http://pmse.scu.edu.cn

不同嵌段长度的环氧树脂/聚氨酯互穿网络材料的结构与性能

王健龙, 张彤彤, 朱鸿熹, 王 林, 张松松, 魏 浩, 马 腾
(哈尔滨工程大学 教育部超轻材料与表面技术重点实验室 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为克服传统环氧树脂/聚氨酯互穿网络材料(EP/PU IPNs)阻尼温域窄、性能调控机制不明确的问题,采用 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50)与聚丙二醇(PPG-2000)制备了聚氨酯预聚体,与 E-51 型环氧树脂进行共聚反应构建了聚合物互穿网络体系(IPNs),通过调控预聚体的嵌段长度,设计了一系列兼具力学性能与阻尼性能的聚合物材料。利用差示扫描量热仪、红外光谱仪和原子力显微镜研究了预聚体嵌段长度对材料热稳定性、相结构的影响;利用万能拉力机、冲击试验机与动态力学热分析表征了预聚体嵌段长度对材料力学性能及阻尼性能的影响。结果表明,预聚体嵌段长度的增加使环氧树脂相从连续分布变为孤立“岛相”,玻璃化转变温度(T_g)呈现逐渐降低的趋势,损耗因子($\tan\delta$)的峰值在拉伸模式下从 0.405 增至 1.213,压缩模式下从 0.412 增至 0.825,有效阻尼温域从 82.5 ℃拓宽至 186.5 ℃。该研究成功制备了一种高性能的 EP/PU IPNs,通过调控预聚体嵌段长度可精确设计 IPNs 的相分离形态,进而实现材料阻尼性能的综合增益,为设计开发高阻尼性能的树脂基 IPNs 提供了一种简便的方法与思路。

关键词: 聚氨酯;环氧树脂;聚合物互穿网络;嵌段长度;阻尼性能
中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0030-11

聚氨酯是主链上含有 —NH—COO— 基团的一类聚合物的通称,一般由多元异氰酸酯和多羟基化合物通过聚合反应生成[1],具有良好的弹性、耐磨性、黏结性、耐生物老化性等性能[2-3],广泛应用于航空航天、土木建筑、车辆、船舶和纺织等领域,在材料工业中占有相当重要的地位[4]。环氧树脂是含有 2 个及 2 个以上环氧基团的预聚物,环氧基团在固化剂作用下可发生开环聚合反应形成三维交联网络结构[5]。环氧树脂具有优异的粘接性能[6]、力学性能[7]、易加工成型[8]等特性,但纯环氧树脂固化物存在内应力大、抗冲击性能差等缺点[9-11]。

近年来,关于聚合物互穿网络(IPNs)的研究取得了显著进展[12]。研究表明,IPNs 结构的物理性能明显优于纯聚合物[13]。因此,环氧树脂和聚氨酯的性能可以通过 IPNs 接枝得到改进[14]。IPNs 从根本上结合了 2 种多功能聚合物的结构和性能[15],在环氧树脂(EP)中添加聚氨酯(PU)可以提高断裂伸长率,同时保持强度和弹性模量,使两者优势互补[16]。Qu 等[17]深入探究了聚氨酯/环氧互穿网络在纳米和宏观尺度的物理力学性能,当环氧树脂中添加质量分数为 15% 的聚氨酯时,其复合材料的初始断裂韧性显著提高了 48%,IPNs 的构建能有效改善植物纤维增强复合材料的界面性能。郭宇婷等[18]通过端羧基聚氨酯与多官能环氧树脂反应制备了改性体系,在保持树脂热稳定性的同时显著提升了粘接性能,突破了传统增韧方法导致热性能下降的技术瓶颈。然而,现有工作多聚焦于 PU 添加量、树脂基组分种类等宏观参数对 IPNs 性能的影响,关于聚氨酯组分微观结构[19-20],如多元醇相对分子质量、嵌段长度等对 EP/PU IPNs 阻尼性能影响的系统性研究仍较为

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0122
收稿日期: 2025-08-14
基金项目: 山东省自然科学基金青年基金资助项目(ZR2024QA134)
通讯联系人: 张松松, 主要从事海洋先进材料开发, 高性能工程阻尼材料的开发与设计等研究, E-mail: zhangsongs@hrbeu.edu.cn;
魏浩, 主要从事海洋先进材料的开发与应用研究, E-mail: weihao@hrbeu.edu.cn

有限[21],尤其是关于 PU 预聚体分子结构(特别是嵌段长度)对 EP/PU IPNs 相畴结构形成动力学及阻尼性能的影响尚未明确,缺乏对“预聚体嵌段长度-相畴演化机制-宏观阻尼性能”关联路径的系统性探究,导致难以通过分子结构设计精准调控 IPNs 的动态力学性能,在一定程度限制了高性能 IPNs 阻尼材料的开发。

基于这一情况,本文系统研究了聚氨酯预聚体嵌段长度对 EP/PU IPNs 性能的影响,通过改变聚氨酯组分中异氰酸酯和多元醇的比例,从而改变预聚体的嵌段长度,探究预聚体嵌段长度变化对 EP/PU IPNs 性能变化的影响。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征了材料的化学结构,原子力显微镜(AFM)分析了相畴形貌与表面性质,结合差示扫描量热仪(DSC)、动态力学热分析仪(DMA)等技术,系统探究了预聚体嵌段长度对 EP/PU IPNs 相结构、热稳定性、力学性能及阻尼性能的影响,为宽温域、高性能阻尼树脂基 IPNs 的分子设计与制备提供了关键的理论支撑和技术参考。

1　实验部分

1.1　原料与设备

聚丙二醇-2000(PPG-2000)、环氧树脂(E-51):分析纯,麦克林试剂有限公司;4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50):分析纯,陶氏化学;3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,阿拉丁试剂有限公司;消泡剂 530:工业级,中联邦精细化工有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet-IS50 型,美国赛默飞世尔科技有限公司;差示扫描量热仪:DSC-3 型,瑞士梅特勒-托利多集团;万能拉力机:3365 型,美国 INSTRON 有限公司;数显悬简组合冲击试验机:厦门弗布斯检测设备有限公司;动态力学热分析仪:DMA+1000 型,法国 Metravib 公司;原子力显微镜:Bruker Dimension Icon 型,德国 Bruker 公司。

1.2　实验过程

PPG-2000 中可能存在的水分会消耗异氰酸酯,降低预聚体的纯度,从而影响其在后续反应中的效果,此外,含有水分的聚氨酯原料在热加工过程中,水分会被迅速蒸发生成气体,从而在产品内部形成气泡,影响产品的外观和物理性能,并可能导致表面不平整或内部缺陷,因此,多元醇的除水在预聚体合成时必不可少;称取一定量的多元醇倒入三颈烧瓶中,使用涂有少量硅脂的瓶塞将其密封,利用真空泵将三口瓶内的压力抽至−0.095 MPa 以下,在油浴中升温至 120 ℃,真空脱水 2 h。

通过改变制备预聚体时 NCO∶OH 的比值,从而合成预设的预聚体结构(如 Fig.1 所示),使用质量比为 EP∶PU=7∶3 的样品为参照,控制组分中 —NCO 的摩尔数为 0.024 mol,设计 NCO∶OH 的摩尔比分别为 2∶1,3∶2,4∶3,5∶4,6∶5 和 7∶6,对应各组分的质量如 Tab.1 所示。

选用 MDI-50 为原料进行合成,称取计算好的定量 MDI-50,按特定的 NCO∶OH 摩尔比加入三颈烧瓶中,氮气保护下,50 ℃混合搅拌 30 min,搅拌速度为 180 r/min;再缓慢升温至 80 ℃搅拌反应 3 h,得到

Tab. 1　Mass of each component corresponding to EP/PU IPNs with different NCO∶OH ratios

	Prepolymer molecular weight	*m*(PPG-2000)/g	*m*(E-51)/g	*m*(MDI-50)/g	*m*(MOCA)/g
NCO∶OH=2∶1	2500	24	70	6	23.8
NCO∶OH=3∶2	4750	48	70	9	23.8
NCO∶OH=4∶3	7000	72	70	12	23.8
NCO∶OH=5∶4	9250	96	70	15	23.8
NCO∶OH=6∶5	11500	120	70	18	23.8
NCO∶OH=7∶6	13750	144	70	21	23.8

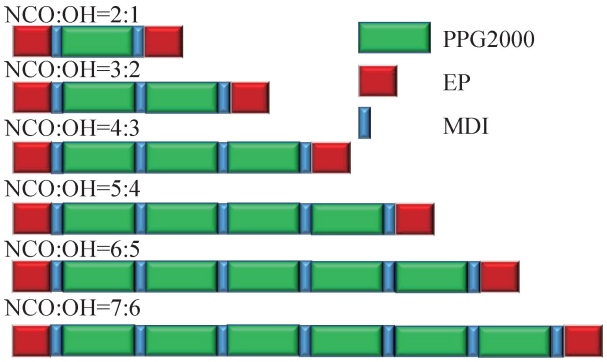


Fig. 1 Schematic diagram of the molecular chain structure of prepolymers formed with different block lengths

透明的聚氨酯预聚体,预聚体的反应方程式如 Fig.2 所示。

上述实验合成得到的聚氨酯预聚体与环氧树脂在 80 ℃反应便能使得聚氨酯预聚体中的 —NCO 与环氧树脂中的 —OH 发生反应,反应过程如 Fig.3 所示。

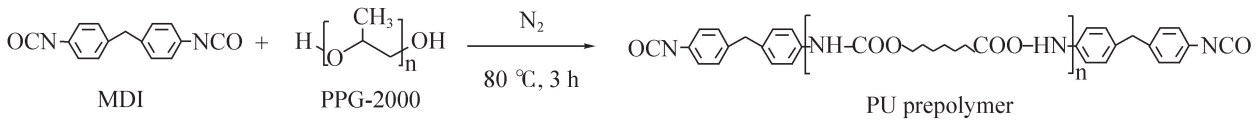


Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis of polyurethane prepolymer

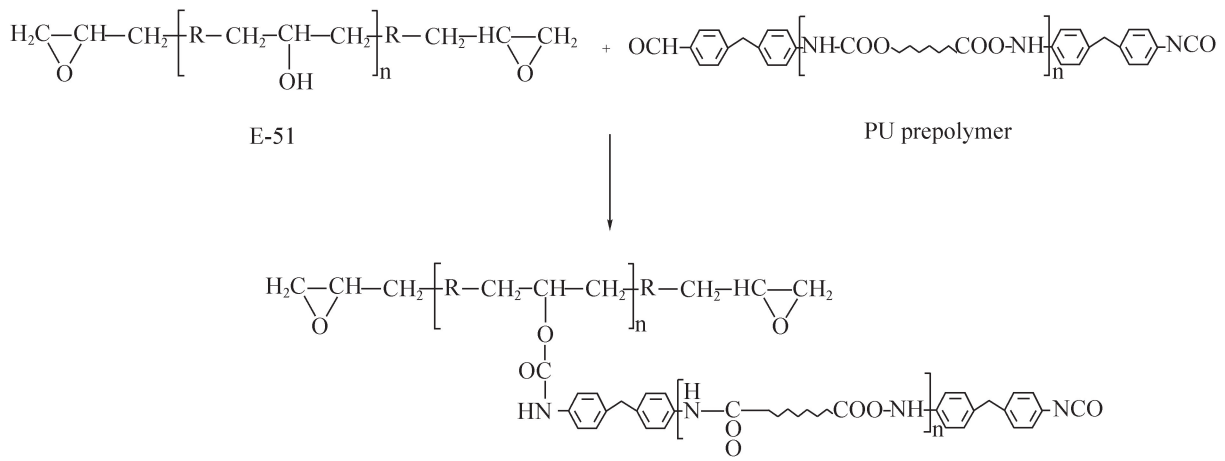


Fig. 3 Schematic diagram of the copolymerization of polyurethane prepolymer and epoxy resin

将计算好的环氧树脂 E-51 和聚氨酯预聚体置于三颈烧瓶中混合,加入预聚体质量分数 0.1% 的二月桂酸二丁基锡,在 80 ℃,180 r/min 的反应条件下混合 2 h,即可得到具有 IPNs 网络的混合聚合物熔体。

将固化剂 MOCA 在加热套中熔化成液体状,然后加入到上述制备的 EP/PU IPNs 熔体中搅拌 10 min,后置于真空干燥箱中真空抽泡 20 min,浇注于聚四氟乙烯模具中,继续真空抽泡 20 min,120 ℃烘箱内固化 24 h,随后在室温固化 7 d,即得到所需的聚合物样品。MOCA 固化 EP/PU IPNs 反应过程如 Fig.4 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:取 1.0~1.2 mg 系

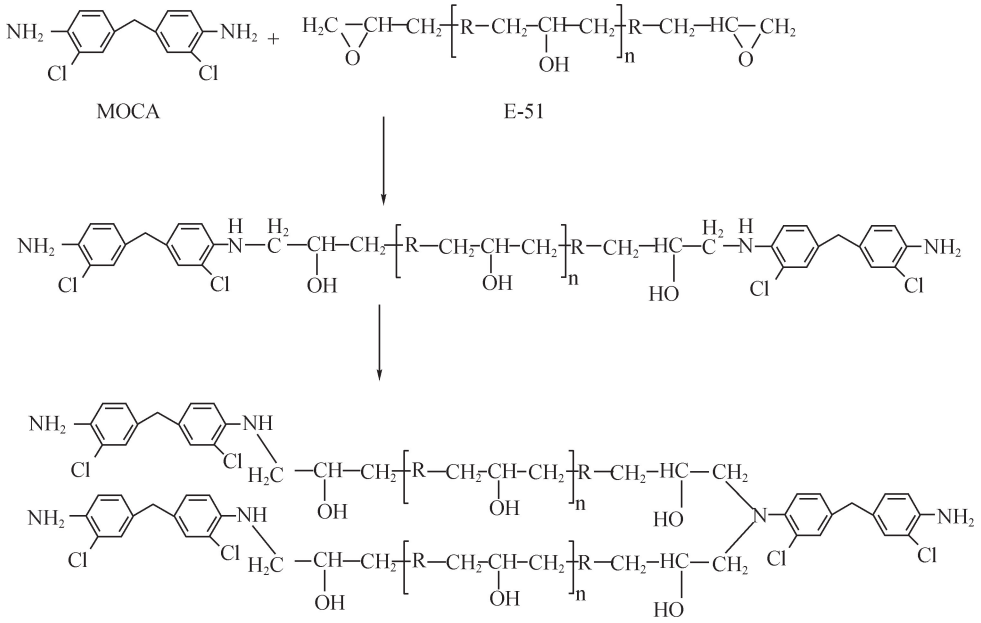


Fig. 4　Schematic diagram of the curing of EP/PU IPNs with MOCA

列 EP/PU IPNs,利用高纯氯仿溶液先溶解振荡,随后用滴管取少量溶解液滴在溴化钾片上,再利用红外灯烤干溶剂,制备成均匀薄膜后测试。光谱测试范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.2　*差示扫描量热分析*:样品为 5~10 mg 的小块,氮气吹扫流量设置为 50 mL/min,室温 25 ℃以 20 ℃/min 的速率升温至 170 ℃,保温 5 min 消除内应力,随后降温至 30 ℃,以 5 ℃/min 的速率再次升温至 170 ℃,全程记录 DSC 曲线。

1.3.3　*力学性能测试*:拉伸速率为 5 mm/min,压缩速率为 10%/min,拉伸样品尺寸为国标 GB/T 1040.2—2006《塑料-拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》中 1BA 型标准试样,样品长 75 mm,厚度 2 mm,标距 25 mm,窄部分宽度 5 mm,压缩样品为高度 16 mm,直径 8 mm 的圆柱形试样。数显悬简组合冲击试验测试样品尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,带 1 mm 的 V 型缺口,简支梁测试模式,冲击速度 2.9 m/s。

1.3.4　*动态力学热分析*:拉伸样品尺寸为 30 mm×10 mm×2 mm,压缩样品尺寸为 16 mm×8 mm 的圆柱形试样;剪切样品尺寸为 8 mm×2 mm 的圆柱形薄片。变温模式测试温度范围为 35~170 ℃和-50~135 ℃,升温速率为 3 ℃/min,动态力为 1 N,测试频率为 10 Hz,拉伸模式和剪切模式静态力为 5 N,压缩模式静态力为-5 N。

1.3.5　*原子力显微镜相图分析*:取 1.0~1.2 mg EP/PU IPNs 系列样品,分散到无水乙醇溶液中进行超声,然后取几滴分散好的液体逐滴滴加在云母片上,晾干后拍摄。

2　结果与讨论

2.1　FT-IR 分析

为验证合成了不同预聚体嵌段长度的 EP/PU IPNs 结构,对不同预聚体嵌段长度的样品进行 FT-IR 测试,结果如下 Fig.5 所示。从图中可以看出,所有不同预聚体嵌段长度的样品在 1700~1730 cm^{-1} 处均出现了氨基甲酸酯键的特征峰,3500 cm^{-1} 附近是羟基和 N—H 的叠加峰,由于体系内部链段结构的改变,EP 和 PU 之间氢键的相互作用也会发生变化,故而该波段的特征峰存在一定位移,这恰好证明 EP 与 PU 预聚体之间发生反应形成了 IPNs 结构;全部聚合物样品在 2270 cm^{-1} 附近均无特征峰出现,说明异氰酸酯基团反应完全,该体系配比下的样品不存在游离的 —NCO 基团,可以初步证明样品的合成是成功的。

2.2　相结构

Fig.6 为不同嵌段长度 EP/PU IPNs 的 AFM 相图,探针振动相位相对于驱动信号的滞后反映了样

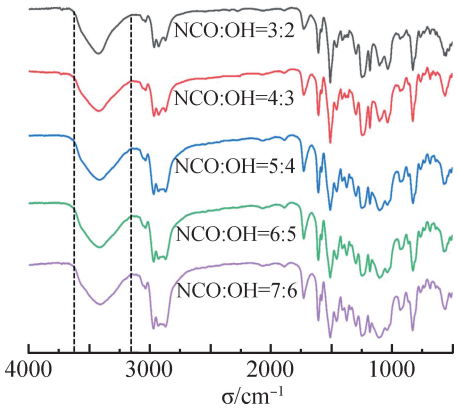


Fig. 5 Infrared spectra of EP/PU IPNs

品的黏弹性。图中可看出,EP 和 PU 两相出现微相分离结构,明亮区域对应模量较高的 EP 相,模量高,相位滞后小,较暗区域对应模量较低的 PU 相,PU 相黏弹性强,能量耗散高,相位滞后大。

从图中可以明显看出 EP 相和 PU 相出现了相分离,这种微相分离使 IPNs 中的 2 种聚合物具有较大的接触面积和较强的相互作用,从 Fig.6(a~e)可以看出,随着嵌段长度增加,亮区面积逐渐减小,表明 PU 软段含量上升,亮区从连续分布变为孤立岛状,说明 EP 硬段被 PU 软段包围,形成“岛相”结构,这一规律与后续性能测试中呈现的规律是对应的,同时,相图中亮暗区域相互交叉分布,证明 IPNs 完全与双树脂体系发生了共混与缠结,材料在微观结构上没有缺陷。

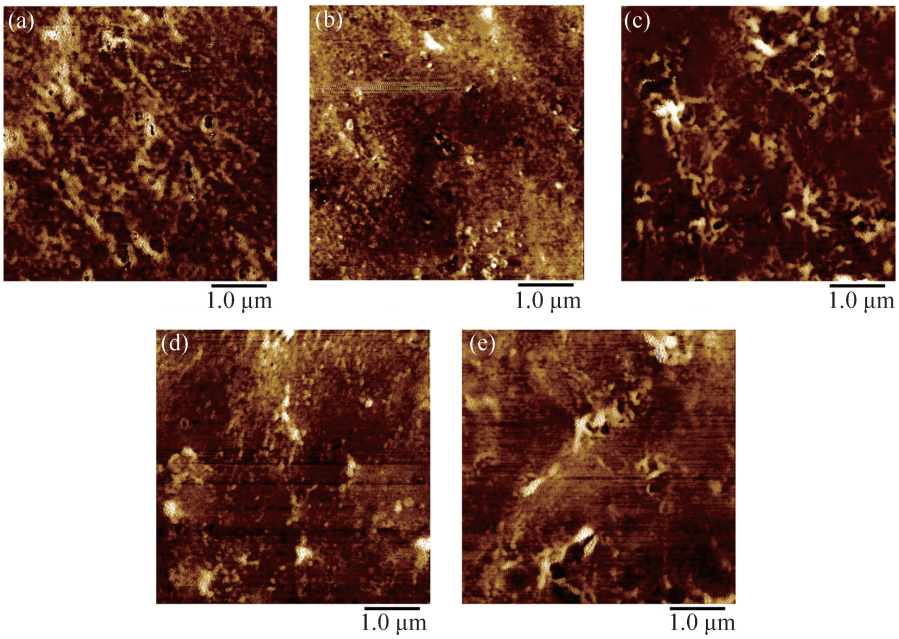


Fig. 6 AFM phase diagram of EP/PU IPNs: (a) NCO∶OH = 3∶2; (b) NCO∶OH = 4∶3; (c) NCO∶OH = 5∶4; (d) NCO∶OH = 6∶5; (e) NCO∶OH = 7∶6

2.3 热性能

Fig.7 为不同嵌段长度的 EP/PU IPNs 的 DSC 曲线。从图中可以看出,所有样品在升温过程中均呈现明显的玻璃化转变特征,表现为典型的热容突变,通过分析转变中点温度,确定了各体系的玻璃化转变温度(T_g),随着 PU 预聚体嵌段长度的增加,各样品的玻璃化转变温度分别为−3.4 ℃,−4.7 ℃,−6.9 ℃,−9.2 ℃和−11.4 ℃,玻璃化转变温度逐渐降低;T_g 从 NCO∶OH = 3∶2 的−3.4 ℃逐渐降低至 NCO∶OH = 7∶6 的−11.4 ℃,EP/PU IPNs 交联点减少,交联密度显著降低,松散的网络结构允许链段在更低温度发生运动,T_g 随之降低,分子链的柔顺性提高,使链段运动的活化能降低,T_g 向低温方向移动。长嵌段预聚体链段导致分子链排列松散,自由体积增大,使链段在较低温度即可开始运动,进一步降低了 T_g。

2.4 力学性能

2.4.1 拉伸性能:Fig.8 为不同预聚体嵌段长度的 EP/PU IPNs 拉伸性能曲线和拉伸强度柱状图。从

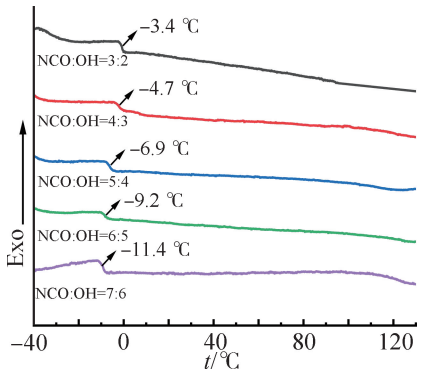


Fig. 7　DSC curves of EP/PU IPNs

Fig.8(a)可以看出,随着预聚体嵌段长度增加,总体趋势为拉伸强度减小,断裂伸长率增大,Fig.8(b)总结了不同预聚体嵌段长度的 EP/PU IPNs 的拉伸强度,NCO∶OH = 7∶6 时,断裂伸长率达到最大值 115%。

拉伸强度减小可能是因为预聚体嵌段长度增加会导致 PU 链段增长,交联点减少,交联密度降低,松散的网络结构在拉伸时难以有效传递应力,导致拉伸强度下降。此外,长嵌段的聚氨酯预聚体与环氧树脂的相容性会变差,相分离程度增加,相界面成为应力集中点,裂纹易沿界面扩展,进一步降低拉伸强度。断裂伸长率随预聚体嵌段长度增加而增大是由于长嵌段聚氨酯预聚体链段柔顺性高,分子链在拉伸时可通过滑移、弯曲等方式吸收能量,表现出高断裂伸长率,长嵌段聚氨酯预聚体在拉伸时还可通过物理缠结解离、链段滑移等机制耗散能量,延缓断裂。在 NCO∶OH = 7∶6 时,PU 与 EP 的相分离程度适中,界面结合较好,能量耗散效率最高,断裂伸长率达到峰值。

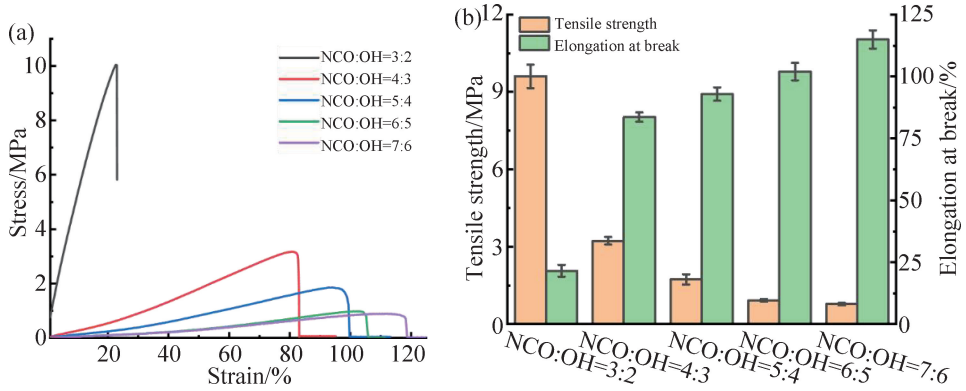


Fig. 8　Stretching properties of EP/PU IPNs: (a) tensile performance curve; (b) tensile strength bar chart

2.4.2　压缩性能:Fig.9 为不同预聚体嵌段长度 EP/PU IPNs 样品的压缩性能曲线和压缩强度柱状图。从 Fig.9(a)可以看到,除了 NCO∶OH = 3∶2 样品能压缩至屈服点 34.65 MPa,其余几组样品都没有明显的屈服值,随着预聚体嵌段长度的增加,在压缩 0.4 时压缩强度分别为 2.60 MPa,2.18 MPa,0.57 MPa 和 0.27 MPa。

预聚体嵌段长度的增加会导致 PU 链段增长,交联点减少,交联密度降低,松散的网络结构在压缩时难以有效抵抗形变,导致压缩强度下降,长嵌段预聚体与 EP 的相容性变差,相分离程度增加,相界面成为应力集中点,压缩时易发生局部塌陷或裂纹扩展,进一步降低压缩强度,长嵌段预聚体依赖物理缠结而非化学交联,缠结网络在压缩时易发生滑移或重组,强度较低。高交联密度使材料在压缩初期表现出高刚性,达到屈服点后发生塑性形变,低交联密度和长链段的柔顺性使材料在压缩时逐渐发生弹性-塑性转变,无明显屈服点。

2.5　动态力学性能

2.5.1　拉伸模式阻尼性能:由 Fig.10(a)可见,随着预聚体嵌段长度的增加,不同预聚体嵌段长度 EP/PU IPNs 的储能模量逐渐降低。如 Fig.10(c)所示,损耗因子(tan δ)逐渐增大,但是 NCO∶OH = 4∶3 高于 NCO∶OH = 5∶4 和 NCO∶OH = 6∶5 的样品,2 段玻璃化转变温度均随着预聚体嵌段长度的增加而降低。从 Tab.2 数据可知,在常温 25 ℃时储能模量

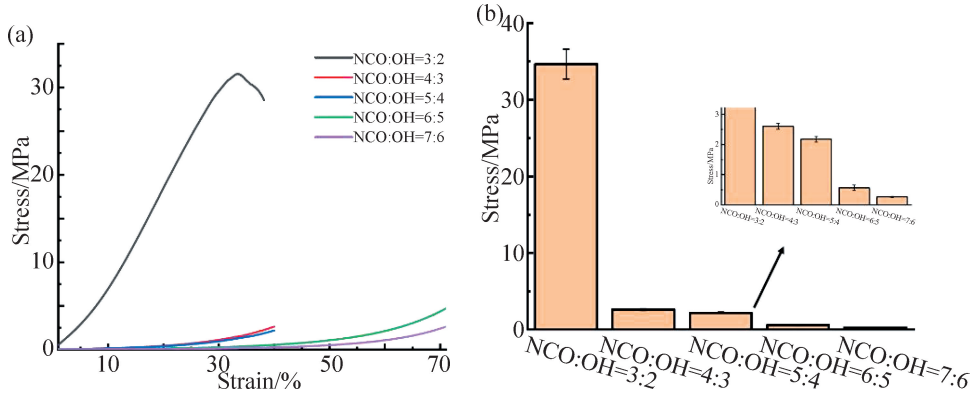


Fig. 9 Compression properties of EP/PU IPNs: (a) compression performance curve; (b) compression strength bar chart

Tab. 2 Data measured for EP/PU IPNs with different prepolymer block lengths at the tensile mode of 10 Hz

Samples	T_{g1}/℃	$T_{g1\text{-}max}$/℃	T_{g2}/℃	$T_{g2\text{-}max}$/℃	ΔT/℃	E'/MPa
NCO∶OH=3∶2	−4.9	0.405	73.0	0.375	150.7	65.63
NCO∶OH=4∶3	−11.4	0.853	60.1	0.712	175.5	12.47
NCO∶OH=5∶4	−14.2	0.757	51.8	0.554	167.8	6.13
NCO∶OH=6∶5	−18.3	0.824	36.4	0.630	158.2	3.41
NCO∶OH=7∶6			8.0	1.213	176.7	0.12

(E')随着预聚体嵌段长度增加而减小,有效阻尼温域(ΔT)先变宽后变窄再变宽,tan δ 在 NCO∶OH=7∶6 时达到最大值 1.213。

出现此现象的原因可能是预聚体嵌段长度增加会导致 PU 链段增长,交联点减少,交联密度降低,分子链运动能力增强,松散的网络结构在动态载荷下更易发生弹性形变,储能模量下降。而当 NCO∶OH=7∶6 时,该嵌段长度下 PU 与 EP 的相分离程度达到热力学与动力学的最优平衡;一方面,过长的 PU 嵌段(超过 NCO∶OH=7∶6 比例)会导致两相热力学不相容性显著增强,相分离过度引发相区尺寸过大,界面结合力减弱,能量耗散以相区滑移为主而非界面分子链运动;另一方面,该比例下 PU 软段嵌段长度与 EP 交联网络的链段间距形成尺寸匹配,PU 软段可部分渗透至 EP 硬段网络中,形成“穿插-锚固”的界面结构,界面区域的分子链运动(如界面滑移、空穴化、链段弛豫)协同增强能量耗散。同时,该嵌段长度下化学交联密度与物理缠结密度达到最佳配比,既保证了界面结合强度,又为分子链运动提供了充足自由度,使物理缠结解离与化学交联约束的协

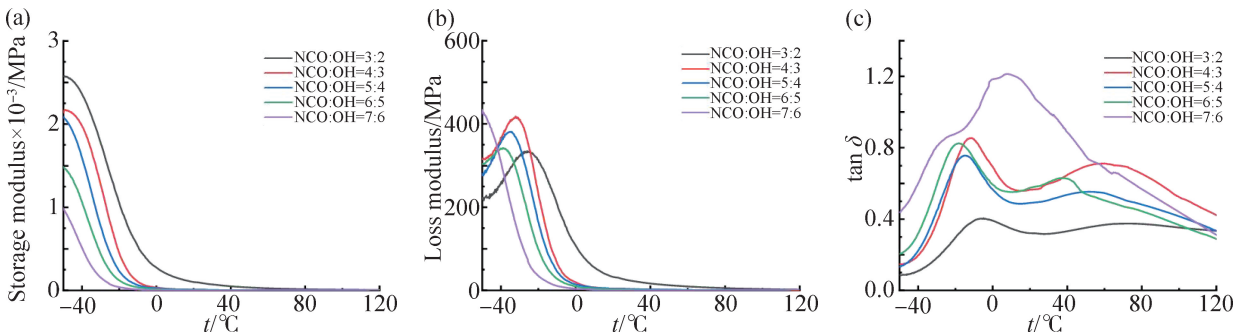


Fig. 10 DMA curves for EP/PU IPNs with different block lengths at the tensile mode: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) tan δ

同作用最大化,最终导致 tan δ 达到最大值 1.213。

2.5.2 压缩模式阻尼性能:如 Fig.11(a~c)所示,随着预聚体嵌段长度的增加,不同嵌段长度 EP/PU IPNs 的储能模量在低温时规律不明显,损耗模量的最大值增大,tan δ 逐渐增大,玻璃化转变温度随着预聚体嵌段长度的增加而降低。从 Tab.3 数据可知,在常温 25 ℃时 E'随着预聚体嵌段长度增加而减小,ΔT 先变宽后变窄再变宽,tan δ 在 NCO∶OH = 7∶6 时达到最大值 0.825。

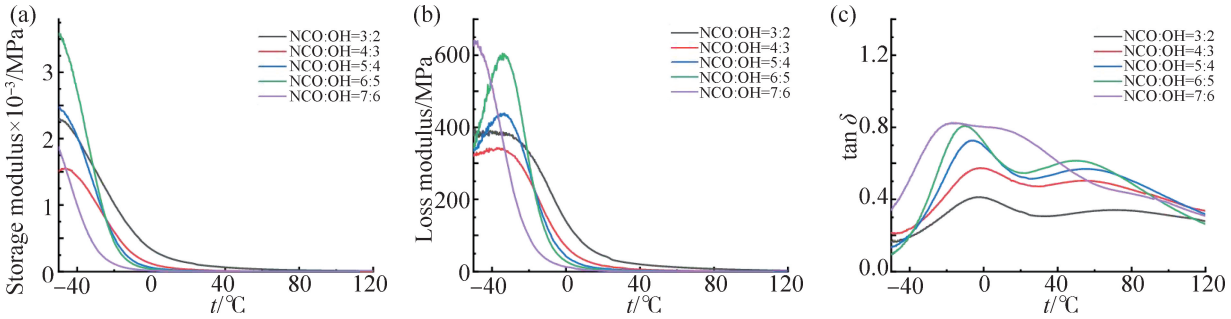


Fig. 11　DMA curves for EP/PU IPNs with different block lengths at the press mode: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) tan δ

Tab. 3　Data measured for EP/PU IPNs with different prepolymer block lengths at the press mode of 10 Hz

Samples	T_{g1}/℃	$T_{g1\text{-}max}$/℃	T_{g2}/℃	$T_{g2\text{-}max}$/℃	ΔT/℃	E'/MPa
NCO∶OH = 3∶2	−2.4	0.412	89.8	0.340	130.1	49.86
NCO∶OH = 4∶3	−4.4	0.573	58.4	0.503	161.5	4.29
NCO∶OH = 5∶4	−7.4	0.725	54.7	0.569	157.5	3.51
NCO∶OH = 6∶5	−10.3	0.810	51.0	0.614	146.1	1.22
NCO∶OH = 7∶6	−16.9	0.825			176.7	0.75

常温(25 ℃)时储能模量从 NCO∶OH = 3∶2 的 49.86 MPa 逐渐降低至 NCO∶OH = 7∶6 的 0.75 MPa,这是由于预聚体嵌段长度增加导致预聚体链段增长,交联点减少,交联密度降低,松散的网络结构在压缩载荷下更易发生弹性形变,储能模量下降。而 NCO∶OH = 7∶6 的损耗因子达到最高是因为该嵌段长度下 PU 软段的“弹性回复-能量耗散”循环效率最优。压缩载荷下,长 PU 嵌段可通过链段折叠、滑移实现大形变,而 EP 硬段“岛相”(AFM 观察可见)起到物理交联点的作用,限制 PU 软段过度滑移,使形变过程中分子链缠结、解缠结及界面剪切作用反复发生,能量耗散持续增强。此外,该嵌段长度下 PU 与 EP 的界面张力处于较低水平,压缩过程中界面不会发生剥离,而是通过界面分子链的摩擦实现能量耗散,这进一步提升了材料的 tan δ 值。此外,随着嵌段长度增加,预聚体链段柔顺性增强,分子链运动能力提高,分子链运动的活化能降低,T_g 向低温方向移动,这与前文的 DSC 曲线规律一致。

2.5.3 剪切模式阻尼性能:如 Fig.12(a)所示,随着预聚体嵌段长度的增加,不同预聚体嵌段长度 EP/PU IPNs 的 tan δ 逐渐增大,但是 NCO∶OH = 4∶3 高于 NCO∶OH = 5∶4 的样品,玻璃化转变温度随着预聚体嵌段长度的增加而降低。从 Tab.4 数据可知,在常温 25 ℃时,E'随着预聚体嵌段长度增加而减小,ΔT 先变宽后变窄再变宽,tan δ 在 NCO∶OH = 7∶6 时达到最大值 1.056。

由 Fig.12(b, c)可见,常温(25 ℃)时 E'从 NCO∶OH = 3∶2 的 27.56 MPa 逐渐降低至 NCO∶OH = 7∶6 的 0.98 MPa,这是由于预聚体嵌段长度增加导致预聚体链段增长,交联点减少,交联密度降低,而且长嵌段 PU 与 EP 的相容性变差,相分离程度增加,相界面区域的分子链运动能力增强,进一步降低了材

料的刚性。NCO∶OH=7∶6 时 tan δ 达到最大值且阻尼温域最宽,其关键在于剪切载荷下连续的 PU 相可通过链段弛豫、缠结解离实现高效能量耗散,而分散的 EP 硬段作为“应力传递点”,避免 PU 相过度流动导致的能量耗散效率下降。同时,该嵌段长度下 PU 软段与 EP 硬段的相尺寸与剪切应力的渗透深度相匹配,使不同温度区间内均能发生有效的分子链运动,最终实现阻尼温域的大幅拓宽。

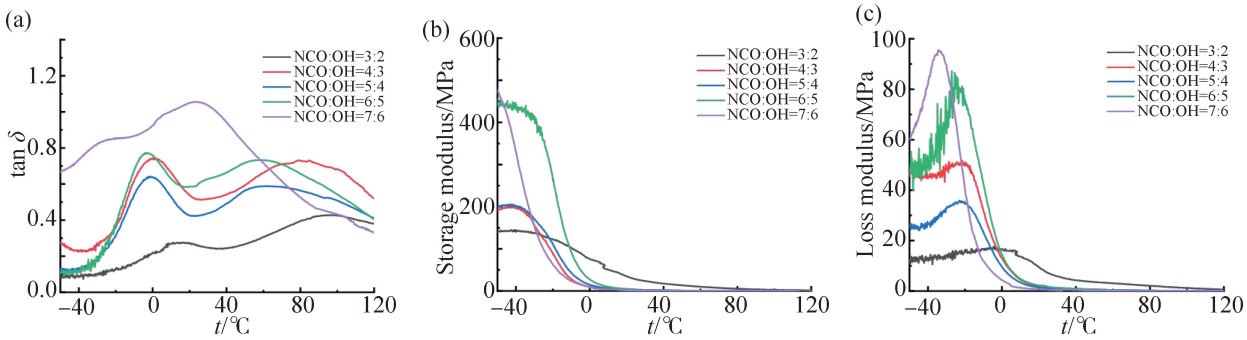


Fig. 12 DMA curves for EP/PU IPNs with different block lengths at the shear mode: (a) tan δ; (b) storage modulus; (c) loss modulus

Tab. 4 Data measured for EP/PU IPNs with different prepolymer block lengths at the shear mode of 10 Hz

Samples	T_{g1}/℃	$T_{g1\text{-}max}$/℃	T_{g2}/℃	$T_{g2\text{-}max}$/℃	ΔT/℃	E'/MPa
NCO∶OH=3∶2	16.4	0.276	94.6	0.428	82.5	27.56
NCO∶OH=4∶3	1.1	0.744	84.6	0.730	165.6	3.55
NCO∶OH=5∶4	−1.5	0.639	61.4	0.588	160.5	2.73
NCO∶OH=6∶5	−3.5	0.773	56.4	0.732	158.0	1.90
NCO∶OH=7∶6			22.7	1.056	186.5	0.98

3 结论

本文基于 EP/PU 共混的 IPNs 体系结构,设计制备了不同预聚体嵌段长度的 EP/PU IPNs 系列材料,成功实现了 EP/PU IPNs 体系的阻尼性能的高增益与其有效阻尼温域的大幅提高。结果表明,随着预聚体嵌段长度的增加,材料的玻璃化转变温度逐渐降低,拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率逐渐增大;而交联密度降低,使得材料在压缩时难以有效抵抗形变而随嵌段长度增加而减小,当 NCO∶OH 的摩尔比从 3∶2 变为 7∶6 时,拉伸模式下材料的 tan δ 峰值从 0.405 增至 1.213,压缩模式下 tan δ 峰值从 0.412 增至 0.825,有效阻尼温域从 130.1 ℃增至 176.7 ℃,剪切模式下有效阻尼温域从 82.5 ℃大幅拓宽至 186.5 ℃。综上,本文通过改变预聚体嵌段长度精确调控 IPNs 的相分离形态,使材料的有效阻尼温域变宽,阻尼性能明显提升,其合成的宽温域高损耗因子的 EP/PU IPNs 型共混材料可广泛应用在不同的温度环境中发挥较强的能量耗散特性,在船舶器件、环境防护等领域有着巨大的应用潜力。

参考文献:

[1] 陈偲偲, 周建, 朱健. 自修复聚氨酯的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2024, 37(6): 526-548.
Chen S S, Zhou J, Zhu J. Research progress of self-repairing polyurethane[J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(6): 526-548.

[2] Polo Fonseca L, Felisberti M I. Dynamic urea bond mediated polymerization as a synthetic route for telechelic low molar mass dispersity polyurethanes and its block copolymers[J]. European Polymer Journal, 2019, 118: 213-221.

[3] 曲淼, 程汝超, 乔运昌, 等. PUE 耐热性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(12): 176-182.
Qu M, Cheng R C, Qiao Y C, *et al*. Research progress on heat resistance of PUE[J]. Engineering Plastics Applications, 2023, 51(12): 176-182.

[4] 刘明光, 刘吟松, 晏欣, 等. 磺酸甜菜碱内盐聚氨酯的制备与

性能[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5): 18-21.
Liu M G, Liu Y S, Yan X, *et al*. Preparation and properties of betaine sulfonate internal salt polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(5): 18-21.

[5] 李伟捷, 光善仪, 徐洪耀. 不同固化剂复配的耐高温环氧树脂体系性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 69-80.
Li W J, Guang S Y, Xu H Y. Properties of high-temperature resistant epoxy resin system compounded with different curing agents[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 69-80.

[6] Liang X, Li X J, Tang Y, *et al*. Hyperbranched epoxy resin-grafted graphene oxide for efficient and all-purpose epoxy resin modification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 611: 105-117.

[7] Tao S J, Shen D J, Wang X, *et al*. Molecular dynamics investigation of epoxy resin adsorption mechanisms on clay surfaces and the mechanical properties of epoxy resin-clay[J]. Scientific Reports, 2024, 14: 26372.

[8] Shi J, Wang J, Yu Z Y, *et al*. Comprehensive performance study of materials after innovative utilizing epoxy resin curing of loess and river sand: mechanical properties, durability and microstructure[J]. Construction and Building Materials, 2024, 415: 134184.

[9] Mi X Q, Wei F, Zhong L Y, *et al*. Epoxidation of agricultural byproduct konjac fly powder and utilization in toughening and strengthening epoxy resin[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 146: 112161.

[10] Liu H C, Wei L W, Gao F S, *et al*. Performance research and formulation optimization of high-performance local insulation spray coating materials[J]. Nanomaterials, 2022, 12(19): 3344.

[11] 荆素航, 张京旺, 刘千立, 等. 硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2 对拉挤用环氧树脂性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 1-7.
Jing S H, Zhang J W, Liu Q L, *et al*. The influence of silane coupling agent modified nano-SiO_2 on the properties of epoxy resin for pultrusion[J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 1-7.

[12] Shahi F, Zarei S, Salah Othman R, *et al*. Interpenetrating polymer networks in biomedical fields: recent advanced and applications[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2025, 36: e70099.

[13] Peterson G I, Choi T L. The influence of polymer architecture in polymer mechanochemistry[J]. Chemical Communications, 2021, 57: 6465-6474.

[14] Badeli A, Ehsani M, Karimi M. Grafted-IPN epoxy/polyurethane prepolymer; synthesis, morphological, mechanical, and thermal properties investigation of cured networks[J]. Polymer, 2025, 325: 128295.

[15] Sundaram B M, Mendez R B, Auad M L, *et al*. Quasi-static and dynamic mechanical behavior of transparent graft-interpenetrating polymer networks (graft-IPNs)[J]. Polymer Testing, 2018, 70: 348-362.

[16] 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: 10093-10102.

[17] Qu Z H, Zhao B B, Wang J, *et al*. Morphological and mechanical behavior of polyurethane/epoxy interpenetrating polymers and its flax fiber-reinforced composites[J]. Polymer Composites, 2021, 42: 1258-1266.

[18] 郭宇婷, 宋彩雨, 孙明明, 等. 端羧基聚氨酯增韧改性多官能环氧树脂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(3): 16-22.
Guo Y T, Song C Y, Sun M M, *et al*. Research on toughening and modifying polyfunctional epoxy resin with carboxyl-terminated polyurethane[J]. China Adhesives, 2023, 32(3): 16-22.

[19] 杨宇润, 陈永林, 张志平, 等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络硬质泡沫塑料反应过程和微观结构[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(2): 159-165.
Yang Y R, Chen Y L, Zhang Z P, *et al*. Reaction process and microstructure of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network rigid foam[J]. Journal of Functional Polymers, 2003, 16(2): 159-165.

[20] Qu C H, Wang T M, Wang Q H, *et al*. A novel ternary interpenetrating polymer networks based on NBR/PU/EP with outstanding damping and tribological properties for water-lubricated bearings[J]. Tribology International, 2022, 167: 107249.

[21] Kim J M, Kim J H, Ahn J H, *et al*. Synthesis of nanoparticle-enhanced polyurethane foams and evaluation of mechanical characteristics[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 136: 28-38.

Structure and Properties of Epoxy/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks with Different Block Lengths

Jianlong Wang, Tongtong Zhang, Hongxi Zhu, Lin Wang, Songsong Zhang, Hao Wei, Teng Ma
(*Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

ABSTRACT: To address the problems of narrow damping temperature range and unclear performance regulation mechanism of traditional EP/PU IPNs materials, polyurethane prepolymers were prepared using 4, 4′-diphenylmethane diisocyanate (MDI-50) and polypropylene glycol (PPG-2000), and then copolymerized with E-51 epoxy resin to construct an interpenetrating polymer network (IPNs) system, followed by the curing process via 3, 3′-dichloro-4, 4′-diaminodiphenylmethane (MOCA). By adjusting the block length of the prepolymer, a series of polymer materials with both mechanical and damping properties were designed. The effects of prepolymer block length on the thermal stability and phase structure of the materials were investigated by differential scanning calorimetry, Fourier-transform infrared spectroscopy and atomic force microscopy. The influences of prepolymer block length on the mechanical and damping properties were characterized by universal testing machine, impact tester and dynamic mechanical analysis. The results show that with the increase of prepolymer block length, the epoxy resin phase transforms from a continuous distribution to an isolated "island phase", leading to a gradual decrease in the glass transition temperature of the polymer and an increase in the elongation at break of the material. The peak value of loss factor ($\tan\delta$) increases from 0.405 to 1.213 in tension mode and from 0.412 to 0.825 in compression mode, and the effective damping temperature range is broadened from 82.5 ℃ to 186.5 ℃. This study not only successfully prepares a high-performance IPNs resin functional material but also reveals that precisely tailoring the phase separation morphology of IPNs by adjusting the prepolymer block length is an effective strategy to achieve high-performance damping materials with a wide temperature range. It provides a simple method and idea for the subsequent design and development of high-performance resin-based IPNs polymer materials.

Keywords: polyurethane; epoxy-resin; interpenetrating polymer network; block length; damping property