

高强度浇注聚酯型聚氨酯阻尼材料的研究

刘会强¹ 刘德居² 周海军³ 张欣钊³ 费学梅¹ 李彦涛³

(1. 河北工业大学, 天津 300130; 2. 河北科技大学, 石家庄 050018; 3. 河北省能源研究所, 石家庄 050081)

摘要 以不同种类的聚酯多元醇为软段, 2,4-甲苯二异氰酸酯和 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷为硬段, 合成了聚氨酯(PUR)阻尼材料。考察了不同软段结构、硫化温度和测试频率对 PUR 材料阻尼性能和力学性能的影响。结果表明, 所制备的可室温硫化并具有优异力学性能的 PUR 阻尼材料, 其拉伸强度达到 12.9 MPa, 1 Hz 时的 $\tan \delta_{\max}$ 达到 0.79, $\tan \delta > 0.3$ 的阻尼温域达到 45.5℃ (-13.0 ~32.5℃)。

关键词 聚酯 聚氨酯 阻尼材料 2,4-甲苯二异氰酸酯 力学性能 阻尼性能

前人对于聚氨酯(PUR)阻尼材料的研究多集中于 PUR/丙烯酸树脂互穿聚合物网络、PUR/环氧树脂、PUR/乙烯基酯树脂材料体系。这些聚合物粘弹性材料具有很高的损耗因子, 但弹性模量过低、力学性能差, 而具有高力学性能的阻尼合金的损耗因子又太低, 满足不了高阻尼性能的要求^[1]。因此, 开发兼具高阻尼性能和优良力学性能的 PUR 阻尼材料成为当前 PUR 研究领域的热点^[2]。

聚酯型 PUR 材料具有良好的耐磨性、耐高温性和优异的力学性能, 其应用领域十分广泛^[3]。但是关于聚酯型 PUR 材料阻尼性能的研究鲜见报道, 笔者用多种商品化聚酯二醇、自制的侧基含量较高的聚酯二醇与 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)反应合成了不同的 PUR 阻尼材料, 并且讨论了不同软段结构、硫化温度和测试频率对 PUR 阻尼材料阻尼性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚己二酸乙二醇酯(PEA)、聚己二酸乙二醇丁二醇酯(PEBA)、聚己二酸乙二醇丙二醇酯(PEPA): 牌号分别为 PEA-2000、PEBA-2000、PEPA-2000, 工业品, 烟台华大化学工业公司;

聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA): PBA-2000, 工业品, 烟台万华聚氨酯集团公司;

聚酯二醇样品 1(羟值 56.97 mg KOH/g)、样品 2(羟值 115.60 mg KOH/g): 自制;

TDI: TDI-100, 工业品, 德国 Bayer 公司;

MOCA: 工业品, 苏州市湘园特种精细化工有限公司;

脱模剂: YB-05H, 工业品, 上海亿邦化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

邵氏硬度计: XHS-A 型, 沈阳量具仪表厂;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: 2000 型, 英国 Tritec 公司。

1.3 试样制备

在装有搅拌器、温度计的三口瓶中加入一定量的聚酯二醇, 于 110 ~130℃真空(-0.095 MPa)脱水 2 h, 然后降温至 50℃, 加入计量好的 TDI, 缓慢升温至(80 ±5)℃反应 2 h, 在 85 ~90℃条件下真空(-0.095 MPa)脱气, 制得预聚体密封备用。

取一定量 85℃的预聚体, 加入于 120 ~140℃熔化的 MOCA, 搅拌均匀后倒入涂有脱膜剂的热玻璃模具中。放入 100℃烘箱中硫化 4 h。脱模后常温放置 7 d, 然后裁切成标准试样。室温硫化则是将浇注预聚体的玻璃模具在室温下放置 7 d, 脱模后裁切成标准试样。

1.4 性能测试

DMA 测试: 在测试温度 -100 ~100℃、测试频率 1 Hz 和 30 Hz、升温速率 5℃/min 条件下, 采用拉伸法在 DMA 仪上测试试样的动态力学图谱;

邵氏硬度按 GB/T 531-1999 测试;

拉伸性能按 GB/T 528-1998 测试;

撕裂强度按 GB/T 529-1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料性能的影响

(1) 阻尼性能

聚合物阻尼的本质是在交变力场中, 具有松弛特性的聚合物分子运动能够使机械能转化为热能,

它在客观上表现出转变/松弛的阻尼峰。基团贡献法认为聚合物总的阻尼峰峰面积是各个结构单元贡献的总和^[4]。聚合物大分子主链上的酯基和某些侧基如—CH₃、—CN 等的存在可以增加链段运动过程中分子之间的内摩擦,从而增加材料的阻尼性能。图 1 示出所制备的几种聚酯型 PUR 阻尼材料的动态力学图谱,测试频率为 30 Hz。其中含 PEA、PBA、PEBA、PEPA、聚酯二醇样品 1 软段的预聚体的 NCO 质量分数为 3.6%,含聚酯二醇样品 2 软段的预聚体的 NCO 质量分数为 6.4%。扩链系数(NH₂/NCO)取 0.98。

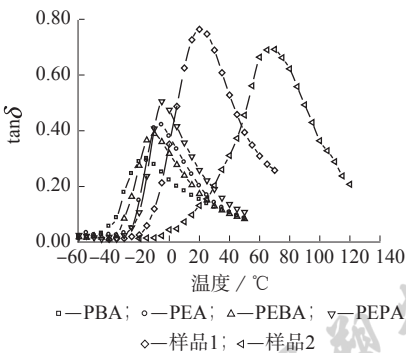


图 1 聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料阻尼性能的影响

$\tan \delta$ 称为损耗角正切,亦称损耗因子,是材料损耗模量(E'')与储能模量(E')之比,即 $\tan \delta= E''/E'$,表示损耗能量的相对大小。它是聚合物材料的特征量,与聚合物的力学松弛密切相关。由图 1 可以看出,含聚酯二醇样品 1 软段的 PUR 材料的阻尼性能最好,这是因为其相对分子质量较大,软段上侧基的含量较高,破坏了大分子的结晶,软硬段之间有较好的相容性,因而阻尼性能提高。含样品 2 软段的 PUR 阻尼材料由于软段相对分子质量较小、硬段含量大,所以损耗因子降低,温域向高温拓展。PEPA 侧甲基的含量相对较低,所以含 PEPA 软段的 PUR 阻尼材料的阻尼性能次于含自制二醇样品软段的 PUR 阻尼材料。PBA 和 PEBA 主链上的 1,4-丁二醇不含侧甲基,所以由含另外 3 种聚酯二醇软段的 PUR 阻尼材料阻尼性能的次序是 PEA>PEBA>PBA,这与它们分子中酯基含量的高低是一致的。表 1 列出不同聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料阻尼性能的影响。一般认为 $\tan \delta>0.3$ 的温域是阻尼的有效温域^[5]。从表 1 可以看出,含聚酯二醇样品 1 软段的 PUR 阻尼材料的阻尼温域达到 62.8℃, $\tan \delta_{\max}$ 达到 0.73。含聚酯二醇样品 2 软段的 PUR 阻尼材料的阻尼温域达到 70.5℃, $\tan \delta_{\max}$ 达到 0.69。

表 1 聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料阻尼性能的影响

软段结构	$\tan \delta_{\max}$	$\tan \delta_{\max}$ 的温 度 /℃	$\tan \delta>0.3$ 的 温域范围 /℃	阻尼温域 /℃
PBA	0.30	-16.0		
PEA	0.42	-6.0	-14.5 ~8.5	23.0
PEBA	0.40	-11.0	-18.9 ~1.6	20.5
PEPA	0.51	-3.7	-13.2 ~16.3	29.5
样品 1	0.73	5.5	-1.4 ~61.4	62.8
样品 2	0.69	67.9	39.2 ~109.7	70.5

(2) 力学性能

表 2 列出不同聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料力学性能的影响。由表 2 可以看出,无论拉伸强度还是扯断伸长率,含 PEA 软段的 PUR 阻尼材料最好。含 PEBA 和 PEPA 软段的 PUR 阻尼材料的力学性能差一些。可能是因为用己二酸和不同二元醇共缩聚合成的聚酯大分子链的规整性遭到破坏,从而影响大分子的定向结晶,所以表现出的硬度和强度较低。自制聚酯二醇样品 1 和样品 2 含有较多的侧基,使得主链间的硬段不能相互靠近形成结晶,所以对材料力学性能有一定影响,而含聚酯二醇样品 2 软段的 PUR 阻尼材料硬段含量较高,所以除扯断伸长率较低外,其它力学性能比含聚酯二醇样品 1 软段的 PUR 阻尼材料高很多。

表 2 聚酯二醇软段对 PUR 阻尼材料力学性能的影响

软段结构	硬度 (邵氏 A)	拉伸强度 / MPa	撕裂强度 / kN·m ⁻¹	扯断伸长率 / %
PEA	89	51.5	88.9	611
PBA	89	45.5	79.8	497
PEBA	86	41.5	79.1	527
PEPA	84	44.8	78.9	584
样品 1	57	14.9	25.1	595
样品 2	95	38.3	113.0	261

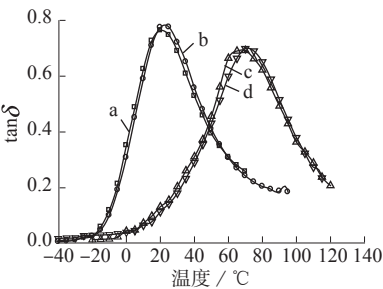
2.2 硫化温度对 PUR 阻尼材料性能的影响

(1) 阻尼性能

图 2 示出硫化温度对 PUR 材料阻尼性能的影响。测试频率为 30 Hz,其具体数据见表 3。由图 2 和表 3 可以看出,室温硫化 PUR 材料的阻尼性能略好于高温硫化 PUR 材料。这可能是因为室温硫化的速率较慢,聚合物大分子有较长的时间定向排列,分子间相容性增加,使其阻尼性能有所提高。而对于 $\tan \delta>0.3$ 的温域,室温硫化的 PUR 阻尼材料比高温硫化的稍窄。

(2) 力学性能

表 4 列出以样品 1 和样品 2 为软段制得的 PUR 阻尼材料的力学性能。从表 4 可以看出,在室温条件下制得的含样品 1 软段的 PUR 阻尼材料与在 100℃/4 h 条件下制得的 PUR 阻尼材料的综合力学



a—样品1制PUR 100℃硫化4 h; b—样品1制PUR室温硫化7 d;
c—样品2制PUR 100℃硫化4 h; d—样品2制PUR室温硫化7 d

图2 硫化温度对PUR阻尼材料阻尼性能的影响

表3 硫化温度对PUR阻尼材料阻尼性能的影响

软段结构	硫化条件	$\tan \delta_{\max}$	$\tan \delta_{\max}$ 的温度/℃	$\tan \delta > 0.3$ 的温域范围/℃	阻尼温域/℃
样品1	100℃/4 h	0.76	21.3	-1.4 ~61.4	62.8
	室温7 d	0.78	23.6	-0.4 ~60.8	61.2
样品2	100℃/4 h	0.69	67.9	39.2 ~109.7	70.5
	室温7 d	0.70	72.6	40.6 ~107.5	66.9

性能非常接近。而在室温条件下制得的含样品2软段的PUR阻尼材料甚至比100℃/4 h条件下制得的PUR阻尼材料的综合力学性能还好。这可能是因为室温硫化速率较慢,聚合物大分子有较长时间进行定向排列,规整性提高,从而使其强度提高。室温硫化不仅可以节省大量的能源,而且为实际工程应用提供了极大便利。

表4 硫化温度对PUR阻尼材料力学性能的影响

软段结构	硫化条件	硬度 (邵氏A)	拉伸强度/MPa	撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	扯断伸长率/%
样品1	100℃/4 h	57	14.9	25.1	595
	室温7 d	58	12.9		586
样品2	100℃/4 h	95	38.3	113.0	261
	室温7 d	94	43.0		345

2.3 测试频率对PUR阻尼材料性能的影响

图3示出在测试频率为1 Hz和30 Hz,以样品1为软段制得的PUR阻尼材料的阻尼性能,具体数据如表5所示。由图3和表5可以看出,测试频率对PUR材料阻尼温域的影响非常明显,用样品1为软段制备的PUR阻尼材料在1 Hz和30 Hz下的 $\tan \delta_{\max}$ 峰相差15℃以上,低频下PUR阻尼材料的温域向低温移动,且温域变窄,这符合时温等效原理。高频下温域较宽的原因可能是交变频率低时有些较短的链段松弛时间也短,其形变能跟上应力的变化,不产生力学损耗;而当交变频率提高到与这部分链段的松弛时间相当后,链段运动时便产生很大的内摩擦,故而使力学损耗增多,有效温域加宽。

由表5还可以看出,用样品1为软段在室温硫化条件下制备的PUR阻尼材料具有较好的综合性能。在1 Hz下的有效温域达到45.5℃且接近室温,

$\tan \delta_{\max}$ 为0.79。同时,从表4可见其拉伸强度为12.9 MPa,扯断伸长率为586%。

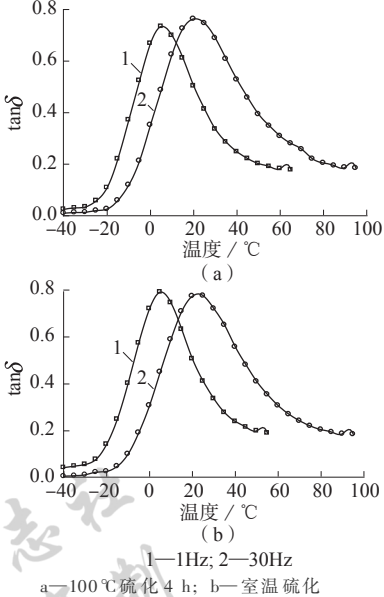


图3 测试频率对PUR阻尼材料阻尼性能的影响

表5 测试频率对PUR阻尼材料阻尼性能的影响

硫化条件	测试频率/Hz	$\tan \delta_{\max}$	$\tan \delta_{\max}$ 的温度/℃	$\tan \delta > 0.3$ 的温域范围/℃	阻尼温域/℃
100℃/4 h	1	0.73	5.5	-11.9 ~33.3	45.2
	30	0.76	21.3	-1.4 ~61.4	62.8
室温7 d	1	0.79	5.1	-13.0 ~32.5	45.5
	30	0.78	23.6	-0.4 ~60.8	61.2

2.4 加工性能及应用

为了减少地震、风震等对建筑物、构筑物、桥梁的破坏,常将粘弹性阻尼器安装于它们的某些重要部位。其减震性能主要取决于粘弹性材料。目前,阻尼器中的粘弹性材料多为橡胶,阻尼性能较好的是丁基橡胶。但是丁基橡胶难以硫化,加工性能差,与金属粘接困难。用样品1为软段制备的PUR阻尼材料具有优异的加工性能。预聚体的粘度较低,与MOCA混合均匀后浇注,室温即可硫化,1 h左右表干,固化速度快,成型性好,非常适合于制作大型复杂的构件,节省了大量的能源。此外,该阻尼材料既可手工浇注,又可用浇注机连续浇注,为施工提供了极大便利。对于某些非规则曲面,浇注机无法接近又无法使用成型阻尼材料的情况下,可以用此种阻尼材料直接手工浇注成型,具有广阔的应用前景。

3 结论

(1) 用自制聚酯二醇制备的PUR阻尼材料的综合性能最好。由样品1为软段室温硫化制备的PUR阻尼材料,在1 Hz时 $\tan \delta_{\max}$ 达到了0.79, $\tan \delta > 0.3$ 的阻尼温域范围为-13.0 ~32.5℃,阻尼温域达到

了 45.5℃, 拉伸强度 12.9 MPa, 扯断伸长率 586%。

(2) 用样品 1 为软段制备的 PUR 阻尼材料的硫化温度对其力学性能影响不大, 而室温硫化的 PUR 阻尼材料的阻尼性能高于 100℃/4 h 硫化的 PUR 阻尼材料。室温硫化不仅可以节省大量的能源, 而且为实际工程应用提供了极大便利。

(3) 测试频率对 PUR 阻尼材料的 $\tan \delta$ 峰值影响不大, 但对阻尼温域影响较大, 1 Hz 和 30 Hz 下的 $\tan \delta_{\max}$ 峰相差 15℃ 以上, 低频下 PUR 阻尼材料的温域向低温移动, 且温域变窄。

(4) 用样品 1 为软段制备的 PUR 阻尼材料具有优异的加工性能, 预聚体的粘度低, 固化速度快, 成型性好。对于某些无法使用成型阻尼材料的非规则

曲面, 可以用此种 PUR 阻尼材料直接浇注成型, 施工方便。

参考文献

- [1] 王建华, 罗陈雷, 杨伟, 等. 聚氨酯阻尼材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 51-53.
- [2] 秦伟程. 聚氨酯弹性体应加快新品开发[J]. 中国石油和化工, 2005(2): 53-55.
- [3] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 109.
- [4] 文庆珍, 龚沈光, 朱金华, 等. 聚氨酯阻尼材料的结构设计及其动态力学性能的研究[J]. 海军工程大学学报, 2006, 18(6): 40-44.
- [5] 李强, 黄光速. 互穿聚合物网络阻尼材料研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 1-5.

RESEARCH ON CASTING POLYESTER POLYURETHANE DAMPING MATERIALS WITH HIGH STRENGTH

Liu Huiqiang¹, Liu Deju², Zhou Haijun³, Zhang Xinzha³, Fei Xuemei¹, Li Yantao³

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. Hebei Institute of Energy Resources, Shijiazhuang 050081, China)

ABSTRACT A series of polyurethane(PUR) damping materials were synthesized with polyester(PEA-2000、PBA-2000、PEBA-2000、PEPA-2000、self-made samples 1 and 2) as soft segments structure, 2,4-toluene diisocyanate and 3,3'-dichloro-4,4'-di-anilino methane as hard segments. The influence of soft segments structure, curing temperature and frequency on the mechanical properties and damping properties of the PUR damping materials were discussed. Results showed that the polyurethane damping material with excellent mechanical properties could cured at room temperature, its tensile strength reached 12.9 MPa, the $\tan \delta_{\max}$ at 1 Hz reached 0.79, the damping temperature range at $\tan \delta > 0.3$ reached 45.5℃ (-13.0℃ to 32.5℃).

KEYWORDS polyester, polyurethane, damping materials, 2,4-toluene diisocyanate, mechanical properties, damping properties

聚丙烯腈纤维增强聚丙烯

聚丙烯腈(PAN)纤维是一种有趣的纤维, 由于它们具有良好的力学性能, 比如高抗冲性等, 可用于生产增强热塑性塑料。这正是德国图林根纺织塑料研究所开发 PAN 纤维增强聚丙烯(PP)材料的原因之一。他们使用来自 Dolan GmbH 的 PAN 纤维进行开发, 这种增强材料可使用同向双螺杆挤出机进行生产。已经进行的测试显示, 这种增强材料具有高耐热变形能力, 超级高抗冲击性, 高强度和高硬度。此外, 该材料还展现出比玻璃纤维增强 PP 材料更低的密度, 因此减轻了制品质量。另外, 它们可使用注射成型、挤出成型和吹塑成型工艺生产加工。

(中聚网)

德国 Tecnar GmbH 公司研制木质素基复合材料

德国 Tecnar GmbH 公司利用造纸行业的副产品, 例如木质素(40%~70%), 用于增强的天然纤维(比如亚麻、大麻、木材、剑麻及洋麻)(30%~60%), 并含有天然添加剂(<10%)。这些复合材料可在相对低的加工温度下利用注射成型工艺加工制造, 温度范围在 140~170℃ 之间。它们

展现了良好的声学性能。因此它们可用于制造音箱外壳。

(中聚网)

雀巢改革塑料瓶每年省下 3 万 t 聚酯原料

雀巢公司拥有数个饮料品牌, 为了顺应饮食业绿色环保的潮流, 也为了节省成本, 这家公司决定重新设计瓶装饮用水的塑料瓶, 采用更薄的瓶身以减少塑料的使用量。雀巢瓶装水的新瓶子比旧款轻了 15%, 质量从 14.5 g 下降到 12.4 g, 这一项改动, 就让雀巢公司每年省下约 3 万 t 聚酯原料。

通常情况下, 减少厚度会使圆柱形的瓶身变得不结实。所以这家公司为它的新瓶子穿了件“护胸盔甲”——瓶身中部的弓形设计增强了坚固性, 这一部位的塑料比其它部位厚了约 0.025 mm, 装满水后, 瓶中的水压也会帮助瓶子变坚固。这个方法其实早在 3000 年前就已使用, 古罗马城的水管运用的是同样的原理。

瓶子底部的凹凸设计也增加了瓶身的坚固性, 横向的“肋骨”除了增加坚固性, 也增加了几分设计感。纵向的凹槽一直通向瓶底, 这部分设计对瓶身的支撑作用与一张对折的纸能立在桌上的原理相同。

(中聚网)