

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.019

CPUE 的动态黏弹性能与其硬段结构的关系研究^{*}

陈晓东^{1,2}, 易玉华¹

(1. 华南理工大学, 广州 510640; 2. 广州华工百川科技股份有限公司, 广州市高分子材料及核心加工装备工程技术研究开发中心, 广州 510640)

摘要:从浇注型聚氨酯弹性体(CPUE)的硬段——异氰酸酯种类、扩链剂类型等方面考察 CPUE 分子结构对其动态黏弹性能的影响。采用动态热机械分析对三种异氰酸酯体系的 CPUE 及醇/胺类扩链剂制备的 CPUE 的动态黏弹性能进行了测试与对比分析。结果表明,异氰酸酯链段结构规整及扩链剂带有苯环等刚性基团的 CPUE 体系在特定频率下具有较低的内生热,表现出较好的动态黏弹性能。

关键词:浇注型聚氨酯弹性体;黏弹性能;硬段;异氰酸酯;扩链剂

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0076-03

Relationship between Dynamic Viscoelastic Properties of Casting Polyurethane Elastomer and Its Hard Segments Structure

Chen Xiaodong^{1,2}, Yi yuhua¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Bestry Technology Co. Ltd., Guangzhou Research, Development and Engineering Center of Polymer Materials & Core Processing Equipments, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influences of casting polyurethane elastomer (CPUE) molecular structure on dynamic viscoelastic properties of CPUE were studied from the aspects of hard segments—type of diisocyanate and chain-extender. The dynamic viscoelastic properties of CPUE prepared by three kinds of diisocyanate systems and alcohol/amine chain-extender were tested and analyzed comparatively through dynamic mechanical analysis. The results showed that CPUE system with well-defined diisocyanate segment structure or chain-extender containing rigid groups such as phenyl and so on had lower heat build-up under specific frequency and exhibited better dynamic viscoelastic properties.

Keywords: casting polyurethane elastomer; viscoelastic characterization; hard segment; diisocyanate; chain-extender

浇注型聚氨酯弹性体(CPUE)是由软段和硬段组成的嵌段共聚物,是一种新型的高分子黏弹性材料。CPUE 兼有粘性液体耗散能量和弹性固体贮存能量的特性。因此,在一定频率和振幅的交变应力作用下,其应力应变行为发生应变滞后现象,导致动态力学损耗。由于在 CPUE 分子之间,特别是硬段之间静电力很强,形成了硬段微区结构,而软段中往往也有醚酯等极性较强的基团,形成大量氢键,导致分子链运动较为困难,使得 CPUE 具有较高的力学损耗角正切($\tan\delta$)值,而成为一类具有实用价值的阻尼材料。

20 世纪 60 年代,世界上许多工业发达国家开始研究将 CPUE 用于制造轮胎和履带车辆的行动系统^[1]。近几年来,我国也开始了将聚氨酯(PUR)弹性体应用于履带式车辆的行动系统的研究工作^[2]。由于现代履带式车辆的功率增大、车速增快、路况复杂等原因,决定了其行动系统往往要承受复杂

的动态载荷,这就要求材料不仅要具有好的力学性能和耐热性能,而且还要具有优异的动态性能和低的动态生热特性,即要求 CPUE 具有低的 $\tan\delta$ 、低的内生热,尤其是在高速条件下对 $\tan\delta$ 的要求更加严格。 $\tan\delta$ 高、则内生热大,容易限制 CPUE 的应用。

国内外的学者对 CPUE 黏弹性能的影响因素进行了研究,但大部分集中在提高 $\tan\delta$ 值和扩大温度范围上。近年来,降低 CPUE 的 $\tan\delta$ 和内生热的研究逐渐成为热点。甄建军等^[3]研究发现具有对称的分子结构、分子运动阻力小的 1,5-萘二异氰酸酯(NDI)型 PUR 弹性体损耗因子小、储能模量大、阻尼小、动态生热低,耐热性能比甲苯二异氰酸酯(TDI)型 PUR 弹性体好。S.G.Musselman 等^[4]发现 4,

^{*} 国家自然科学基金项目(21144005/B040607)

联系人:陈晓东,博士后,主要研究方向为高分子材料合成与性能表征

收稿日期:2012-06-14

4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)型 PUR 表现出优异的黏弹性,这是由于 MCDEA 使 PUR 的微相分离程度得到改善所致。刘凉冰等^[5]分别采用 MCDEA、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯(E-300)扩链聚四亚甲基醚二醇(PTMG)/TDI 型 PUR 弹性体,发现 3 个试样的弹性模量和硬段熔点依次降低,这归因于 MCDEA 扩链 PUR 相分离最好,E-300 扩链 PUR 相混合最大。硬段的高熔点可表明高温下的 PUR 物理性能保持率最高。田春蓉等^[6]发现以二胺扩链剂制得的 PUR 弹性体的阻尼因子较低,当扩链剂中带有苯环结构时,PUR 弹性体的 T_g 和储能模量升高,阻尼因子下降。

笔者采用动态热机械分析(DMA)研究 CPUE 动态黏弹性能与其硬段结构间的相关关系,重点寻找与降低 $\tan\delta$ 有关的结构因素,尤其是能够使 CPUE 既具有低的 $\tan\delta$ 、又具有低的 T_g 和高软化温度的结构因素。为此从 CPUE 的硬段——异氰酸酯种类、扩链剂的类型等方面考察 CPUE 分子结构对其动态黏弹性能的影响,以期对 CPUE 材料的开发和应用起到指导作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTMG1000:工业品,日本三菱化学株式会社;

TDI:工业品,日本三井武田株式会社;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业品,德国巴斯夫公司;

1,4-亚苯基二异氰酸酯(PPDI):工业品,白色片状晶体,美国杜邦公司;

E-300:工业品,美国雅宝公司;

MOCA:工业品,苏州市湘园特种精细化工有限公司;

1,4-丁二醇:无色粘稠油状液体,山西三维集团股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

恒速反应搅拌器:S212-30型,上海一科仪器设备有限公司;

旋片式真空泵:2X-4A型,上海真空泵厂;

平板硫化机:3RT-250T型,广州市番禺区灵山荣峰机械厂;

工业电烘箱:DZF-6020MBE型,广州沪瑞明仪器有限公司;

DMA仪:DMA 242型,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

(1) 预聚体的合成

在三口烧瓶中加入一定量的多元醇,在 100~120℃下真空脱水 2~3 h,降温至 50~60℃,加入计量的异氰酸酯,于(80±2)℃下反应 2 h,停放 12 h 以上待反应完全后测 NCO 含量,密封备用。

(2) CPUE 的制备

将预聚体加热至 80℃,加入计量的扩链剂,迅速搅拌均匀,倒入预热好并事先涂有脱模剂的模具中,100℃下于平板硫化机固化 1 h 脱模,再于 100℃烘箱固化 20 h,室温放置 7 d 后进行性能测试。

1.4 性能测试

$\tan\delta$ 采用 DMA 仪进行测定,其参数设定为:拉伸模式;应变 1%;频率 10 Hz;升温速率为 5℃/min;最大负载 3 N。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯种类对 CPUE 动态黏弹性能的影响

由于 PUR 大分子链上含有大量极性基团,分子间作用力很大,致使动态条件下内生热严重。但不同的 NCO 含量,不同的多元醇结构,不同的异氰酸酯结构、不同的扩链剂,其动态性能也不同。通过合理的选择原材料和优化分子结构设计,可合成出具有较佳动态黏弹性能的 CPUE,从而在动态条件下仍然具备良好的综合性能。

在实验中选用 PTMG1000 为软段,异氰酸酯分别选用 MDI, TDI, PPDI,采用 DMA 仪在相同的频率和升温速率条件下研究异氰酸酯结构对 CPUE 动态黏弹性的影响,结果如图 1 所示。

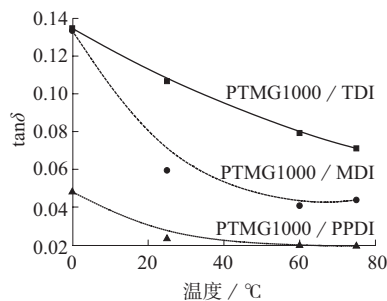


图1 采用不同异氰酸酯硬段制备的 CPUE 的 DMA 曲线

由图 1 可见,随温度的升高,PTMG1000/TDI 型 CPUE 的 $\tan\delta$ 值下降幅度低于 PTMG1000/MDI 型 CPUE;而 PTMG1000/PPDI 型 CPUE 的 $\tan\delta$ 值在测试温度范围内比上述 2 体系低得多。

由于 $\tan\delta$ 存在显著差异, $\tan\delta$ 值大的材料,如 PTMG1000/TDI 型 CPUE 在交变应力的作用下会有更高比例的机械能转化为热能,导致材料的温度

快速升高,使材料容易发生过早的老化和软化,而 PTMG1000 / PPDI 型 CPUE 在使用中将会表现出更好的耐热性与更低的能量损耗。

这可能是由于 MDI 与 TDI 的分子结构不同导致的,MDI 的 NCO 基对称于芳香环,分子结构规整,有利于反应,易于形成硬段结晶;而 TDI 则含有高比例的非对称性 NCO 基,反应生成的硬段结晶性较弱。由于 TDI 中结晶性较弱的硬段存在,减弱了软段与硬段的分离程度,两相混合增加,使多元醇分子运动受到限制,所以 PTMG1000 / TDI 型 CPUE 的 $\tan\delta$ 值高, PTMG1000 / MDI 型 CPUE 的硬段具有高度有序结构,形成了完善的微区结晶,导致了弹性模量的提高。而 PPDI 则有着比 MDI 更加简洁、对称、规整的分子结构,根本上提高了 PUR 的微相分离程度,从而表现出很优异的动态黏弹性能。3 种异氰酸酯的分子结构如图 2 所示。

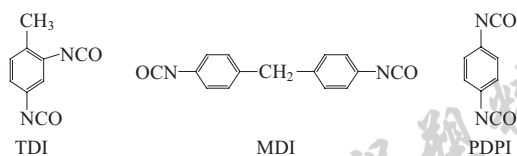


图 2 3 种异氰酸酯的分子结构

2.2 扩链剂类型对 CPUE 动态黏弹性能的影响

对由 3 种扩链剂 1,4-丁二醇、MOCA 及 E-300 制备的 CPUE 的动态黏弹性能进行了研究,如图 3 所示。图 4 为三种扩链剂的分子结构。

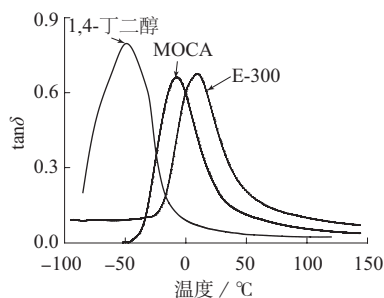


图 3 采用不同扩链剂制备的 CPUE 的 DMA 曲线

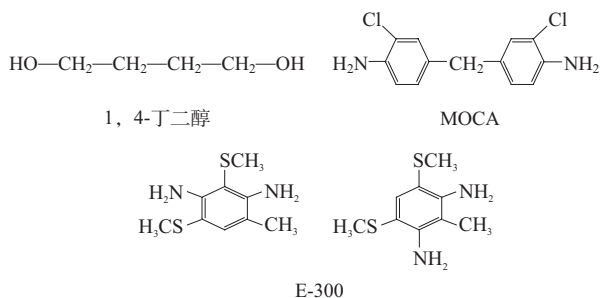


图 4 3 种扩链剂的分子结构

从图 3 可以看出,采用二胺类扩链剂 E-300 和 MOCA 制备的 CPUE 内耗曲线峰形基本一致,而采

用二醇类扩链剂 1,4-丁二醇制备的 CPUE 内耗峰高于二胺类扩链剂制备的 CPUE,同时使 CPUE 的玻璃化转变内耗峰向低温迁移。这是由于 1,4-丁二醇为脂肪族二醇,虽然其结构非常对称,但是其分子链中没有苯环等刚性基团,因此制备的 CPUE 表现为低 T_g 、低硬度、高柔韧性的弹性体,当这种材料受到一定频率的周期应力时,会有较多的能量损耗,从而使内耗变大;由 MOCA 及 E-300 制备的 CPUE 硬度高且具有一定的刚性,因此在一定频率的周期应力下能量损耗较小。但是同为芳香族二胺扩链的 CPUE 却表现出不同的 T_g ,其中的原因则可能和具体的扩链剂的分子结构有关,需要进一步研究探讨。

3 结语

(1) 随温度的升高,PTMG1000 / MDI 型 CPUE 的 $\tan\delta$ 值的下降幅度大于 PTMG1000 / TDI 型 CPUE;而 PTMG1000 / PPDI 型 CPUE 的 $\tan\delta$ 值在测试温度范围内比上述 2 体系低得多。

(2) 由 2 种芳香族二胺扩链剂 E-300 和 MOCA 制备的 CPUE 内耗曲线峰形基本一致,而由二醇类扩链剂 1,4-丁二醇制备的 CPUE 内耗峰高于胺类扩链剂制备的 CPUE,而同时使 CPUE 的玻璃化转变内耗峰向低温迁移。

(3) 由以上实验结果可得到以下规律:异氰酸酯的链段越规整,由此制备的 CPUE 越有可能形成更加完善的微相分离程度结构,从而在特定频率下具有较低的内生热,表现出很优异的动态黏弹性能;扩链剂带有苯环等刚性基团,相对于脂肪族扩链剂,由其制备的 CPUE 的内耗峰值较低。

参考文献

- [1] Stelzer G J, Harmon C. Composite rubber-urethane tank track pads to improve service life : US,4505984 [P].1985-03-19.
- [2] 张英,胡春怡,郑慕侨. 聚氨酯-橡胶组合挂胶负重轮有限元分析 [J]. 北京理工大学学报,2004,24 (2) : 101-103.
- [3] 甄建军,翟文,冯永强,等. NDI 型聚氨酯弹性体动态生热性能研究 [J]. 聚氨酯工业,2007,22 (2) : 25-27.
- [4] Musselman S G, Santosusso T M, Barnes J D, et al. Domain structure and interphase dimensions in poly (urethaneurea) elastomers using DSC and SAXS [J]. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics,1999,37 (18) : 2586-2600.
- [5] 刘红梅,刘凉冰,洛桂娥,等. E-300 与 MOCA 扩链聚氨酯弹性体的力学性能比较 [J]. 化学推进剂与高分子材料,2005,3 (5) : 32-34.
- [6] 田春蓉,梁书恩,王建华. 以小分子二醇为扩链剂的聚氨酯弹性体的制备及性能 [J]. 化学推进剂与高分子材料,2009,7 (6) : 42-47.