

点击反应接枝蓖麻油基聚氨酯的合成及其 阻尼性能研究

任凯^{1,2}, 江盛玲^{1,2*}, 祝跃旺^{1,2}, 曹成林², 孙昊^{1,2}

(1.北京化工大学,碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京100029;

2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京100029)

摘要:通过硫醇-烯点击反应将正十二硫醇接枝到蓖麻油中,成功合成了一种含有大量支链的蓖麻油(MCO)。以蓖麻油(MCO)为软段、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI50)为硬段、乙二醇(EG)为扩链剂合成生物基聚氨酯。通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)和傅里叶变换光谱(FT-IR)对其进行表征。动态力学分析(DMA)结果表明,随着正十二硫醇接枝量的增加,蓖麻油基聚氨酯有效阻尼温域由34.3℃(17.1~51.4℃)提高到74℃(-8.3~65.7℃),阻尼温域大幅提高,同时阻尼温域向低温方向移动了25.4℃,有效覆盖了阻尼材料的使用温度,拓展了材料的使用环境和应用领域。

关键词:生物基聚氨酯;阻尼材料;阻尼改性;点击反应;悬挂链

中图分类号:TQ334.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0184-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.035

Synthesis of click reaction grafted castor oil-based polyurethane and study on its damping properties

REN Kai^{1,2}, JIANG Sheng-ling^{1,2*}, ZHU Yue-wang^{1,2}, CAO Cheng-lin², SUN Hao-yi²

(1. Carbon Fiber and Functional Polymers Key Laboratory of the Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Castor oil (MCO) containing a large number of branched chains is successfully synthesized through grafting n-dodecanethiol into castor oil via a thiol-ene click reaction. Furthermore, bio-based polyurethane is synthesized by taking MCO as the soft segment, diphenylmethane diisocyanate (MDI50) as the hard segment, and ethylene glycol as the chain extender. Characterization by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and Fourier transform spectroscopy (FT-IR) reveals the successful synthesis of bio-based polyurethanes. Dynamic mechanical analysis (DMA) results show that with the increase of the grafting amount of n-dodecanethiol, the effective damping temperature range of castor oil-based polyurethane increases from 34.3℃ (17.1~51.4℃) to 74℃ (-8.3~65.7℃). The damping temperature range is greatly improved, and moves towards low temperature direction by 25.4℃, which effectively covers the use temperature of the damping material and expands the use environment and application field of the material.

Key words: bio-based polyurethane; damping material; damping modification; click reaction; hanging chain

聚氨酯(PU)具有原料种类丰富、结构可设计性强等特点^[1],在工业中广泛应用于密封胶、涂料、皮革、纤维和弹性体等领域^[2]。聚氨酯作为阻尼材料使用时,通过黏弹性阻尼机理将机械能和声能转变为热能耗散掉,但是其有效阻尼温域(TR)较窄(20~30℃)、损耗因子(tanδ)不高、综合阻尼性能差的缺点,极大地限制了其在阻尼领域中的应用,因而有必要对聚氨酯材料加以改性研究^[3-4]。

多元醇是合成聚氨酯的重要原料,目前工业上使用的多元醇大部分是石油基多元醇,常规化石燃料的逐渐枯竭及其对环境的危害使得开发生物基可再生材料具有重要意义^[5]。蓖麻油作为植物油的

一种,可直接从植物中提取,属生物基可再生能源,与其他植物油相比,其结构中含有大量羟基,因而可直接合成聚氨酯,蓖麻油基聚氨酯的合成及应用可减少化石燃料的依赖性,具有经济和环保的双重效益。

硫醇-烯点击反应广泛应用于化学修饰、高分子设计和表面工程等领域,为合成和修饰具有目标功能的化学品提供了新的视角^[6]。具有效率高、室温下动力学快、对水、氧和各种官能团的耐受性高、副反应少等特点。

为了拓宽蓖麻油基聚氨酯的工业应用,笔者以蓖麻油为原料,利用蓖麻油中的双键并通过硫醇-

收稿日期:2022-05-18;修回日期:2023-03-08

作者简介:任凯(1993-),男,硕士研究生,主要从事聚氨酯阻尼材料的研究, rk993765391@163.com;江盛玲(1972-),女,硕士,副教授,主要从事梯度功能材料和液体氟聚合物的研究,通讯联系人,jiangshl@mail.buct.edu.cn。

烯点击反应对蓖麻油进行接枝改性,将正十二硫醇接枝到蓖麻油中,合成一种改性蓖麻油(MCO),然后将改性蓖麻油引入到聚氨酯结构中,合成了蓖麻油基聚氨酯材料,研究了接枝量对聚氨酯综合阻尼性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

蓖麻油(CO,工业级)、1,4-丁二醇(BDO)、乙二醇(EG,纯度99%)、正十二硫醇、 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮(DMPA,纯度为99%),北京伊诺凯科技有限公司生产;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI50),山东万华化学集团股份有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,纯度为97.5%)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF),百灵威科技有限公司生产。

1.2 仪器及设备

AV400型液体核磁共振波谱仪、Dimension Icon型原子力显微镜,德国Bruker公司生产;Nicolet iS5型红外光谱仪,赛默飞世尔科技生产;DMTA V型动态力学热分析仪,美国Rheometric Scientific公司生产。

1.3 实验步骤

1.3.1 改性蓖麻油的制备

硫醇-烯点击反应在装有磁力搅拌器的250 mL的三颈烧瓶中进行。将一定量的蓖麻油、正十二硫醇(双键与巯基的摩尔比分别为3:1、3:2、3:3)、 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮(质量分数为1.0%)和丙酮(15 mL)加入到三颈烧瓶中。于0℃下紫外光照射(365 nm),氮气气氛中反应48 h。反应完成后,将产物溶解在乙酸乙酯(50 mL)中,然后用饱和氯化钠(50 mL)萃取,提取过程重复3次。在80℃下真空干燥24 h,回收黏性液体,即为改性蓖麻油(MCO)。其中,双键与巯基的摩尔比为3:1命名为MCO 3:1,依次类推。

1.3.2 聚氨酯的制备

在装有机械搅拌器、冷凝器、和温度计的三颈烧瓶中合成聚氨酯。反应分2步进行:第1步,MCO与过量的MDI50在70℃的条件下反应1 h,制备出NCO封端的预聚体,将反应混合物冷却至室温;第2步,在反应混合物中加入一定量的EG和DBTDL(质量分数为0.01%),分别作为扩链剂和催化剂。将反应混合物进一步加热至70℃反应10 min,充分增加黏度后,加入甲醇使反应熄灭。在80℃下真空干燥24 h,得到改性聚氨酯。未引入悬挂链的蓖麻油基聚氨酯命名为CPU,双键与巯基的摩尔比为3:

1命名为CPU 3:1,依次类推。

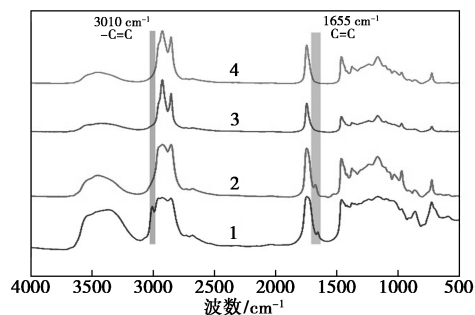
1.4 分析测试

液体核磁共振(^1H NMR)分析:取样10~15 mg,以 $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ 为溶剂,采用MestRe Nova进行数据处理。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:采用衰减全反射法对试样进行检测,测量范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为32(液体)或128(薄膜)次。动态力学性能(DMA)测试:采用DMA对聚氨酯的阻尼性能进行测试,拉伸模式,应变为0.02%,温度范围 $-100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,频率为1 Hz,试样尺寸 $50\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 2\text{ mm}$;原子力显微镜(AFM)分析:采用AFM对材料的微观形貌进行观测,扫描范围为 $5\times 5\text{ }\mu\text{m}^2$,扫描速率为1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 MCO的结构表征

利用FT-IR对MCO的结构进行表征,结果如图1所示。从图1中可以看出, $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征峰, $3\,010\text{ cm}^{-1}$ 处为 $=\text{C}-\text{H}$ 不饱和碳上氢原子的特征峰。随着正十二硫醇添加量的增加, $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $=\text{C}-\text{H}$ 不饱和碳上氢原子的特征峰逐渐减弱直到消失,进一步说明双键和巯基发生了反应,成功合成了MCO,并且接枝量随着添加量的增多而增加。

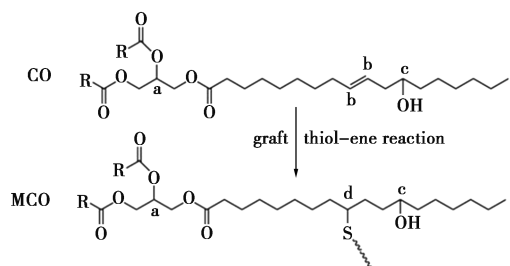


1—CO;2—MCO 3:1;3—MCO 3:2;4—MCO 3:3

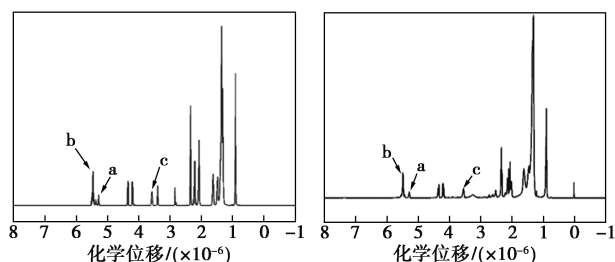
图1 MCO的红外光谱图

利用 ^1H NMR对MCO的结构进行进一步表征,结果如图2所示。从图2中可以看出, δ 为5.3、5.5、3.6 ppm分别为叔碳质子、双键和羟基相连碳原子上氢原子的化学位移特征峰。其中,叔碳质子不参与反应,其叔碳质子的多重信号支持碳-碳双键的定量硫醇-烯反应^[7]。由表1可知,随着巯基加入量的增加,a与b的峰面积之比逐渐增大,双键的含量逐渐下降,双键的转化率最高达到了97.5%,说明双键与巯基发生了反应,成功合成了

MCO, 并成功将悬挂链引入到主链中, 随着正十二硫醇加入量的增加, 接枝量逐渐增加。

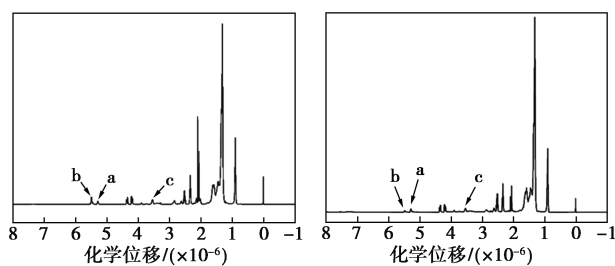


(a) MCO 合成路线



(b) CO ¹H NMR 谱图

(c) MCO 3:1 ¹H NMR 谱图



(d) MCO 3:2 ¹H NMR 谱图

(e) MCO 3:3 ¹H NMR 谱图

图 2 MCO 的 ¹H NMR 谱图

表 1 不同硫醇添加量的双键转化率

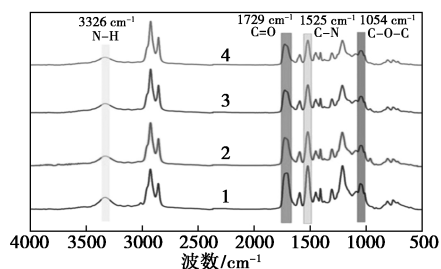
| 样品编号 | α | δ | $\beta/\%$ |
|---------|----------|----------|------------|
| CO | 3:0 | 1:6.20 | 0 |
| MCO 3:1 | 3:1 | 1:4.29 | 95.5 |
| MCO 3:2 | 3:2 | 1:2.30 | 97.5 |
| MCO 3:3 | 3:3 | 1:0.45 | 95.8 |

注: α 表示双键与巯基摩尔比; δ 表示5.3 ppm与5.5 ppm处的峰面积比; β 表示双键转化率。

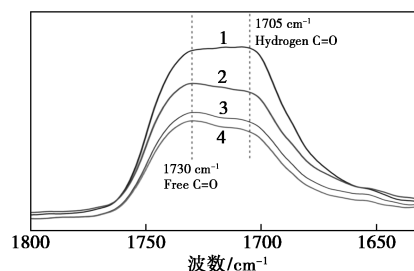
2.2 蓖麻油基聚氨酯的结构表征

利用 FT-IR 对不同接枝量的 CPU 进行表征, 结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, 谱图中有 N—H ($3\ 326\ \text{cm}^{-1}$)、C=O ($1\ 730\ \text{cm}^{-1}$)、C—N ($1\ 525\ \text{cm}^{-1}$)、C—O—C ($1\ 054\ \text{cm}^{-1}$) 等特征峰出现, 同时伴随着 $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 处的 NCO 特征峰消失, 表明聚氨酯的成功制备。聚氨酯在 $1\ 630\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的红外局部放大图如图 3(b) 所示。从图 3(b) 中

可以看出, $1\ 705$ 、 $1\ 729\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应氢键化和非氢键化 C=O 特征峰。其中, 氢键化与非氢键化 C=O 红外特征峰吸光度强度之比表示 C=O 的氢键化程度^[8]。由图 3(b) 中还可以看出, 随着正十二硫醇接枝含量增加, $1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ 处对应的红外峰强逐渐降低, 而 $1\ 729\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰强度变化不大, 从而二者的比值逐渐减小, 由此可知, 随着正十二硫醇接枝含量的增加, 聚氨酯的氢键化程度逐渐降低。



(a) 聚氨酯的红外光谱



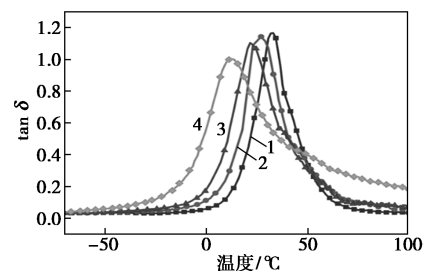
(b) 聚氨酯的局部放大图

1—CPU; 2—CPU 3:1; 3—CPU 3:2; 4—CPU 3:3

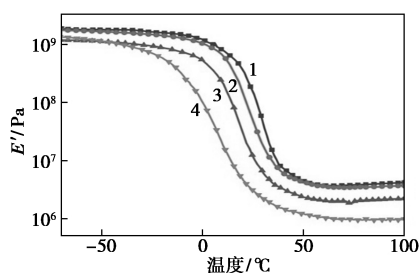
图 3 不同悬挂链摩尔比聚氨酯的红外光谱图

2.3 蓖麻油基聚氨酯阻尼性能研究

聚氨酯的微观结构发生了改变, 性能也就会随之发生改变, 当聚氨酯中引入了正十二硫醇悬挂链后, 预测其宏观性能将会发生改变, 由于聚氨酯的重要用途之一是作为聚合物阻尼材料使用, 因此采用动态力学分析 (DMA) 对聚氨酯进行表征, 以探究悬挂链结构对聚氨酯阻尼性能和动态模量的影响, 测试结果如图 4 和表 2 所示。



(a) 聚氨酯阻尼因子曲线



(b) 聚氨酯模量曲线

1—CPU;2—CPU 3:1;3—CPU 3:2;4—CPU 3:3

图4 不同悬挂链摩尔比的聚氨酯的DMTA曲线

表2 不同悬挂链摩尔比的聚氨酯的DMTA测试结果

| 样品编号 | $T_g/^\circ\text{C}$ | $\tan \delta_{\max}$ | $TR/^\circ\text{C}$ |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------|
| CPU | 32.7 | 1.16 | 34.3(17.1~51.4) |
| CPU 3:1 | 27.1 | 1.13 | 40.6(11.5~52.1) |
| CPU 3:2 | 22.3 | 1.09 | 45.4(4.9~50.3) |
| CPU 3:3 | 12.2 | 1.01 | 74.0(-8.3~65.7) |

由图4(a)可知,未接枝悬挂链的聚氨酯有效阻尼温域(TR)约为 34.3°C ($17.1\sim 51.4^\circ\text{C}$),且基本在室温以上,室温以下温域阻尼性能则很差。当引入正十二硫醇悬挂链后,随着悬挂链摩尔比的增加,聚氨酯玻璃化转变损耗峰逐渐往低温方向移动,玻璃化转变温度逐步降低, T_g 由 32.7°C 降低到 12.2°C 。同时玻璃化转变损耗峰逐步加宽,有效阻尼温域随之拓宽,当巯基和双键的摩尔比为3:3时,聚氨酯有效阻尼温域达到最大,约为 74°C ($-8.3\sim 65.7^\circ\text{C}$),有效阻尼温域拓宽了2.2倍。同时聚氨酯有效阻尼温域随之拓展到了 0°C 以下的低温区域,最低达到 -8.3°C ,使阻尼温域覆盖了从低温到高温的广阔范围,从而与阻尼材料的使用环境更加有效匹配,大幅拓展了材料的应用领域。原因是悬挂链含量越多,产生的摩擦损耗越多,体系内松弛模式越多样,阻尼效果越好。另外,随着非极性柔性悬挂链的含量越多,导致 T_g 向低温方向移动。

同时,从图4(a)中还可以看出,与CPU相比,随着悬挂链的引入和摩尔比的增加,最高阻尼因子 $\tan \delta_{\max}$ 变化不大,仍能保持大于1的高阻尼水平,其中CPU 3:3在 $65.7\sim 100^\circ\text{C}$ 温域亦能保持0.2以上的较高水平,拥有较好的阻尼性能。

从图4(b)可知,随着悬挂链含量的增加,聚氨酯动态储能模量逐渐降低,这是因为悬挂链的引入增大了分子链之间的间距,降低了硬段间的聚集,减弱了主链之间的氢键作用,另外,柔性悬挂链的引入增加了分子链的柔性,导致刚性降低。

2.4 微观结构分析

聚氨酯弹性体的分子链一般由软段和硬段构成,由于软硬段之间的热力学不相容性而产生微相分离结构^[9]。微相分离即有少量硬段溶解在软段之中,导致软段相的玻璃化转变温度发生改变。硬段相通常对应着较高模量,在相图上为较亮的区域,表现为分散相,而软段则对应较暗的区域,表现为连续相。不同悬挂链摩尔比的聚氨酯的AFM相图如图5所示。

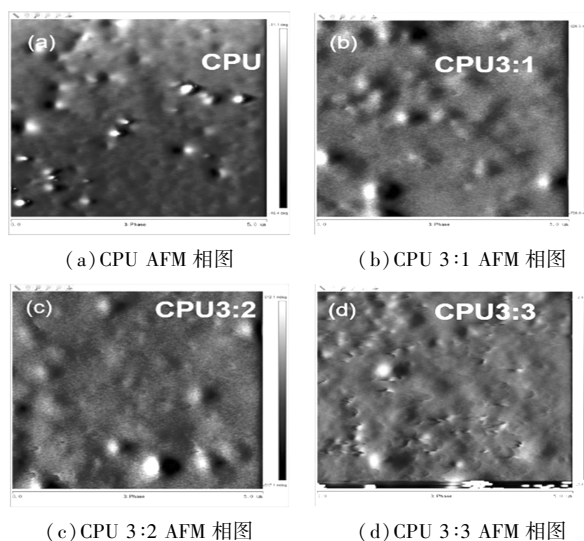


图5 不同悬挂链摩尔比的聚氨酯的AFM相图

从图5中可以看出,随着悬挂链摩尔比的增加,AFM相图中亮区逐渐减少,说明作为分散相的硬段逐渐减少,相应地软段逐渐增加,软硬段间的相容性得以改善,微相分离程度下降,对其阻尼效果起到了促进作用。

3 结论

(1)通过硫醇-烯点击反应成功将正十二硫醇悬挂链引入蓖麻油中,进一步合成了含正十二硫醇悬挂链的蓖麻油基聚氨酯。

(2)通过对蓖麻油基聚氨酯阻尼性能研究发现,悬挂链的引入使聚氨酯有效阻尼温域(TR)由 34.3°C ($17.1\sim 51.4^\circ\text{C}$)提高到 74°C ($-8.3\sim 65.7^\circ\text{C}$),同时向低温移动幅度达 25.4°C ,从而有效覆盖了阻尼材料从低温到高温的广阔使用温度范围,拓宽了蓖麻油基聚氨酯阻尼材料的使用范围。

参考文献

- [1] 常冠军.粘弹性阻尼材料[M].北京:国防工业出版社,2012.
- [2] 刘益军.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.

(下转第194页)

产品溶解度增大,当氧化铁、氧化镁和磷酸氢钙 3 种杂质质量分数分别低于 DAP 的 0.364%、0.122%、0.163%时,产品的水溶性低于 0.5 g/(100 mL 水)。

(2)适量的金属离子杂质会对 APP 产品的粒径和形貌起到一定的修饰作用,但过量金属离子杂质的添加会破坏产品的形貌,加剧产品的团聚现象。在实验的杂质添加量范围内,添加铁、钙离子的 APP 产品的粒径均大于未添加杂质的产品, D_{50} 从 15.4 μm 可分别增长至 36.5、30.5 μm ;而添加镁离子的 APP 产品中,当氧化镁添加质量分数低于 0.182%时,APP 产品粒径小于未添加杂质的产品, D_{50} 从 15.4 μm 减小至 13.2 μm 。

(3)在实验的杂质添加质量分数范围内,含金属杂质离子 APP 产品的 XRD 图和红外谱图没有发生明显的峰值变化,说明湿法 DAP 中存在微量的金属元素不会破坏所得 II-APP 的晶型结构。但过量的金属杂质离子却会降低产品的聚合度,影响 APP 产品的水溶性和形貌,因此杂质质量分数应该被控制在一定范围内。综合分析,铁、镁、钙 3 种金属元素质量分数在湿法磷酸盐工艺生产的 DAP 中应该被控制在 0~0.042%、0~0.073%和 0~0.048%的范围内。

参考文献

- [1] 吴华东,陈华,张林锋,等.聚磷酸铵的合成、改性及应用研究进展[J].无机盐工业,2018,50(2):8-12.
- [2] Shen C,Stahlheber N,Dyloff D.Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates[J].Journal of the American Chemical Society,1969,91(1):62-67.
- [3] 钟矿,陈华,梅军,等.磷酸二氢铵-尿素缩聚法制备聚磷酸铵研究[J].无机盐工业,2017,49(10):30-32.
- [4] 彭新龙,符若文,罗青宏,等.聚磷酸铵协同氢氧化铝阻燃不饱和聚酯复合材料性能[J].工程塑料应用,2021,49(7):46-53.
- [5] Canimo G.Mechanistic study on intumescence.In Bras M le,*et al.* Fire Retardancy of polymers.The use of intumescence[M].London: The Royal Society of Chemistry,1998:48-73.
- [6] Drevelle C, Lefdbvre J, Duquesne S, *et al.* Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 (1):130-137.
- [7] Waerstad K,McClellan G.Preparation and characterization of some long-chain ammonium polyphosphates [J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,1976,24(2):412-415.
- [8] Watanabe M, Sakurai M, Maeda M. Preparation of ammonium polyphosphate and its application to flame retardant [J].Phosphorus Research Bulletin,2009,23:34-44.
- [9] Sedlmaier S J Schnick W.Crystal structure of ammonium catena/polyphosphate IV [NH₄PO₃] X [J].Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie,2010,634(9):1501-1505.
- [10] Camino G.L,Cosata L,Trossarelli L.Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers;Part II mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures [J].Polymer Degradation and Stability,1985,7:25-31.
- [11] 湛勇,杨三可,解田,等.高聚合率的水溶性聚磷酸铵制备工艺研究[J].无机盐工业,2020,52(5):50-52.
- [12] 刘斌,汤建伟,刘咏,等.水溶性农用聚磷酸铵的研究与应用进展[J].无机盐工业,2020,52(12):7-11.
- [13] 吴灿.聚磷酸铵(APP)微胶囊化及其应用[D].北京:北京化工大学,2019.
- [14] 张艺会.聚磷酸铵阻燃改性环氧树脂-玻纤复合材料性能研究[D].上海:东华大学,2019.
- [15] 俞宝根. II 型聚磷酸铵的制备研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
- [16] 刘够生,赵宏宇,盛勇,等.一种结晶 II 型支链聚磷酸铵的制备方法:CN101428780[P].2009-05-13.
- [17] 刘够生,陈文彦,于建国.分段控制制备结晶 II 型聚磷酸铵的方法:CN101830450A[P].2010-09-15.
- [18] 付秋波,苗红波,吕莉,等.聚磷酸铵合成工艺条件研究[J].无机盐工业,2006,38(3):28-33.
- [19] 谢思正,周侃.一种高纯度高聚合度水不溶性结晶 II 型聚磷酸铵的制备方法:CN102167304A[P].2011-08-31.
- [20] 凌浩瀚,王辛龙,许德华,等.不同聚合度水溶性聚磷酸铵螯合镁离子的研究[J].无机盐工业,2019,51(12):20-22,34.
- [21] 梁文,王辛龙,陈建钧,等.水溶性聚磷酸铵螯合锌的规律研究[J].无机盐工业,2019,51(11):20-22.
- [22] 杨升东,许德华,王辛龙,等.原位螯合制备含镁聚磷酸铵的工艺研究[J].无机盐工业,2019,51(11):46-49.
- [23] 王燕,王辛龙,许德华,等.镁离子对水溶性聚磷酸铵的水解影响研究[J].无机盐工业,2020,52(10):72-76.
- [24] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.HG/T 2770—2008,工业聚磷酸铵[S].北京:化学工业出版社,2008-09-01.■

(上接第 187 页)

- [3] 王方玲,邹龙张强,江盛玲,等.聚氨酯阻燃材料的改性研究进展[J].聚氨酯工业,2020,35(4):6-8,12.
- [4] 王方玲.聚氨酯分子设计及渐变结构构筑对阻燃性能的影响[D].北京:北京化工大学,2021.
- [5] Corcuera M A, Rueda L, Fernandez B, *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11):2175-2184.
- [6] Killups K L, Campos L M, Hawker C J. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "Click" chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(15):5062-5064.
- [7] Prakash A, Choi M Y, Seog J, *et al.* Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 87:78-88.
- [8] 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]. Journal of Materials Science, 2018, 53(12):9350-9362.
- [9] 余雯雯.悬挂链聚氨酯及其复合体系的阻尼与分子松弛行为[D].杭州:浙江大学,2013.■