

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2019.05.016

交联型聚氨酯阻尼材料性能研究

朱 聪, 杜瑞春, 张秋红, 赵祝萱, 李维智*, 贾叙东*

(南京大学化学化工学院, 南京, 210023)

摘 要: 采用两步法合成了一系列聚醚型聚氨酯, 其中异氰酸酯和聚醚多元醇当量比为 1.6~2.3. 利用动态热机械分析仪(Dynamic Thermomechanical Analysis, DMA)测试其动态力学性能, 研究了异氰酸酯官能度、聚醚多元醇官能度以及扩链剂官能度对聚氨酯材料阻尼性能的影响. 结果表明, 引入多官能度异氰酸酯能改变聚氨酯材料的 tA ($\tan\delta$ Area), 多官能度异氰酸酯(PAPI)取代双官能度异氰酸酯(TDI), T_g 处损耗因子存在最高值, 且 tA 随 PAPI 取代越多逐步降低. 增加 PAPI 和扩链剂 1,4-丁二醇, T_g 处损耗因子整体呈下降趋势, tA 存在最大值, 且损耗因子最高为 1.36(10 Hz). 提高聚醚多元醇的平均官能度可以有效改善聚氨酯材料的阻尼性能, $M_n=3000D$ 的聚氧化丙烯三醇(GP330)和 $M_n=2000D$ 的聚氧化丙烯二醇(PPG2000)摩尔比为 1:1 时, 损耗因子($T=T_g$)最高; 添加丙三醇会降低材料损耗因子($T=T_g$). 损耗模量随 GP330 增加而增加, 随丙三醇增加而增加($T>T_g$).

关键词: 聚氨酯, 交 联, 阻尼材料, 动态力学分析

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

Study on the damping properties of cross-linking polyurethanes

Zhu Cong, Du Ruichun, Zhang QiuHong, Zhao Zhuxuan, Li Weizhi*, Jia Xudong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: A series of polyurethanes were prepared from isocyanates and polyether polyols with an equivalent ratio of 1.6~2.3 by a two-step method. Their dynamic mechanical properties were tested by dynamic thermomechanical analyzer (DMA). The effects of isocyanate functionality, polyol functionality and chain extender functionality on the damping properties for polyurethane materials were also discussed. The results showed that the addition of multi-functional isocyanate could change the tA ($\tan\delta$ Area) of the polyurethane. When PAPI replaced bifunctional isocyanate TDI partly, the loss factor of damping materials at T_g had the highest value, and the tA gradually decreased. If PAPI and 1,4-butylene glycol were increased, the loss factor at T_g decreased on the whole, and there was a maximum value of tA . The highest loss factor was up to 1.36(10 Hz). Meanwhile, improving the average functionality of the polyether polyols could effectively improve the damping properties of polyurethanes. When the molar ratio of polyoxypropylene triol (GP330, $M_n=3000D$) and polypropylene glycol oxide (PPG2000, $M_n=2000D$) was 1:1, the damping properties were the best. The loss factor($T=T_g$) had the highest value. However, adding multi-functional chain extender would reduce the loss factor. The loss modulus was increased with the addition of GP330 and glycerol(above glass temperature).

Key words: polyurethane, crosslinking, damping material, dynamic mechanical analysis

基金项目: 国家自然科学基金(21875102)

收稿日期: 2019-07-02

* 通讯联系人, E-mail: liweizhi@nju.edu.cn, jiaxd@nju.edu.cn

高分子阻尼材料是一种有效的减振降噪材料. 高分子阻尼被频繁地描述为黏弹性, 在减振过程中, 实际应变滞后于理想弹性应力应变, 在受正弦激励波情况下, 阻尼力做的功就是损耗能量. 高分子在玻璃化转变温度(T_g)以下时, 分子链几乎不能运动; 高弹态时, 分子链运动很容易, 应变滞后现象不明显, 不足以吸收振动能量. 一般说来在 T_g 处, 材料损耗因子最高.

1990 年, Corsaro and Sperling^[1] 指出分子量和交联密度是影响阻尼性能的关键, 同时还指出由于互穿网络体系中的各高分子组分玻璃化转变温度不一致, 材料才能具备宽阻尼温域^[2]. 聚氨酯互穿网络成为近些年阻尼性能研究的热点, 文献报道了聚异丁烯/聚氨酯共混扩链材料^[3]、聚氨酯/环氧树脂互穿网络^[4-12]、聚氨酯/纤维素共混材料^[13]、聚醚聚氨酯/聚酯聚氨酯混合体系^[14], 均证明 IPNs 或共混可以提高体系的阻尼性能, 而上述物理共混体系较少讨论单一聚氨酯体系的阻尼性能. 王宝柱等^[15]对线性聚醚型聚氨酯材料的阻尼性能进行了研究, 认为聚氨酯材料因为其微相分离结构, 而具备良好的阻尼性能. 以上聚合物的 IPNs 大多数为物理缠结体系, 目前, 关于聚氨酯材料化学交联体系的阻尼性能研究报道较少^[16].

交联型聚氨酯在合成时, 存在容易凝胶、损耗因子低等问题. 本文选择甲苯二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯作为异氰酸酯原料, 聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇作为聚醚多元醇原料, 1,4-丁二醇、丙三醇作为扩链剂原料, 填料选择云母, 通过控制多官能异氰酸酯、聚醚多元醇和扩链剂加入量, 合成了一系列不同组成的具有化学交联结构的聚氨酯材料, 研究了多官能度组分不同加入量对材料损耗因子、损耗模量、 $\tan\delta$ 的影响. 阻尼机理如图 1 所示. 此合成方法原料易得, 过程简易.

1 实验部分

1.1 原料 甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业级; 1,4-丁二醇(BDO), 分析纯; 片状灰云母 80

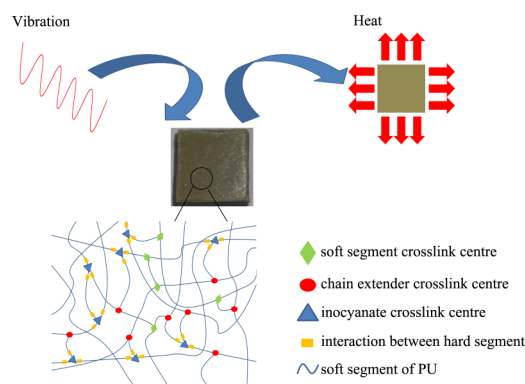


图 1 阻尼材料多元交联阻尼示意图

Fig. 1 Schematic diagram of multivariate crosslinking damping for damping materials

目, 工业级; 二丁基二月桂酸锡, 分析纯; 多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI), 工业级; 聚氧化丙烯三醇 3000 (GP330), $M_n=3000D$, 工业级; 聚氧化丙烯二醇 2000 (PPG2000), $M_n=2000D$, 工业级; 丙三醇(GI), 化学纯. 异氰酸酯、聚醚多元醇 85 °C 减压处理, 云母 125 °C 减压处理, 其他试剂未经处理直接使用.

1.2 实验过程 在三颈瓶中加入计量好的异氰酸酯 PAPI 和 TDI, 聚醚多元醇 PPG2000 和 GP330, 充氮气保护, 混合均匀后加入适量的二丁基二月桂酸锡催化剂, 升温至 65 °C, 恒温反应 6 h, 然后升温至 90 °C, 反应 10 min, 将预聚体倒出置于密闭容器中. 然后将扩链剂 1,4-丁二醇、丙三醇和填料搅拌均匀, 再按一定质量比加入预聚体, 混合搅拌均匀. 脱泡后将混合物浇注于聚四氟乙烯模具中, 室温固化 24 h, 于 50 °C 左右熟化 4 h 后得到聚氨酯阻尼材料.

1.3 测试与表征 动态热机械分析仪, DMA⁺450, 法国 01dB-Metravib 公司. 测试温度 -40~60 °C, 升温速率为 2 °C·min⁻¹, 频率为 10 Hz.

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯平均官能度对阻尼性能的影响 聚氨酯是一种常见的阻尼材料, 异氰酸酯作为其重要成分, 在阻尼性能中影响较大. 采用不同官能度异氰酸酯合成聚氨酯阻尼材料,

讨论异氰酸酯与聚醚多元醇之间的摩尔比来研究其对阻尼性能的影响,具体配比如表1和

表1 不同TDI含量聚氨酯组成和性能

Table 1 Composition and properties of polyurethane with different TDI amount

Sample	TDI (mol)	PAPI (mol)	BDO (mol)	$\tan\delta_{\max}$	tA (K)	ρ (mol·m ⁻³)
PU-1	7.88	1.57	8	1.28	63.93	369
PU-2	7.47	1.87	8	1.25	60.65	449
PU-3	8.29	1.27	8	1.23	66.85	408

表2所示,DMA测试结果如图2和图3所示,其中PPG2000和GP330都为2 mol.

表2 不同PAPI和BDO含量聚氨酯组成和性能

Table 2 Composition and properties of polyurethane with different PAPI and BDO amount

Sample	TDI (mol)	PAPI (mol)	BDO (mol)	$\tan\delta_{\max}$	tA (K)	ρ (mol·m ⁻³)
PU-1	7.88	1.57	8.00	1.28	63.93	369
PU-4	7.88	0.44	5.56	1.36	62.99	461
PU-5	7.88	2.52	10.05	1.18	57.90	478

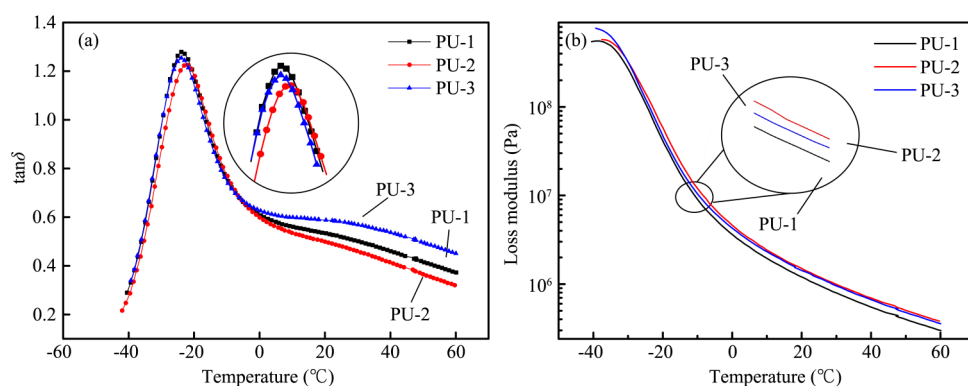


图2 不同TDI含量对 $\tan\delta$ (a)和损耗模量(b)的影响

Fig. 2 Effect of TDI amount on $\tan\delta$ (a) and on loss modulus (b)

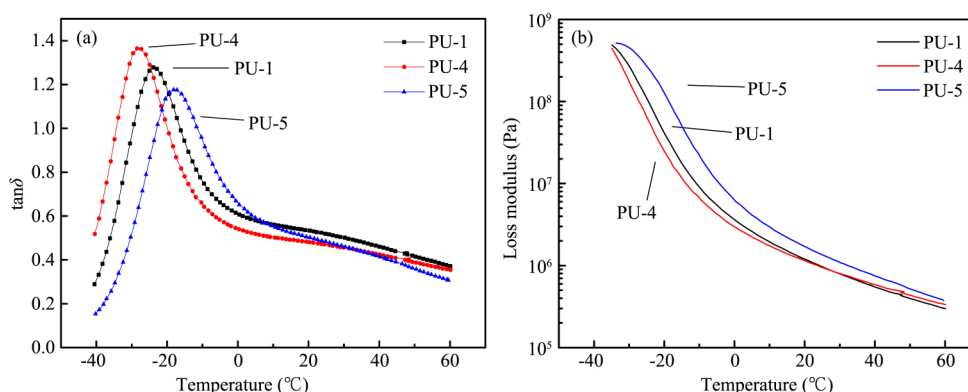


图3 不同PAPI和BDO含量对 $\tan\delta$ (a)和损耗模量(b)的影响

Fig. 3 Effect of different PAPI and BDO amount on $\tan\delta$ (a) and on loss modulus (b)

从图2a可以看出,在合成聚氨酯阻尼材料过程中保持预聚体异氰酸酯指数不变,以PU-1为对照样品,PU-2添加较少的TDI,PAPI相对用量增加,化学交联增加,分子链之间的柔顺性

降低,损耗因子($T=T_g$)由1.28降低为1.25.对于PU-3,由于引入了较多的TDI,PAPI用量相对减少,分子链运动变容易,应变滞后效果降低,损耗因子($T=T_g$)由1.28降为1.23. PU-1,

PU-2, PU-3 三者玻璃化转变峰无明显差别. 在室温(20 ℃)以上温度区域, 损耗因子随着 TDI 用量减少而减少, PU-3 的损耗因子最高, PU-2 的损耗因子最低. 由于 PAPI 的增加, 在聚氨酯硬段区域引入更多交联结构, 使得聚氨酯材料在室温及以上区域分子链松弛能力下降.

tA (tan δ Area) 可表示测试温度区间的整体阻尼性能^[17]. tA 受室温及以上区域损耗因子影响较大, 具体数值参考表 2.

材料的交联密度计算使用式(1)^[18]和式(2), 储能模量、损耗模量、损耗因子 tan δ 取 T_g+40 下的值, T 取值 T_g+40 , 此方法得出的交联密度不是单纯的化学交联密度.

$$\rho = \frac{E'}{3RT} \quad (1)$$

$$E' = \frac{E''}{\tan\delta} \quad (2)$$

由图 2b 和表 1 可以看出, PU-1 在 T_g 以上的损耗模量比 PU-2 和 PU-3 低. 增加 TDI 以调整异氰酸酯的平均官能度, 聚氨酯材料损耗模量先减少后增加, 存在最低值. 交联密度最高的 PU-2 具备最高损耗模量, 交联密度最低的 PU-1 具备最低的损耗模量.

由图 3a 和表 2 看出, 当 PAPI 和 BDO 用量同时增加, T_g 向高温区移动, T_g 处的损耗因子总体呈下降趋势, PU-4 的 tan δ ($T=T_g$) 为 1.36, PU-1 的 tan δ ($T=T_g$) 为 1.28, PU-5 的 tan δ ($T=T_g$) 为 1.18. PAPI 和 BDO 用量增加, 提升了聚氨酯阻尼材料的化学交联密度, 限制了链段的运动能力, 同时软段质量分数降低, 更多的硬段分散在软段连续相中, T_g 处损耗因子下降. 此外, 随着 PAPI 和 BDO 的增加, tan δ 曲线峰值

右侧出现一个缓降区, tA 先增后减, PU-1 表现出最佳的整体阻尼性能(损耗因子). 对比 PU-1, PU-4 和 PU-5, 交联密度最高的 PU-5 损耗模量最高.

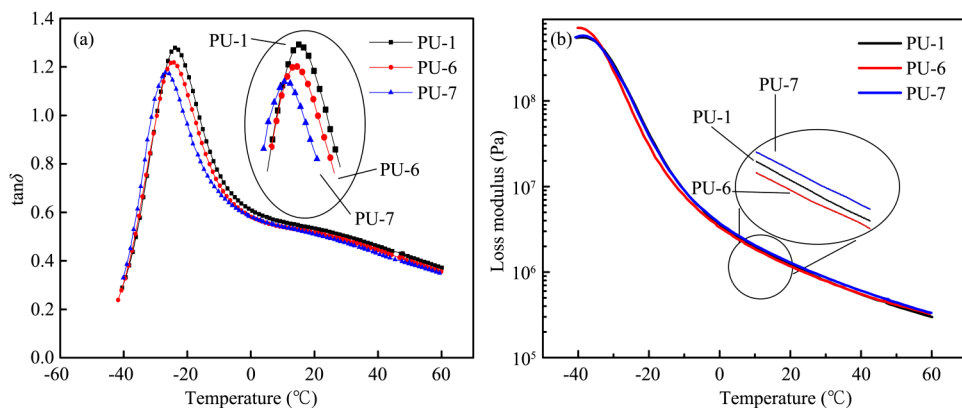
2.2 聚醚多元醇平均官能度对阻尼性能的影响 选择 PPG2000 和 GP330 的混合聚醚多元醇作为合成聚氨酯的软段原料, 两种高分子聚醚羟值接近且官能度不同. 在 PU-1, PU-6 和 PU-7 中, 控制两种聚醚总质量不变, 改变两种聚醚摩尔比, 其配比如表 3 所示, 其中 PAPI 为 1.57 mol, TDI 为 7.88 mol, 材料的阻尼性能测试如图 4 所示. 从图 4a 可以看出, 随着多官能度聚醚多元醇 GP330 用量增加, T_g 处的 tan δ 出现先增加后减小的现象, PU-1 的阻尼性能最高为 1.28, PU-6 为 1.22, PU-7 为 1.18. 聚氨酯阻尼性能 tan δ ($T=T_g$) 和分子链松弛能力有关, 引入多官能度的聚醚多元醇能提升分子链松弛能力, 从而提升应变滞后能力, 所以 PU-1 的阻尼性能优于 PU-6. 当引入过多的多官能度 GP330 聚醚多元醇后, 分子链之间交联度过高, 柔顺性降低, 材料刚性提升, 阻尼性能反而降低, 所以 PU-7 的损耗因子 ($T=T_g$) 低于 PU-1. 室温以上区域, 损耗因子相差不大, 相比 PU-6 和 PU-7, PU-1 的阻尼性能最佳, 软段主要影响低温区的损耗因子, 对室温区域影响较小.

如表 3 所示, 随着 GP330 用量增加, tA 先增加后减小, 存在最优值. 改变聚醚多元醇的添加, tA 主要受 T_g 处 tan δ 的影响较大, 数值呈现出的变化规律和 T_g 处 tan δ 的变化规律一致. 由图 4b 可以看出, 损耗模量随 GP330 的用量增加而增加. 当化学交联(聚醚多元醇贡献)增加时, 材料的损耗模量上升.

表 3 不同官能度聚醚多元醇含量聚氨酯组成和性能

Table 3 Composition and properties of polyurethane with different-functional polyether polyols

Sample	PPG2000 (mol)	GP330 (mol)	BDO (mol)	tan δ_{\max}	tA (K)	ρ (mol·m ⁻³)
PU-1	2	2	8	1.28	63.93	369
PU-6	2.25	1.833	8	1.22	61.77	787
PU-7	1.75	2.167	8	1.18	59.40	797

图4 不同官能度聚醚多元醇对 $\tan\delta$ (a)和损耗模量(b)的影响Fig. 4 Effect of different-functional polyether polyols on $\tan\delta$ (a) and loss modulus (b)

2.3 扩链剂官能度对阻尼性能的影响 对采用多官能度扩链剂制备的阻尼材料用DMA表征. 扩链剂采用了二官能度的1,4-丁二醇和三官能度的丙三醇作为混合扩链剂,对应的配比如表4所示,其中异氰酸酯和聚醚多元醇用量一致,DMA测试结果如图5所示.

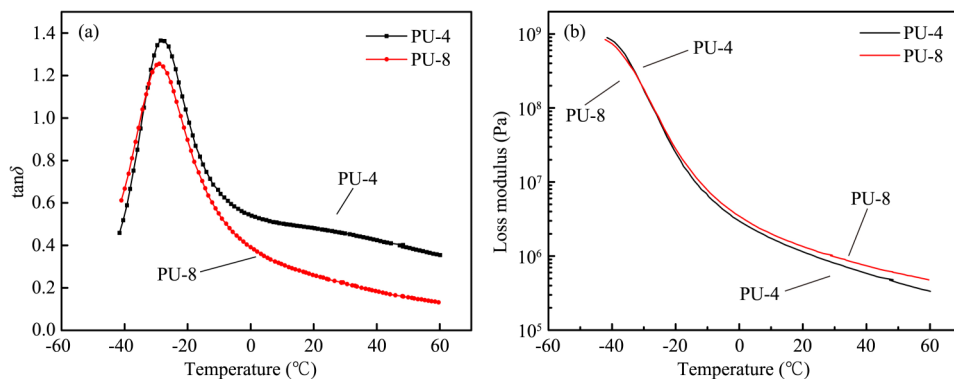
表4 不同官能度扩链剂聚氨酯组成和性能

Table 4 Composition and properties of polyurethane with different-functional chain extender

Sample	BDO (mol)	Gl (mol)	$\tan\delta_{\max}$	$tA(K)$	ρ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
PU-4	5.44	0	1.36	62.99	461
PU-8	2.72	1.81	1.25	57.90	864

从图5a可以发现,聚氨酯材料在使用少量丙三醇作为扩链剂时,整体损耗因子下降, T_g 处的损耗因子由1.36下降至1.25. 这是因为会生成以丙三醇为中心的交联结构,降低分子链的松弛能力,阻尼性能(损耗因子)降低. 扩链剂丙三醇加入后, tA 因整体 $\tan\delta$ 下降而下降.

由图5b看出,在 T_g 及更低温度区域,PU-4的损耗模量大于PU-8的损耗模量,在 T_g 及以上温度区域,PU-4的损耗模量小于PU-8的损耗模量. 在引入少量丙三醇后,提高了聚氨酯的化学交联程度,能提升 T_g 及以上温度区域损耗模量. 交联密度较高的PU-8比PU-4有更高的损耗模量.

图5 不同官能度扩链剂对 $\tan\delta$ (a)和损耗模量(b)的影响Fig. 5 Effect of different-functional chain extenders on $\tan\delta$ (a) and on loss modulus (b)

3 结 论

本文讨论了异氰酸酯官能度、聚醚多元醇官能度、扩链剂官能度对阻尼性能的影响。在合成聚氨酯阻尼材料时,多官能度异氰酸酯的增加可以有效地提高材料整体的阻尼性能, t_A 最高为 66.85 K ($-40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$);多官能度的异氰酸酯主要影响聚氨酯材料 T_g 处和室温($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)以上温度区域的损耗因子。随着多官能度 PAPI 和 BDO 用量的增加,材料的 $\tan\delta$ ($T=T_g$) 总体呈现下降趋势。多官能度聚醚主要影响聚氨酯材料 T_g 处的损耗因子,对于室温及以上温度区域的损耗因子影响不大。随着多官能度聚醚用量增加,损耗因子 ($T=T_g$) 先升高后降低;引入多官能度的扩链剂,材料的损耗因子整体下降明显。 t_A 在多官能度聚醚添加时存在较优值,并随着多官能度扩链剂增加而降低。损耗模量随聚醚多元醇官能度增加而增加,随扩链剂官能度增加而增加 ($T>T_g$)。综上所述,具备优良阻尼性能的聚氨酯材料需要具有合适的交联度。当 TDI:PAPI:PPG2000:GP330=8.29:1.27:2:2 (mol) 时,聚氨酯材料有较好的整体阻尼性能, $t_A=66.85\text{ K}$ ($-40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),当 TDI:PAPI:PPG2000:GP330=7.88:0.44:2:2 (mol) 时, $\tan\delta$ ($T=T_g$) 最高为 1.36。

参考文献

- [1] Corsaro R D, Sperling L H. Sound and vibration damping with polymers. Washington DC: American Chemical Society, 1990, 5—22.
- [2] Corsaro R D, Sperling L H. Sound and vibration damping with polymers. Washington DC: American Chemical Society, 1990, 359—365.
- [3] Li Y Q, Jiao H Y, Pan G Q, et al. Mechanical and damping properties of carbon nanotube - modified polyisobutylene - based polyurethane composites. Journal of Composite Materials, 2016, 50(7): 929—936.
- [4] Wang C, Jia J R. Damping and mechanical properties of polyol cross - linked polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks. High Performance Polymers, 2014, 26(2): 240—244.
- [5] Xu K, Chen R, Wang C S, et al. Organomontmorillonite - modified soybean oil - based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(3): 1253—1260.
- [6] Zhang C M, Chen Y J, Li H, et al. Facile fabrication of polyurethane/epoxy IPNs filled graphene aerogel with improved damping, thermal and mechanical properties. RSC Advances, 2018, 8(48): 27390—27399.
- [7] Chen S B, Wang Q H, Wang T M. Hydroxy - terminated liquid nitrile rubber modified castor oil based polyurethane/epoxy IPN composites: Damping, thermal and mechanical properties. Polymer Testing, 2011, 30(7): 726—731.
- [8] Mathew A, Kurmvanshi S, Mohanty S, et al. Mechanical behavior of castor-oil-based advanced polyurethane functionalized with glycidol and siloxanes. JOM, 2017, 69(12): 2501—2507.
- [9] Roudsari G M, Mohanty A K, Misra M. Exploring the effect of poly (propylene carbonate) polyol in a biobased epoxy interpenetrating network. ACS Omega, 2017, 2(2): 611—617.
- [10] Yu M, Qi S, Fu J, et al. A high-damping magnetorheological elastomer with bi-directional magnetic-control modulus for potential application in seismology. Applied Physics Letters, 2015, 107(11): 111901.
- [11] Lv X S, Huang Z X, Shi M X, et al. Composition distribution, damping and thermal properties of the thickness continuous gradient epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks. Applied Sciences, 2017, 7(2): 135.
- [12] Yu M, Qi S, Fu J, et al. Preparation and characterization of a novel magnetorheological elastomer based on polyurethane/epoxy resin IPNs matrix. Smart Materials and Structures, 2015, 24(4): 045009.
- [13] Natterodt J C, Meesorn W, Zoppe J O, et al. Functionally graded polyurethane/cellulose nanocrystal composites. Macromolecular Materials and Engineering, 2018, 303(6): 1700661.

- [14] Feng Y, Zhou H J, Zhang X L, et al. Preparation and characterization of polyurethane damping materials derived from mixed - base prepolymers containing numerous side methyls. *e - Polymers*, 2015, 15(5): 323—327.
- [15] 王宝柱, 黄微波, 黄宝琛等. 聚醚型聚氨酯的阻尼性能. *合成橡胶工业*, 2004, 27(5): 309—313. (Wang B Z, Huang W B, Huang B C, et al. Damping properties of polyether - based polyurethanes. *China Synthetic Rubber Industry*, 2004, 27(5): 309—313.)
- [16] 黄微波, 刘东晖, 杨宇润. 多功能阻尼涂料层. CN93107379.0.
- [17] Chang M C O, Thomas D A, Sperling L H. Characterization of the area under loss modulus and $\tan\delta$ -temperature curves: Acrylic polymers and their sequential interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 34(1): 409—422.
- [18] 童彬. 聚合物交联密度定性和定量表征的讨论. *高分子通报*, 2015(12): 112—115. (Tong B. Discussion on qualitative and quantitative characterization of polymer crosslinking density. *Polymer Bulletin*, 2015(12): 112—115.)

(责任编辑 杨可盛)