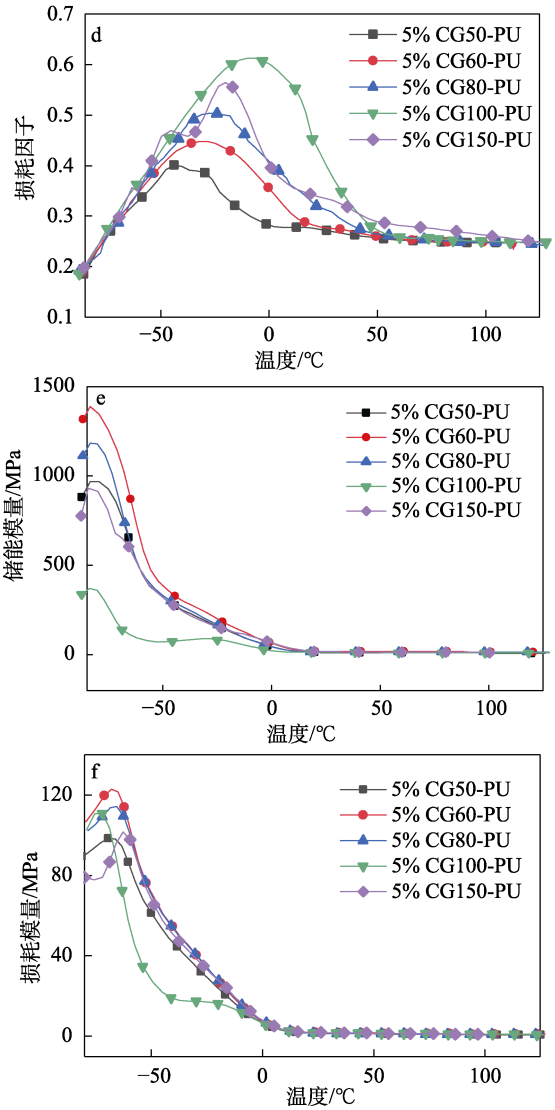
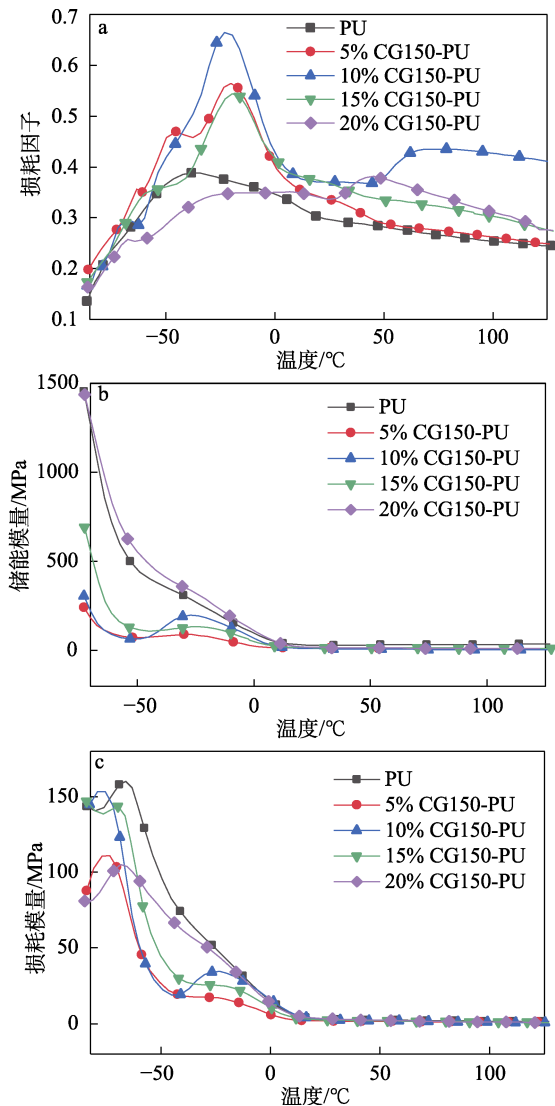
从图 6b 可以看出，改性 CG 目数对材料的力学性能也有一定影响，改性 CG 目数从 50 目增大到 100 目时，复合材料的抗拉强度和断裂伸长率均逐渐升高，这是因为，当改性 CG 目数增大时，改性 CG 粒子与基体之间的接触面积增大，致使两者间的结合能增强，使复合材料的力学性能得到提高。但当改性 CG 目数为 100~150 目时，力学性能的升高幅度变小。当改性 CG 目数为 100 目，5% CG100-PU 的最大抗拉强度和断裂伸长率分别达到了 9.70 MPa 和 1295%，与纯 PU 相比明显提升。

### 2.2.4 阻尼性能分析

目前，聚合物材料阻尼性能普遍采用动态热机械法来评价，通过测试材料 DMA 曲线中损耗因子（tanδ）的峰值和峰形宽度来判断其阻尼性能的好坏，损耗因子峰值越大、峰形越宽，阻尼性能越好<sup>[14]</sup>。

从图 7a 可以看出，与纯 PU 相比，随着改性 CG 含量的增加，复合材料损耗因子呈先增加后减小的趋势。10% CG150-PU 损耗因子最高，为 0.66，阻尼效果较好。这是因为，改性 CG 与 PU 具有良好结合性，随着改性 CG 含量的增加，聚合物的分子链运动会变得更加困难，在受到外界振动时，需要消耗更多的机械能才能使分子链发生运动，因此阻

尼性能增加, 样品的阻尼峰值升高, 温域变宽; 从图 7b 可以看出, 当改性 CG 含量过大时, 一方面改性 CG 在基体中易发生团聚, 分散性变差, 很多改性 CG 粒子与 PU 并未发生充分接触; 另一方面会导致复合材料的刚性过大, 储能模量大幅增加。从图 7c 可以看出, PU 基体与改性 CG 的摩擦损耗减少, 损耗模量减少, 所以作为损耗模量和储能模量之比的损耗因子会减小, 材料阻尼性能变差。从图 7d 可以看出, 改性 CG 目数为 50 目时, 损耗因子随温度变化曲线为双峰形态, 说明由于改性 CG 的目数过小, 体系的相容性逐渐变差, 出现了多相结构; 当改性 CG 目数 > 50 目 (60~100 目), 双峰消失, 改性 CG 与 PU 基体的相容度变好, 结合面积增大, 改性 CG 与 PU 结合得更紧密, 阻尼峰的温域逐渐变宽, 且峰值向高温方向移动, 5% CG100-PU 的损耗因子最高, 达到了 0.61。从图 7e 可以看出, 当改性 CG 目数为 150 目时, 过小改性 CG 含量破坏了复合材料的规整性, PU 的链段运动受到的限制变大, 使储能模量增大。



a、b、c—x% CG150-PU; d、e、f—5% CGy-PU  
图 7 x% CGy-PU 的损耗因子 (a、d)、储能模量 (b、e) 和损耗模量 (c、f)

Fig. 7 Loss factor (a, d), storage modulus (b, e) and loss modulus (c, f) of x% CGy-PU

从图 7f 可以看出, PU 基体与改性 CG 的摩擦减少, 损耗模量下降, 导致损耗因子随温度变化曲线变回双峰形态, 温域变窄且峰值向低温方向移动, 阻尼性能变差。

## 2.3 分子动力学模拟结果分析

### 2.3.1 自由体积分析

图 8 为 5% CG150-PU、10% CG150-PU、15% CG150-PU、20% CG150-PU 的自由体积示意图, 图 9 为其自由体积分数统计图。

根据 Fox 和 Flory 的自由体积理论, 液体或固体的体积由两部分组成: 一部分是被分子占据的占有体积 ( $V_o$ ); 另一部分是未被占据的自由体积 ( $V_f$ )。  $V_f$  是由原子的尺寸缺陷和无规堆砌而产生的空穴, 其存在为原子、分子的活动提供空间。由于不同模

型的自由体积不便直接比较,因此,通常转为对自由体积体积分数(%)的比较。自由体积体积分数的大小反映分子的活性,其计算公式<sup>[15]</sup>为:  $FFV/\% = V_f / (V_f + V_0) \times 100$ 。自由体积体积分数越大,分子链运动能力越强;自由体积体积分数越小,聚合物堆砌越紧密,分子间内摩擦也会随之增大。从图 9 可以看出,随着改性 CG 含量的增加,复合材料的自由体积体积分数逐渐下降,由 5% CG150-PU 的 13.27% 逐渐降至 20% CG150-PU 的 7.09%。这是因为,PU 体系的部分空间被改性 CG 粒子占据,阻碍了分子链段运动,导致分子链段运动范围减小。改性 CG 含量的增加,增强了分子间相互作用,增大了分子间氢键的影响,导致聚合物链段堆砌更紧密,自由体积体积分数相应降低,分子间内摩擦增大,损耗因子增大,阻尼性能得到提升。

这是因为,PU 体系的部分空间被改性 CG 粒子占据,阻碍了分子链段运动,导致分子链段运动范围减小。当改性 CG 含量为 5% 和 10% 时,较少的改性 CG 可与 PU 基体发生交联反应,使越来越多的链段开始自由运动,分子链间的协同作用使储能模量迅速降低;当改性 CG 含量为 15% 和 20% 时,大量的改性 CG 占据了 PU 体系的部分空间,限制了分子链的运动,高分子链段被“冻结”,形变主要由高分子链中原子间的化学键的键长、键角的改变产生,此时材料的储能模量较高,且随着改性 CG 含量的增大而增加(图 7c)。而损耗模量随着改性 CG 含量从 5% 增至 20% 而先增大后减小,这是因为,改性 CG 与 PU 基体间形成的强界面效应增加,当材料被动接受外界的振动时,内部的摩擦增大,消耗的能量增大,因而损耗模量增大;但当改性 CG 含量继续增加,改性 CG 的堆积会减小材料内部的摩擦,从而使能量消耗减小,损耗模量随之减小。所以材料的损耗因子呈现先高后低的趋势。

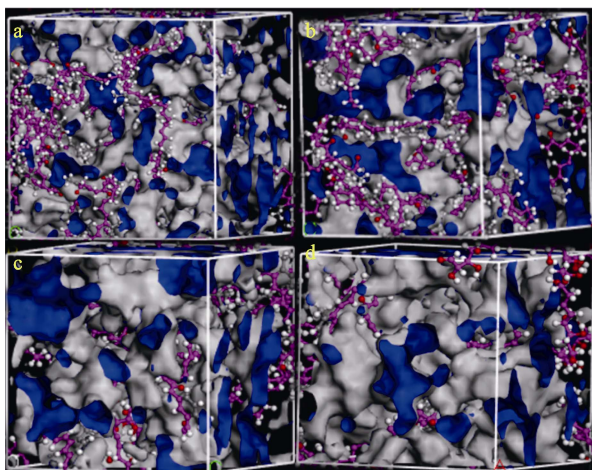
从图 9 还可以看出,随改性 CG 含量的增加,复合材料的自由体积体积分数逐渐下降,交联反应更剧烈,逐渐形成堆积网络,网络节点也更紧密,所以在大变形的情况下,复合材料可抵御更大的应力,同时断裂时产生更大形变,抗拉强度和断裂伸长率均得到提升,力学性能增强。10% CG150-PU 的力学性能效果最好。然而,15% CG150-PU 和 20% CG150-PU 自由体积体积分数逐渐降低,但断裂伸长率却骤然下降,这是因为,当改性 CG 含量过大时,大量的改性 CG 粒子易发生团聚,可能造成局部缺陷,改性 CG 与 PU 基体间的接触减少,界面黏结减少,此时的复合材料体系中结构的消极影响大于相互作用能的积极影响,因而断裂伸长率随着改性 CG 含量的增加逐渐减小。图 8 仿真呈现的是分散良好的模拟结构,对这种聚集现象体现不出来,模拟不充分,所以复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈先高后低的趋势。

### 2.3.2 结合能分析

表 2 为 5% CG150-PU、10% CG150-PU、15% CG150-PU、20% CG150-PU 分子模型的结合能。

表 2 x% CG150-PU 的结合能  
Table 2 Binding energy of x% CG150-PU

复合材料	能量/(kJ/mol)			
	$E_{total}$	$E_{PU}$	$E_{CG}$	$E_{binding}$
5% CG150-PU	-20476.74	-18852.59	171.58	1795.73
10% CG150-PU	-7585.18	-6112.35	-323.23	7585.18
15% CG150-PU	-4559.21	-5960.52	-315.26	1716.58
20% CG150-PU	-9883.02	-8402.35	-107.50	1373.17



a—5% CG150-PU; b—10% CG150-PU; c—15% CG150-PU; d—20% CG150-PU

图 8 x% CG150-PU 自由体积示意图

Fig. 8 Schematic diagram of free volume of x% CG150-PU

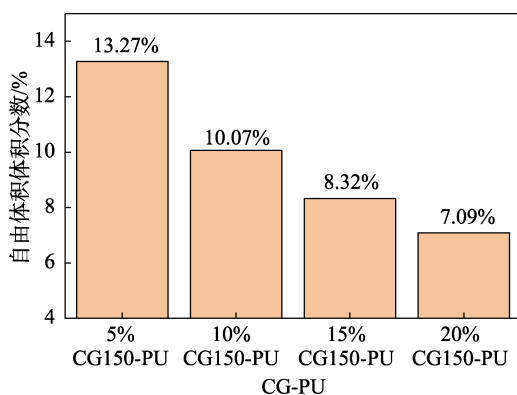


图 9 x% CG150-PU 自由体积的体积分数统计图

Fig. 9 Statistical chart of volume fraction of free volume of x% CG150-PU

然而, 15% CG150-PU 和 20% CG150-PU 自由体积的体积分数逐渐降低, 但损耗因子急剧下降,



分子间结合能是反应分子间作用力的重要指标<sup>[16]</sup>,其定义为: $E_{\text{binding}}=|E_{\text{total}}-(E_{\text{PU}}+E_{\text{CG}})|$ ,其中, $E_{\text{binding}}$ 为PU与CG的结合量,kJ/mol; $E_{\text{total}}$ 为CG-PU混合体系的总能量,kJ/mol; $E_{\text{PU}}$ 为纯PU的自身能量,kJ/mol; $E_{\text{CG}}$ 为CG的自身能量,kJ/mol。

从表2可以看出,10%CG150-PU的结合能比5%CG150-PU增加了5789.45 kJ/mol,改性CG含量的增加,提高了其与基体之间交联反应程度,体系的分子开始剧烈移动并继续分化融合,因而断键与成键过程中释放能量增多,结合能逐渐升高,系统中的分子在结合过程中释放能量,分子间存在相互消耗,达到热力学稳定状态<sup>[17]</sup>,使阻尼性能得以提高。15%CG150-PU、20%CG150-PU的模型的分子间结合能(1716.58和1373.17 kJ/mol)下降,说明此时加入的改性CG过量,大量的改性CG分散在基体中,增大了与基体间摩擦和约束作用,增加了复合材料受外界振动后的能量损耗,限制了分子链运动;并且过多的改性CG容易发生团聚,很多改性CG粒子与PU并没有进行接触,导致分子间结合能减小,这也解释了复合材料的阻尼性能随着改性CG含量的增加先升高后下降的变化趋势。

### 3 结论

以改性CG为填料、PU为基体,采用两步法制备了系列复合材料x%CGy-PU。

(1)随着改性CG含量的增加,x%CG150-PU的热稳定性、力学性能和阻尼性均呈先升高后下降的趋势,10%CG150-PU表现出最好的阻尼效果,损耗因子高达0.66,且拉伸强度较纯PU提高了34.0%,断裂伸长率比PU提升了12.9%,热稳定性也能得到有效改善。

(2)改性CG目数会对CG-PU的阻尼峰温域造成极大影响,当改性CG目数为100目时,5%CG100-PU表现出最好的阻尼效果,其阻尼峰温域最宽,损耗因子达0.61,且综合性能良好。

本文既提供了一种CG处理方法,又为设计性能较好的环保型阻尼材料提供了一条有效途径。

#### 参考文献:

- [1] HILAL O, DILARA E K. Rice plant waste reinforced polyurethane composites for use as the acoustic absorption material[J]. *Applied Acoustics*, 2021, 173: 107733-107746.
- [2] WANG Y Z (汪宇泽), FENG Y N (冯阳宁), WU Y (吴宇), *et al.*

- Preparation and rheological properties of liquid damping materials based on PVC[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1109-1114.
- [3] YU L (于龙), DEAN K, WU D Y (吴东杨). Polymer blends and composites from renewable resources[J]. *Progress in Polymer Science (高分子科学进展)*, 2006, 31(6): 576-602.
- [4] MA C, ZHANG W L, WANG L H, *et al.* Preparation and characterization of a graphene hybridizing polyurethane damping composite[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2022, 29(1): 140-150.
- [5] GAMA N, COSTA C L, AMARAL V, *et al.* Insights into the physical properties of biobased polyurethane/expanded graphite composite foams[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 138: 24-31.
- [6] GAMA V N, SILVA R, COSTA M, *et al.* Statistical evaluation of the effect of formulation on the properties of crude glycerol polyurethane foams[J]. *Polymer Testing*, 2016, 56: 200-206.
- [7] XU K, JING F, ZHAO R K, *et al.* Bio-based epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks (IPNs) derived from plant oils with tunable thermal and mechanical properties[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(19): 10093-10102.
- [8] SHAO H J, ZHANG Q Y, LIU H, *et al.* Renewable natural resources reinforced polyurethane foam for use of lightweight thermal insulation[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(5): 055302-055310.
- [9] SON T, NGUYEN T T H, PHAN Q T H, *et al.* Phosphorus/phosphorus-nitrogen flame retardants applied to polyurethane/rice husk eco-composites: Thermal behavior, flame retardancy, and physico-mechanical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78(5): 1-17.
- [10] NGUYEN T H V, PRABHAKAR M N, DONG W L, *et al.* Spent coffee grounds: An intriguing biowaste reinforcement of thermoplastic starch with potential application in green packaging[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(8): 5488-5499.
- [11] MASSIJAYA Y S, LUBIS R A M, NISSA C R, *et al.* Utilization of spent coffee grounds as a sustainable resource for the synthesis of bioplastic composites with polylactic acid, starch, and sucrose[J]. *Journal of Composites Science*, 2023, 7(12): 512-527.
- [12] GARCIA G D, CARBONELL A, SAMPER M, *et al.* Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 78: 256-265.
- [13] YU W W (余旺旺). Research on polylactic acid based biomass 3D printing materials[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University (南京林业大学), 2017.
- [14] MISHRA V N, SARANGI S K. A numerical model for the effective damping properties of unidirectional fiber-reinforced composites[J]. *Mechanics of Composite Materials*, 2023, 59(5): 1031-1044.
- [15] WU C F. Cooperative behavior of poly(vinyl alcohol) and water as revealed by molecular dynamics simulations[J]. *Polymer*, 2010, 51(19): 4452-4460.
- [16] ZHANG W Q, QING Y, ZHONG W H, *et al.* Mechanism of modulus improvement for epoxy resin matrices: A molecular dynamics simulation[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 111: 60-67.
- [17] LU P Z, HUANG S M, SHEN Y, *et al.* Mechanical performance analysis of polyurethane-modified asphalt using molecular dynamics method[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2021, 61(9): 2323-2338.