

· 研究论文 ·

高岭土改性聚氨酯弹性体复合材料的制备与力学、 阻尼及隔声性能

张欣蓓 刘春红 尚佳璐 李晓东 江皓* 邹美帅*

(北京理工大学材料学院 北京 100080)

摘要 以半预聚体法为核心工艺,制备了一系列高岭土/聚氨酯弹性体复合材料,系统考察了高岭土含量及煅烧温度对材料力学、阻尼与隔声等性能的影响.结果表明,未煅烧高岭土在添加量0.5 wt%时分散最均匀,使复合材料的力学性能较基体显著提升.当填料含量升高至1 wt%,复合材料阻尼性能较基体提升明显.声阻抗失配与增强阻尼的协同作用使隔声量在50~6400 Hz频率范围内整体提升,且高填料含量样品表现更为显著.高岭土经600 °C以上煅烧后转化为偏高岭土,与聚氨酯基体的相容性增强,其中800 °C煅烧所得偏高岭土复合材料的氢键化指数增至2.33,拉伸强度保持在11.9 MPa,同时 $\tan\delta$ 达0.84,力学与阻尼性能达到综合最优.综合分析,高岭土用量及煅烧温度的协同调控可显著提升聚氨酯弹性体的强韧性、阻尼与隔声性能,为轻质、高阻尼、高隔声结构减振材料的设计与制备提供了新的思路与技术路径.

关键词 高岭土; 聚氨酯; 复合材料; 力学性能; 阻尼隔声

引用: 张欣蓓,刘春红,尚佳璐,李晓东,江皓,邹美帅.高岭土改性聚氨酯弹性体复合材料的制备与力学、阻尼及隔声性能.高分子学报,2026,57(4),951-962.

Citation: Zhang, X. B.; Liu, C. H.; Shang, J. L.; Li, X. D.; Jiang, H.; Zou, M. S. Preparation of kaolin-modified polyurethane elastomer composites and synergistic enhancement of mechanical, damping, and sound insulation properties. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 951-962.

噪声污染是严重的环境污染之一,显著影响着人们的身心健康,因此噪声控制已成为环境保护领域的重要内容^[1].针对不同的降噪需求,往往采取不同的措施:采用阻尼材料将机械振动的能量转变成热能耗散掉;采用隔声材料隔绝、阻挡噪声的传播以获得安静的环境;采用吸声材料吸收声波能量以降低噪声强度.某些具有显著黏弹性的高分子材料能够在受到外部扰动时将振动能量以热能形式高效耗散,从而表现出良好的阻尼性能.同时,分子链中的刚性结构有利于反弹、阻隔声波的传递.因此,开发高性能的减振降噪高分子材料成为振动和噪声控制领域的研究

热点.

目前工业界使用的减振降噪材料主要为橡胶^[2].近年来,聚氨酯(PU)因其独特的微相分离结构^[3-5]脱颖而出.聚氨酯体系中,多元醇构成软段,异氰酸酯、小分子扩链剂和交联剂形成硬段.由于硬段极性较强,易自发聚集形成硬段微区,从而有效阻隔振动以及声波的传递和穿透.此外,聚氨酯弹性体结构内含有大量氢键,在硬段与硬段之间、硬段与软段之间出现^[6-8],因此,聚氨酯弹性体的性能与软段结构、硬段结构、相分离程度以及氢键网络密切相关.软段、硬段之间的黏滞摩擦以及氢键网络结构的形成与解离,

2025-10-20收稿,2025-12-21录用,2026-02-13网络出版.

基金项目:国家重点研发项目(项目号2024YFB3713001).

*通信联系人, E-mail: jiangh@bit.edu.cn; zoums@bit.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25270; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7542

使聚氨酯弹性体表现出优异的阻尼性能,作为隔声材料可以有效的降低噪声振动幅值并抑制噪声传播^[9-13].

为进一步提升聚氨酯的减振降噪性能,常采用多种方法对聚氨酯弹性体进行改性,其中填料增强改性能够有效地提高降噪性能.以聚氨酯为连续相,无机填料为分散相制备复合材料,不仅能增强隔声效果,还能协同发挥聚氨酯与无机填料的作用,全面提升材料的综合性能.

Lee等^[14]将氧化石墨烯分散到聚氨酯泡沫中,得到部分开孔的结构,使声波传输路径更加曲折,从而耗散更多声能,提高了材料的降噪性能. Verdejo等^[15]和 Bandarian等^[16]在软质聚氨酯泡沫中添加碳纳米管,碳纳米管作为交联位点来限制泡沫的膨胀. PU基体与碳纳米管间的界面具有较高的比表面积,界面声阻抗差异较大,声波在界面处会消耗大量能量,提高了PU的隔声性能.

高岭土(Kaolin)属1:1型层状硅酸盐,主要成分是高岭石,其晶体化学式为 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[17]. 铝氧八面体的羟基层和硅氧四面体的氧原子层之间通过氢键相连,使高岭土形成堆叠片层结构. 层间依靠氢键结合的特性使高岭土易剥离成片状微晶. 将高岭土与聚氨酯进行复合,可通过增加声波反射与能量损耗,从而提高材料的隔声能力.

本工作通过控制高岭土的添加量,使用半预聚体法和物理共混法制备了一系列不同添加量的高岭土/聚氨酯复合材料. 同时,为研究高岭土结构与性质对复合材料性能的影响,将高岭土在不同温度下煅烧,再与聚氨酯复合得到煅烧高岭土/聚氨酯复合材料. 通过系统表征分析,探究高岭土对聚氨酯性能的影响及其作用机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),工业级,万华化学(烟台)石化有限公司;聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG), $M_n=1000$ 、 2000 g/mol,工业级,万华化学(烟台)石化有限公司;三羟基聚氧化丙烯醚(330N), $M_n=4950$ g/mol,工业级,万华化学(烟台)石化有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二月硅酸二

丁基锡(T-12),95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;消泡剂(X-313),广州德田新材料公司;高岭土,山麟石语矿产品有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 聚氨酯反应原料的预处理

将原料PTMEG(P1000、P2000)、330N、BDO在液温(110 ± 10) °C、真空度低于0.01 MPa的环境下进行脱水,直至体系无气泡溢出.

1.2.2 聚氨酯及其复合材料的制备

聚氨酯及其复合材料均采用半预聚体法制备. 首先是预聚体的合成,将P2000、P1000和MDI按照质量比1:1:2投料,在液温80~85 °C、真空度低于0.01 MPa的条件下反应4 h得到预聚体. 按照 $R=1.05$ (R 为-NCO与-OH的摩尔比),将计量好的P2000、330N、BDO、脱泡剂、预聚体在2000 r/min转速下搅拌20 s,置入真空烘箱脱泡5 min,然后浇注进聚四氟乙烯模具中,在70 °C的热风烘箱里固化12 h,取出后于室温熟化2天,即得聚氨酯弹性体.

在保证填料结构完整的前提下,将高岭土在400 °C下煅烧4 h去除吸附水. 为改善分散性,先将高岭土分散于330N中,再与其它计量好的P2000、BDO、脱泡剂、预聚体组分混合均匀,真空脱泡后浇注进聚四氟乙烯模具中固化,固化条件与上述聚氨酯弹性体一致. 填料的添加量以质量分数计,分别为0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、4 wt%和10 wt%.

1.2.3 煅烧高岭土/聚氨酯复合材料的制备

将高岭土在马弗炉中于400、600、800、900和1000 °C下各煅烧4 h,得到不同煅烧温度的高岭土填料,并按1.2.2节所述方法与聚氨酯复合. 各样品中高岭土添加量固定为2 wt%. 其中高岭土以“K”表示,复合材料记为PU/K.

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对样品的化学结构进行表征. 高岭土采用溴化钾压片法,模式为透射模式,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描32次;聚氨酯及其复合材料采用衰减全反射模式,参数相同,测试波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

采用全自动比表面积分析法对高岭土进行氮气吸脱附测试,脱气温度为200 °C,脱气时间为7 h,获得比表面积与等温吸脱附曲线.

采用激光粒度仪对填料的粒度进行分析,测

试范围为0.1~1000 μm , 湿法分散, 分散剂为去离子水, 超声 10 min, 平行测试 3 次取平均值。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察高岭土及复合材料拉伸断裂面形貌, 以评估填料结构与界面结合情况。

采用能量色散X射线谱(EDS)对断裂面进行Si元素面扫描, 分析高岭土在聚氨酯中的分散情况。

按国标 GB/T 1040.2—2022《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》对聚氨酯及其复合材料进行拉伸测试, 样条为1BA型, 拉伸速度 200 mm/min. 每组样品测试 5 次取平均值。

采用动态热机械分析法(DMA)进行阻尼性能测试, 选取压缩模式, 频率为 1 Hz, 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围 -80~80 $^{\circ}\text{C}$, 样品为直径 8 mm、厚度 2 mm 的圆片

按照 ASTM E2611—2009 <Standard Test Method for Measurement of Normal Incidence Sound Transmission of Acoustical Materials Based on the Transfer Matrix Method>在阻抗管中测试聚氨酯及其复合材料的隔声性能, 测试频率范围为 50~1600 Hz 的样品直径为 100 mm, 测试频率范围为 500~6400 Hz 的样品直径为 29 mm, 两种测试样品厚度均为(2.0 \pm 0.1) mm。

2 结果与讨论

2.1 高岭土/聚氨酯复合材料的性能研究

2.1.1 高岭土表征

本小节对高岭土进行表征, 为后续复合材料的性能分析做准备。

高岭土的红外光谱如图 1 所示. 3695 cm^{-1} 处的吸收峰对应高岭土表面 -OH 的伸缩振动, 3620 cm^{-1} 处为高岭土中四面体和八面体内部 -OH 的伸缩振动, 1660 cm^{-1} 为吸附水的弯曲振动. 1033 cm^{-1} (Si-O-Si) 与 1010 cm^{-1} (Si-O-Al) 处为 Si-O 伸缩振动的特征峰, 呈分叉双峰形式, 914 cm^{-1} 处为 Al-OH 弯曲振动峰, 432 cm^{-1} 处对应 Si-O 弯曲振动峰^[18]。

高岭土的扫描电子显微镜图如图 2 所示, 本研究所用高岭土呈典型片层结构, 包括单层和堆叠片层。

全自动比表面及孔隙度分析仪测试结果表

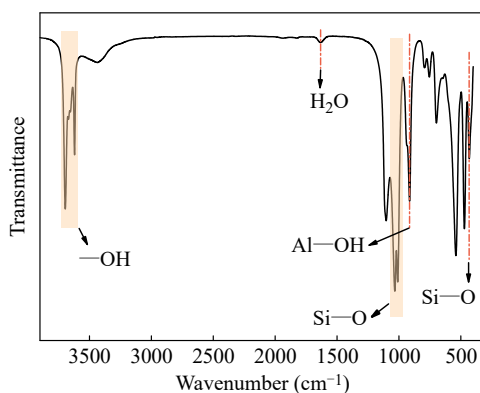


Fig. 1 FTIR spectrum of kaolin.

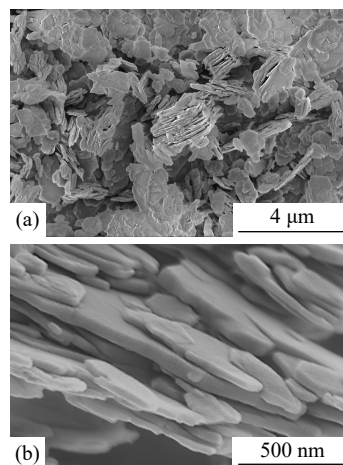


Fig. 2 SEM images of kaolin.

明, 高岭土的比表面积为 16.91 m^2/g . 其氮气吸附-脱附等温线如图 3 所示。

与 IUPAC 参比等温线比较^[19], 曲线整体凸向下且无拐点, 符合 III 型等温线特征, 说明高岭土属于非孔性结构填料。

2.1.2 复合材料微观结构分析

填料在基体中的分散性和相容性是决定复合

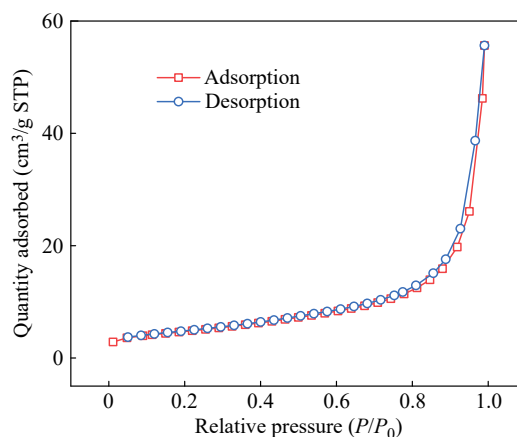


Fig. 3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) curves of kaolin.

材料性能的关键. 为此, 对高岭土/聚氨酯复合材料的拉伸断裂面进行SEM与EDS分析.

由图4(a)可见, 复合材料断裂界面比较模糊, 聚氨酯附着在高岭土表面, 断面上未见明显的堆叠片层结构, 说明高岭土与聚氨酯具有良好的界面结合与相容性. EDS面扫结果(图4(b))显示, Si元素分布均匀, 无明显团聚, 证明高岭土在聚氨酯中分散良好, 说明本研究的制备工艺可行.

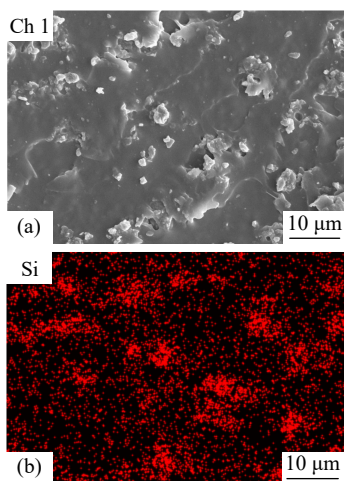


Fig. 4 (a) SEM image and (b) EDS mapping image of kaolin/polyurethane composites.

2.1.3 复合材料红外光谱分析与氢键化指数计算

聚氨酯及其复合材料的红外光谱如图5所示. 谱图中未出现 2251 cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 特征吸收峰, 证明 $-\text{NCO}$ 基团反应完全, 聚氨酯及其复合材料制备成功. 3326 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振

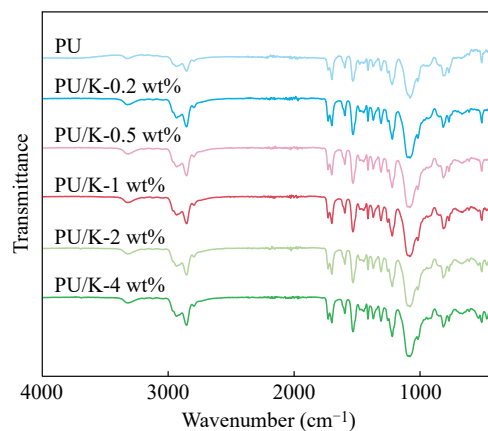


Fig. 5 FTIR spectra of kaolin/polyurethane composites.

动峰, 2936 和 2852 cm^{-1} 处为饱和烃中的甲基及亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰. 1728 和 1699 cm^{-1} 对应氨基甲酸酯基($-\text{NHCOO}-$)中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1533 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动, 1079 cm^{-1} 处为聚醚多元醇的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动特征峰^[20].

氨基甲酸酯基中的 $-\text{C}=\text{O}$ 和聚醚多元醇中的 $-\text{O}-$ 可与 $-\text{NH}$ 形成氢键. 通过对红外光谱中的羰基吸收峰进行 Gauss-Lorenz 分峰拟合, 可计算氢键化指数(HBI), 以反映氢键化程度^[21], 计算公式及结果见公式(1)和表1.

$$\text{HBI} = \frac{A_{\text{H-bonded C=O}}}{A_{\text{free C=O}}} \quad (2.1)$$

式中, $A_{\text{H-bonded C=O}}$ 为氢键化羰基的峰面积, $A_{\text{free C=O}}$ 为自由羰基的峰面积.

从表1来看, 加入高岭土之后, 复合材料的HBI均低于基体, 这可能是由于高岭土表面

Table 1 Infrared peak splitting results and hydrogen bonding index of kaolin/polyurethane composites.

Content (wt%)	Category	Free $-\text{C}=\text{O}$	Hydrogen bonded $-\text{C}=\text{O}$	HBI
0	Peak (cm^{-1})	1729	1700	2.11
	Area (%)	32.12	67.88	
0.2	Peak (cm^{-1})	1730	1702	1.54
	Area (%)	39.39	60.61	
0.5	Peak (cm^{-1})	1730	1702	1.60
	Area (%)	38.48	61.52	
1.0	Peak (cm^{-1})	1730	1702	1.63
	Area (%)	37.96	62.04	
2.0	Peak (cm^{-1})	1730	1701	1.64
	Area (%)	37.91	62.09	
4.0	Peak (cm^{-1})	1730	1702	1.22
	Area (%)	45.14	54.86	

—OH与聚氨酯中的—NCO发生反应,使部分—NHCOO—基团分布在填料表面,破坏了原有氢键网络,降低了—C=O与—NH形成氢键的可能性.随着高岭土含量的增加,复合材料的HBI先缓慢上升后迅速下降.当高岭土的含量过高时,阻碍了—C=O与—NH的接触和形成氢键,导致氢键化程度降低.

2.1.4 复合材料力学性能

不同质量分数高岭土/聚氨酯复合材料的拉伸性能如图6所示.随着高岭土添加量的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势.当高岭土含量为0.5 wt%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 (13.1 ± 2.9) MPa和 $(990 \pm 53)\%$,较基体 (9.8 ± 0.2) MPa、 $(811 \pm 112)\%$ 提升了32.7%和22.1%;弹性模量提高至 (10.2 ± 0.5) MPa,较基体 (5.5 ± 0.4) MPa提升了85.1%.

适量高岭土可看作有效的物理交联点,增强聚氨酯分子链间的作用,提高材料的承载能力.

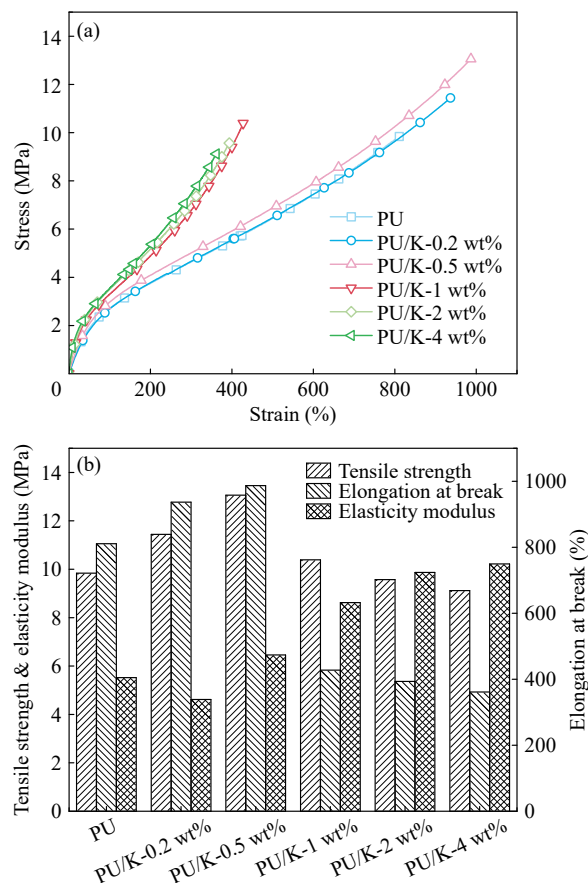


Fig. 6 (a) Stress-strain curves of kaolin/polyurethane composites; (b) Tensile strength, elongation at break and modulus of elasticity of kaolin/polyurethane composites.

但当填料含量进一步增加,过多的高岭土会干扰聚氨酯的共价键与氢键网络,致使力学性能降低.适量高岭土有助于增强聚氨酯分子链在变形时的应力传递与延展性,但高填料含量则限制链段运动,使断裂伸长率下降.此外,由表1可见,复合材料的HBI随着高岭土含量的增加也呈现出先增加后下降的趋势.高岭土的过量添加破坏了原有的氢键网络,使复合材料的微相分离程度降低,硬段聚集能力下降,物理交联点减少并趋于无序状态,分子链间作用力减弱,导致复合材料的力学性能下降.由于高岭土模量远高于聚氨酯基体,其刚性增强效应亦使复合材料的弹性模量高于基体.

2.1.5 复合材料阻尼性能

不同含量高岭土/聚氨酯复合材料的DMA测试结果如图7和表2所示.高岭土/聚氨酯复合材料的阻尼性能较聚氨酯基体来说有所提升,最大损耗因子和有效阻尼($\tan\delta \geq 0.3$)温域都得到了提升,且有效阻尼温域往低温方向移动.但随着填料含量增加,复合材料的阻尼性能呈现先升后降趋势,其中1 wt%含量的高岭土/聚氨酯复合材料表现最佳, $\tan\delta_{\max}$ 为0.76,有效阻尼温域33.7℃,

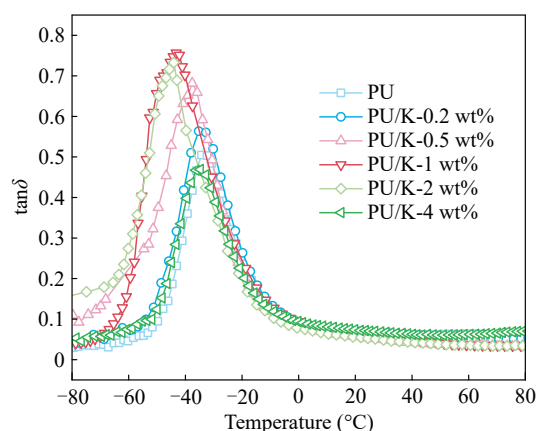


Fig. 7 DMA curves of kaolin/polyurethane composite.

Table 2 Maximum loss factor and effective damping temperature domain of kaolin/polyurethane composites.

Content (%)	$\tan\delta_{\max}$	$T_{\tan\delta-\max}$ (°C)	$T_{\tan\delta \geq 0.3}$ (°C)
0	0.50	-34.3	from -40.8 to -22.7
0.2	0.56	-35.3	from -43.6 to -21.3
0.5	0.68	-37.6	from -52.1 to -24.2
1.0	0.76	-43.2	from -57.4 to -23.7
2.0	0.73	-44.1	from -59.2 to -26.5
4.0	0.47	-34.7	from -42.6 to -25.1

较基体(0.50、18.0 °C)分别提高52.0%和86.9%.

SEM图表明,高岭土与聚氨酯相容性较好,其片层结构能够牵扯聚氨酯分子链运动,增加分子间的摩擦与滞后效应,从而提高能量耗散.同时,高岭土与聚氨酯之间的相对运动及界面摩擦进一步增加了阻尼损耗.但是当高岭土含量过高时,界面相容性下降,摩擦耗能受限,因此降低了阻尼性能.

2.1.6 复合材料隔声性能

采用阻抗管法测试聚氨酯及复合材料的垂直入射隔声效果,结果如图8所示.实验结果表明,高岭土的加入提升了材料的隔声效果,且随填料含量增加,隔声效果越好.这是由于高岭土与聚氨酯间存在声阻抗差异,声波在界面处发生反射,填料越高,反射界面越多,声波传播路径越长,能量损耗越大.此外,高岭土的加入改变了材料的黏弹特性,提升了材料的阻尼耗能能力,使复合材料的隔声性能优于聚氨酯基体.整体来说,高填料含量复合材料的隔声性能优于低填料

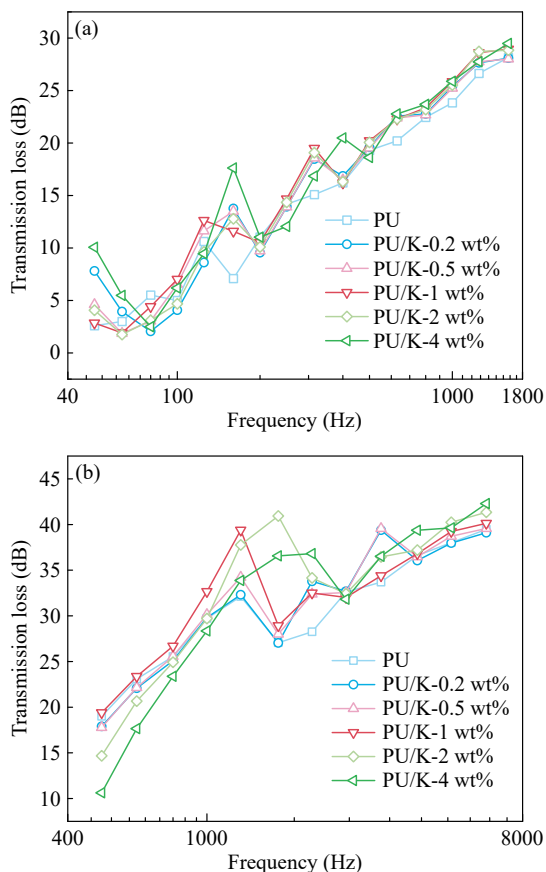


Fig. 8 Low-frequency sound insulation curves (a) and high-frequency sound insulation curves (b) of kaolin/polyurethane composites.

含量样品,虽然高填料含量复合材料的阻尼性能未见提高,但由于界面反射作用显著,声波路径延长,隔声效果得到增强.

从图8(a)和8(b)可见,低频隔声效果不如高频,这与低频声波波长长、与材料相互作用少有关.从图8(a)中低频处的曲线可以发现,隔声量随材料弹性模量的增加而增大,随频率的增加而降低,与材料刚度主导的隔声机制一致.根据上述力学测试可知,材料弹性模量随着高岭土含量增加而增大,与隔声规律相符.同时,图8(a)中材料的第一共振频率随着填料增加向高频移动,因此在图8(b)中500~1000 Hz的区域,复合材料的隔声量低于聚氨酯基体.

2.2 煅烧后高岭土/聚氨酯复合材料的性能研究

2.2.1 煅烧后高岭土表征

为探究煅烧温度对高岭土结构与官能团的影响,对不同温度处理后的高岭土进行红外分析,结果见图9.与未煅烧样品相比,400 °C煅烧高岭土的红外谱图差别不大,只在3695 cm^{-1} 处和3622 cm^{-1} 处的峰面积有所变化,说明400 °C煅烧温度对高岭土本征结构影响有限.另外在3695 cm^{-1} 处的波峰强度均大于3622 cm^{-1} 处,表明高岭土结构完整度好,层间水含量低于晶格结构水(以-OH的形式存在).当煅烧温度升至600 °C时,高岭土特征峰消失,材料转变为偏高岭土;当煅烧温度继续增加时,红外谱图变化不再显著,说明煅烧转化比较彻底.对600 °C及以上煅烧样而言,3430 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰强降低,推测高岭土经煅烧导致-OH含量降低,同时也表明高岭土的晶体结构被破坏.

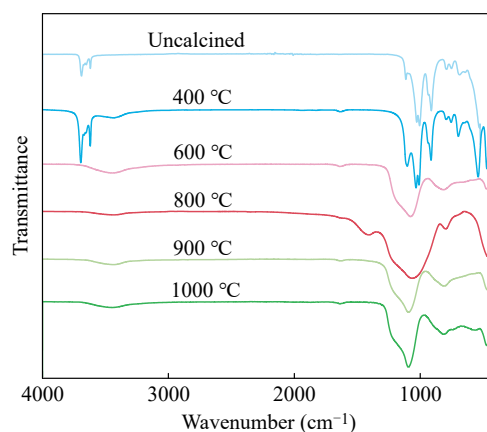


Fig. 9 FTIR spectra of kaolin at different calcination temperatures.

1085 cm^{-1} 处的强尖峰归属于 Si-O 伸缩振动, 808 cm^{-1} 是 Si-O-Al 伸缩振动, 属于偏高岭土的特征谱带, 465 cm^{-1} 是 Si-O 的弯曲振动峰。

采用扫描电子显微镜对煅烧后高岭土的形貌进行观察, 如图 10 所示. 高温煅烧后, 高岭土从规整有序的堆叠片层转变为较为杂乱的片状结构, 表层可见破碎片层, 表明片层晶体遭到破坏. 图 10(b) 未见清晰的层状堆叠, 可能是经煅烧

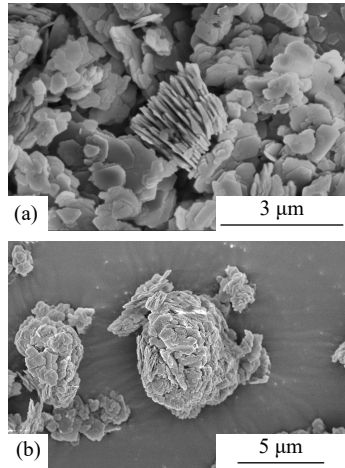


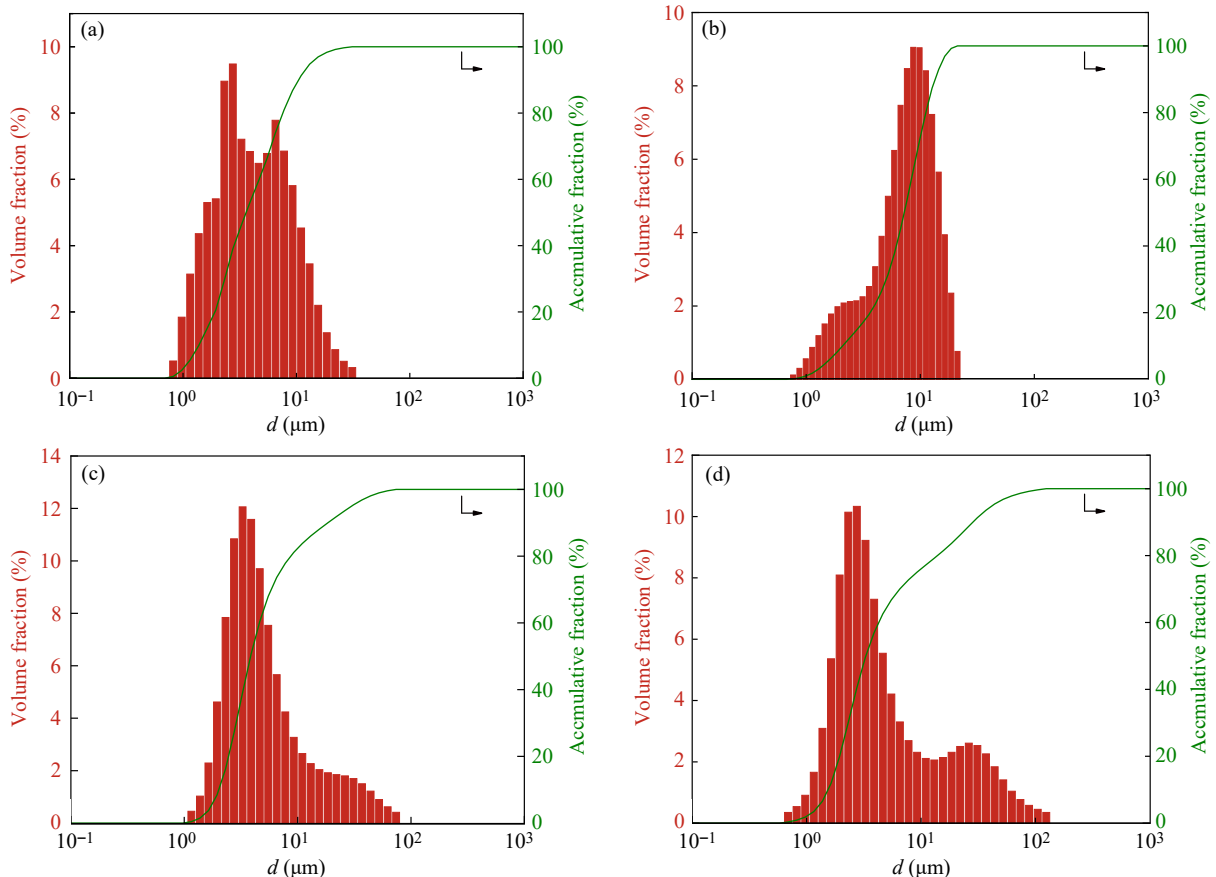
Fig. 10 SEM images of (a) uncalcined kaolin and (b) calcined kaolin.

后, 参与组成高岭土晶格的结晶水脱出, 使得高岭土结构坍塌, 变得疏松。

激光粒度仪测试结果见图 11. 与未煅烧的高岭土相比, 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧样粒径集中在 10 μm 左右, 600 $^{\circ}\text{C}$ 及以上煅烧样粒度移向小尺寸, 并且出现了粒度在 10~100 μm 处的粒度峰, 且温度越高该峰越明显. 6 种煅烧温度高岭土的 50% 累积含量对应的粒径分别为 2.0、7.0、3.9、3.3、4.6 和 6.5 μm . 总的来说, 随着煅烧温度升高, 粒径分布向更小与更大双向分化: 一部分颗粒因结构坍塌而破碎变小, 另一部分则因疏松聚集而形成较大颗粒, 且温度越高该双峰化趋势越明显.

2.2.2 煅烧后复合材料红外分析与氢键化指数计算

不同煅烧温度高岭土/聚氨酯复合材料的红外谱图见图 12. 高斯分峰结果见表 3. 随着煅烧温度升高, HBI 值先增后减, 其中煅烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 的复合材料 HBI 值最高, 为 2.33. 结合高岭土红外谱图以及 SEM 结果可知, 当煅烧温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 高岭土已经转变为高活性的偏高岭土, 增强了与聚氨酯的氢键作用, 对应 HBI 值



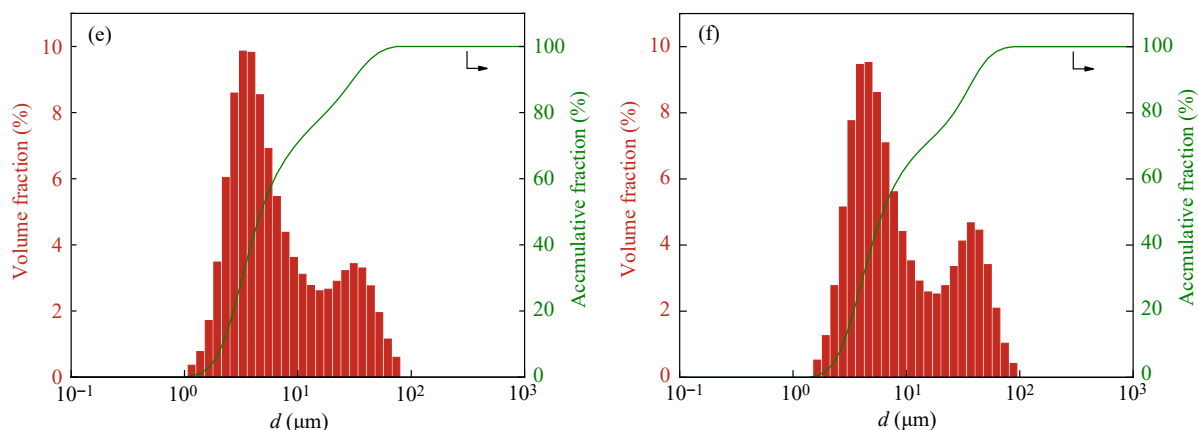


Fig. 11 Particle size distribution of kaolin at different calcination temperatures: (a) uncalcined; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C.

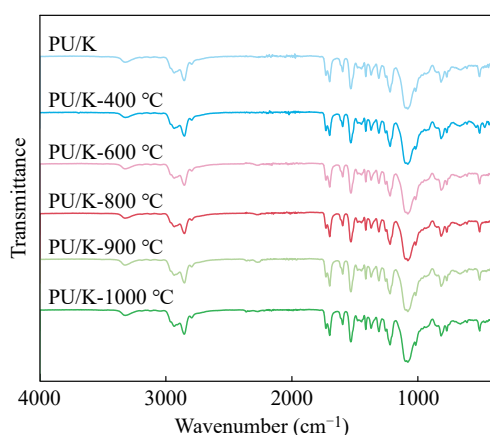


Fig. 12 FTIR spectra of kaolin/polyurethane composites at different calcination temperatures.

明显升高. 当煅烧温度继续升高, 高岭土内部基团变化不大, HBI值变化也趋缓, 与前述红外测

试和粒度测试规律相一致.

2.2.4 煅烧后复合材料力学性能

不同煅烧温度高岭土/聚氨酯复合材料的拉伸性能见图13所示. 随着煅烧温度升高, 复合材料的拉伸强度先升高后降低; 当煅烧温度超过600 °C时, 断裂伸长率显著上升, 而弹性模量则明显下降. 可能的原因是: 高岭土经煅烧转变为偏高岭土, 表面—OH含量降低, 亲水性降低, 与疏水性的聚氨酯基体相容性更好; 相较—OH更多的未煅烧高岭土, 偏高岭土上残余—OH与聚氨酯中的—NCO更易发生反应, 从而在界面形成较强化学结合, 可看作交联点, 提高了复合材料的韧性. 同时, 偏高岭土的结构松散, 弹性模量低于结构规整的晶态高岭土, 因此复合材料整体的弹性模量下降明显.

Table 3 Infrared peak splitting results and hydrogen bonding index of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures.

Calcination temperature (°C)	Category	Free —C=O	Hydrogen-bonded —C=O	HBI
Uncalcined	Peak (cm ⁻¹)	1730	1701	1.58
	Area (%)	38.80	61.20	
400	Peak (cm ⁻¹)	1730	1701	1.64
	Area (%)	37.91	62.09	
600	Peak (cm ⁻¹)	1731	1700	2.16
	Area (%)	31.64	68.36	
800	Peak (cm ⁻¹)	1731	1699	2.33
	Area (%)	29.99	70.01	
900	Peak (cm ⁻¹)	1731	1700	1.96
	Area (%)	33.74	66.26	
1000	Peak (cm ⁻¹)	1731	1700	1.88
	Area (%)	34.76	65.79	

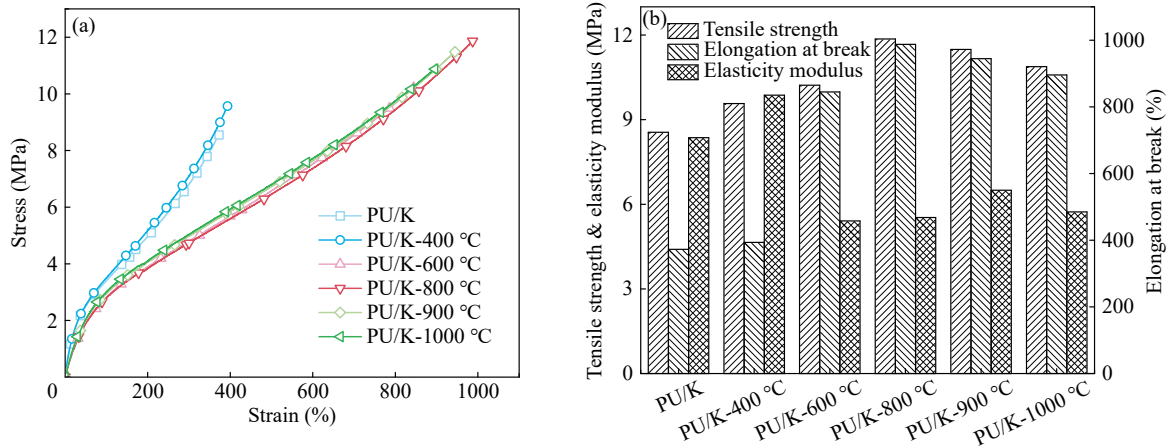


Fig. 13 (a) Stress-strain curves of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures; (b) Tensile strength, elongation at break and modulus of elasticity of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures.

2.2.5 煅烧后复合材料阻尼性能

对不同煅烧温度的高岭土/聚氨酯复合材料进行热机械性能测试, 结果见图 14 和表 4. 随着煅烧温度升高, 高岭土/聚氨酯复合材料的最大损耗因子先升高后降低, 而有效阻尼温域逐渐缩小, 且有向高温移动的趋势. 经高温煅烧后, 高岭土与聚氨酯的相容性提升, 更能带动聚氨酯分子链的运动, 增加摩擦损耗, 从而提高了损耗因子. 但过高温度的煅烧会使高岭土结构变得更加松散无序, 不利于能量耗散, 所以损耗因子又略有下降.

2.2.6 煅烧后复合材料隔声性能

对复合材料进行隔声性能测试, 结果如图 15 所示. 不同煅烧温度下的高岭土/聚氨酯复合材料的隔声性能变化不明显. 结合前述红外谱图以及 SEM 结果可知, 高温煅烧使高岭土由规整的堆叠片层转变为疏松无序结构, 由富含 $-OH$ 的亲水高岭土转变为高活性的偏高岭土, 且提升了复合材料的力学与阻尼性能. 然而隔声

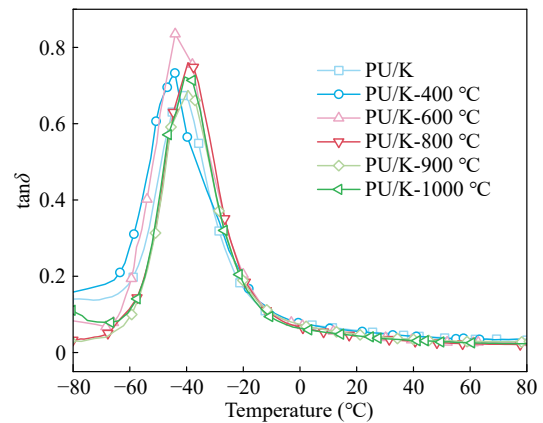


Fig. 14 DMA curves of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures.

性能变化不明显, 说明微结构调整不是影响复合材料隔声性能的主要因素. 填料的加入一方面增加声阻抗失配与反射路径, 另一方面可增强黏弹耗能. 结合前面结果, 可以证明填料能够增加材料的隔声性能, 但煅烧导致的填料结构变化所带来的影响不大, 可能是由于填料特征尺寸相对声波波长仍偏小所致.

Table 4 Maximum loss factor and effective damping temperature range of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures.

Calcination temperature (°C)	$\tan\delta_{\max}$	$T_{\tan\delta-\max}$ (°C)	$T_{\tan\delta\geq 0.3}$ (°C)
Uncalcined	0.67	-41.3	from -54.0 to -27.9
400	0.73	-44.1	from -59.2 to -26.5
600	0.84	-44.0	from -56.5 to -24.7
800	0.76	-39.5	from -51.7 to -24.7
900	0.69	-39.5	from -51.3 to -25.4
1000	0.72	-40.7	from -51.7 to -25.9

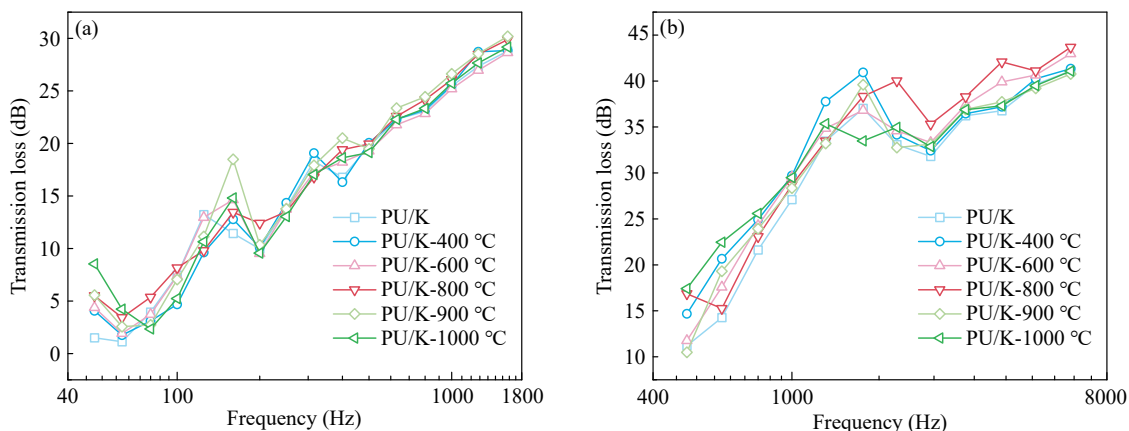


Fig. 15 Low-frequency sound insulation curves (a) and high-frequency sound insulation curves (b) of kaolin/polyurethane composites with different calcination temperatures.

3 结论

使用预聚体法和共混法制备了高岭土/聚氨酯复合材料, 系统评估其力学、阻尼与声学性能并分析声学机理. 结果表明: 高岭土的加入使聚氨酯复合材料的整体性能优于聚氨酯基体, 并且随着高岭土含量的增加, 材料的HBI值、力学与阻尼性能均先升高后下降, 隔声性能则不断增加. 未煅烧高岭土在0.5 wt%时分散最优, 可使拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量分别提高

32.7%、22.1%和85.1%; 在1 wt%时最大损耗因子提升至0.76、有效阻尼温域拓宽至33.7 °C; 当含量增至4 wt%时, 全频段隔声量增强. 高岭土经600 °C以上煅烧转化为偏高岭土后, 与聚氨酯的相容性与氢键作用显著增强, 800 °C样品氢键化指数达2.33, $\tan\delta$ 升至0.84, 在保持11.9 MPa强度的同时实现阻尼最优. 综上, 低剂量填料与煅烧活化的协同调控可兼顾复合材料的强韧性、阻尼耗能与隔声能力, 为设计轻质、高阻尼、高隔声聚氨酯结构减振降噪材料提供了有效策略.

REFERENCES

- 1 盛美萍; 王敏庆; 马建刚. 噪声与振动控制技术基础. 第3版. 北京: 科学出版社, 2017, 213.
- 2 Liu, C.; Fan, J. F.; Chen, Y. K. Design of regulable chlorobutyl rubber damping materials with high-damping value for a wide temperature range. *Polym. Test.*, **2019**, 79, 106003.
- 3 Cheng, B. X.; Gao, W. C.; Ren, X. M.; Ouyang, X. Y.; Zhao, Y.; Zhao, H.; Wu, W.; Huang, C. X.; Liu, Y.; Liu, X. Y.; Li, H. N.; Li, R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications. *Polym. Test.*, **2022**, 107, 107489.
- 4 Gholami, M.; Haddadi-Asl, V.; Jouibari, I. S. A review on microphase separation measurement techniques for polyurethanes. *J. Plast. Film Sheeting*, **2022**, 38(4), 502–541.
- 5 Jiang, J. H.; Gao, H. Y.; Wang, M. J.; Gao, L.; Hu, G. X. Effect of fillers on the microphase separation in polyurethane composites: a review. *Polym. Eng. Sci.*, **2023**, 63(12), 3938–3962.
- 6 Fu, W.; Wang, L.; Huang, Z. H.; Huang, X. Y.; Su, Z. J.; Liang, Y. X.; Gao, Z.; Pan, Q. Y. Comparison of effects of different sacrificial hydrogen bonds on performance of polyurethane/graphene oxide membrane. *Membranes*, **2022**, 12(5), 517.
- 7 Jin, C. M.; Park, J.; Shirakawa, H.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. Synergetic improvement in the mechanical properties of polyurethanes with movable crosslinking and hydrogen bonds. *Soft Matter*, **2022**, 18(27), 5027–5036.
- 8 Li, X. M.; Li, K.; Chen, Z. B.; Yang, X. N. Effect of hydrogen bonds on phase structure and crystallization behavior of UPy-functionalized polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(48), e53206.
- 9 Babkina, N.; Antonenko, O.; Kosyanchuk, L.; Vorontsova, L.; Babich, O.; Brovko, O. Effect of polyurethane material design on damping ability. *Polym. Adv. Technol.*, **2023**, 34(11), 3426–3437.

- 10 Carneiro, V. H.; Puga, H.; Meireles, J. Vibration damping and acoustic behavior of PU-filled non-stochastic aluminum cellular solids. *Metals*, **2021**, 11(5), 725.
- 11 Nakamura, M.; Aoki, Y.; Enna, G.; Oguro, K.; Wada, H. Polyurethane damping material. *J. Elastomers Plast.*, **2015**, 47(6), 515–522.
- 12 Sharifi, M. J.; Ghalekhondabi, V.; Fazlali, A. Investigation of the underwater sound absorption and damping properties of polyurethane elastomer. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2022**, 147(6), 4113–4118.
- 13 Wu, X. C.; Cao, X. J.; Miao, C. C.; Yuan, Y.; Yang, X. Y.; Shu, L. A waterborne polyurethane-based noise-reducing material and factors influencing its damping and noise-reducing performance. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(20), e55371.
- 14 Lee, J.; Kim, G. H.; Ha, C. S. Sound absorption properties of polyurethane/nano-silica nanocomposite foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 123(4), 2384–2390.
- 15 Verdejo, R.; Stämpfli, R.; Alvarez-Lainez, M.; Mourad, S.; Rodriguez-Perez, M. A.; Brühwiler, P. A.; Shaffer, M. Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69(10), 1564–1569.
- 16 Bandarian, M.; Shojaei, A.; Rashidi, A. M. Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes. *Polym. Int.*, **2011**, 60(3), 475–482.
- 17 孟宇航, 尚玺, 张乾, 杨华明. 高岭土的功能化改性及其战略性应用. *矿产保护与利用*, **2019**, 39(6), 69–76.
- 18 诸华军, 姚晓, 张祖华. 高岭土煅烧活化温度的初选. *建筑材料学报*, **2008**, (5), 621–625.
- 19 全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会(SAC/TC 168). 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度. 第1部分: 压汞法: GB/T 21650.1-2008. 质检出版社. **2008**.
- 20 Niemczyk, A.; Piegat, A.; Sonseca Olalla, Á.; El Fray, M. New approach to evaluate microphase separation in segmented polyurethanes containing carbonate macrodiol. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 93, 182–191.
- 21 Aurilia, M.; Piscitelli, F.; Sorrentino, L.; Lavorgna, M.; Iannace, S. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: the role of the interfaces. *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47(5), 925–936.

Research Article

Preparation of Kaolin-modified Polyurethane Elastomer Composites and Synergistic Enhancement of Mechanical, Damping, and Sound Insulation Properties

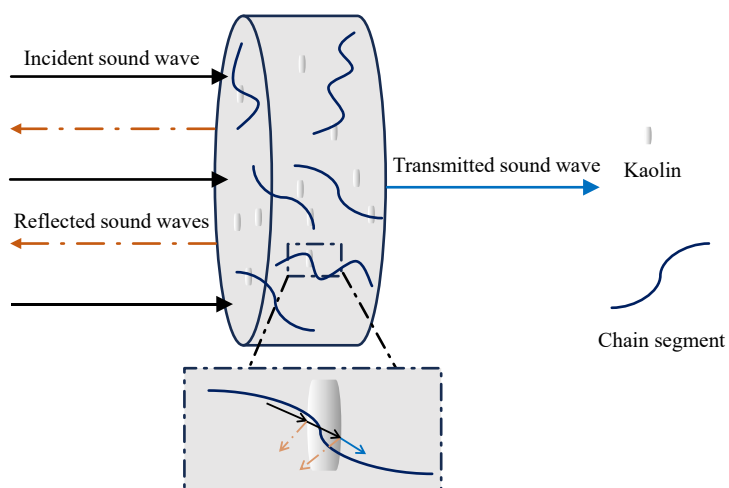
Xin-bei Zhang, Chun-hong Liu, Jia-lu Shang, Xiao-dong Li, Hao Jiang*, Mei-shuai Zou*
(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100080)

Abstract Using the semi-prepolymerization method as the core process, a series of kaolin/polyurethane elastomer composites were prepared. The effects of kaolin content and calcination temperature on the mechanical properties, damping, and sound insulation were systematically investigated. The results indicate that uncalcined kaolin exhibited optimal dispersion at a loading of 0.5 wt%, enhancing the mechanical performance of the composite relative to that of the neat matrix. When the filler content increased to 1 wt%, the damping properties improved markedly. The synergistic effect of the acoustic impedance mismatch and enhanced damping led to an overall improvement in sound insulation across the 50–6400 Hz frequency range, with samples with higher filler content exhibiting more pronounced performance. Calcination above 600 °C converted kaolin into metakaolin and improved its compatibility with the polyurethane matrix. When treated at 800 °C, the resulting metakaolin composite attained a hydrogen-bonding index of 2.33, maintained a tensile strength of 11.9 MPa, and reached a

* Corresponding authors: Hao Jiang, E-mail: jiangh@bit.edu.cn

Mei-shuai Zou, E-mail: zoums@bit.edu.cn

$\tan\delta$ value of 0.84, delivering the best overall synergy in mechanical and damping properties. A comprehensive analysis indicated that the synergistic control of kaolin content and calcination temperature significantly enhanced the strength, toughness, damping, and sound insulation properties of polyurethane elastomers. This provides new insights and technical pathways for designing and preparing lightweight, high-damping, and high-sound-insulation structural vibration-damping materials.



Keywords Kaolin; Polyurethane; Composite materials; Mechanical properties; Damping and sound insulation