聚氨酯微孔弹性体的制备及动静刚度比研究

唐功庆[1],罗玉媛[1],张 梅[1],潘 赏[1],姜志国[2*]

(1.北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029;2.北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:采用组合聚醚多元醇、二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)和1,4-丁二醇制备聚氨酯微孔弹性体(MPUE),并对其动静刚度比进行研究。结果表明:在硬段中加入 PAPI 可有效降低 MPUE 的动静刚度比;异氰酸根指数和硬段含量适中时,可制备出动静刚度比较小的 MPUE。

关键词:聚氨酯弹性体;微孔;动静刚度比

中图分类号:TQ334.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-890X(2012)02-0080-04

聚氨酯微孔弹性体(MPUE)是以微米级气泡填充聚氨酯弹性体得到的复合材料。与聚氨酯弹性体相比,MPUE 密度小、模量低、耐冲击、应力小、缓冲平稳,更适合用于大负荷、强冲击的减震场合。目前,MPUE 在汽车底盘、舰船发动机、航空吊篮、复合缓冲器和轨道交通领域应用日趋广泛。动静刚度比是衡量 MPUE 周期性振动工况下缓冲性能的关键指标之一,其值越接近 1,材料缓冲减震性能越好。目前,关于 MPUE 动静刚度比的研究鲜见报道。随着我国航空和汽车工业的快速发展以及轨道交通的大规模建设,MPUE 应用越来越广泛,因此研究 MPUE 的动静刚度比具有现实工程意义[1-2]。

本工作制备 MPUE,并对其动静刚度比进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

组合聚醚多元醇,牌号 HF807,数均相对分子质量($\overline{M}_n$)为 3 500,官能度为 2,羟值为 32,北京汉丰聚氨酯有限公司产品;1,4-丁二醇(BDO),$\overline{M}_n$ 为 90,官能度为 2,羟值为 1 244.4,北京鑫科奥商贸有限公司提供;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),牌号 103C,$\overline{M}_n$ 为 250,官能度为 2,异氰酸基质量分数为 0.31,德国巴斯夫公司产品;多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI),牌号 PM200,异氰酸基质量分数为 0.31,官能度为 3~6,烟台万华聚氨酯有限公司产品;催化剂 Y-8,溧阳市雨田化工有限公司产品;泡沫稳定剂,牌号 AK8830,青岛海力威密封材料有限公司提供。

1.2 主要设备与仪器

Dispermat CN 型高速搅拌机,广州市浩美设备有限公司产品;DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥机,上海一恒科学仪器有限公司产品;LX-A 型邵氏橡胶硬度计,上海万衡精密仪器有限公司产品;XWW-20A 型万能材料试验机,承德金建检测仪器有限公司产品;UD-3600-A25T 型动静刚度比测试仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 结构设计

动静刚度比是动刚度与静刚度的比值。通常,MPUE 由软段和硬段构成,硬段之间通过静电力作用聚集分散在软段中。MPUE 在周期性外力作用下,软段可以自由运动,产生较小的内耗,而硬段如果产生位移,将产生较大内耗。内耗越大,动静刚度比越大。对 MPUE 而言,减小内耗的途径分别是缩短软段的松弛时间和延长硬段的松弛时间。本工作采用多官能度 PAPI,在硬段中引入化学交联,由于交联后的 MPUE 具有作用力更强的硬段结构,硬段松弛时间更长,因此可以达到减小损耗、降低动静刚度比的目的。

作者简介:唐功庆(1986—),男,山东烟台人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事特种功能材料的研究。

* 通信联系人

1.4　试样制备

将组合聚醚多元醇(100 份)、泡沫稳定剂(2 份)、催化剂(0.8 份)和扩链剂 BDO(5～15 份)等在 40～50 ℃下均匀混合 30 min,配制成 A 组分;将 MDI(40 或 45 份)和 PAPI(5 或 0 份)在 40～50 ℃下混合 30 min,作为 B 组分。将 A 和 B 组分混合,在 40～45 ℃下高速(10 000 r·min^{-1})搅拌20 s,然后将混合料浇注到预热至 70～80 ℃的模具中,90 ℃恒温固化 1 h,开模后取出试样,放入 100 ℃烘箱中固化 10 h,在室温下放置 7 d 后进行性能测试。A 和 B 组分混合时,异氰酸酯指数(R 值)控制为 0.95～1.30,钢制模具的尺寸为 280 mm ×150 mm ×2 mm。通过控制浇注量,制备的 MPUE 密度均为(0.775±0.025) Mg·m^{-3}。

1.5　性能测试

1.5.1　物理性能

邵尔 A 型硬度采用硬度计按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能采用万能材料试验机按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.5.2　动静刚度比(ξ)

动静刚度比测试参照文献[3]。

静刚度(K_s):以 2～3 kN·s^{-1}的速率均匀加压力载荷,载荷加至 20 和 70 kN(分别记为 F_1 和 F_2),各停留 1 min,记录试样的位移 D_1 和 D_2,则 $K_s = \dfrac{F_2 - F_1}{D_2 - D_1}$。

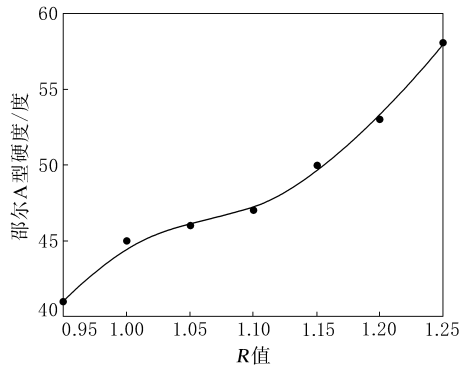
动刚度(K_d):施加周期载荷 20～70 kN,加载频率为(4±1) Hz,循环 1 000 次,在最后的 100 次循环中,记录 10 个循环的实际施加载荷 F_{3i} 和 F_{4i} 及位移 D_{3i} 和 D_{4i},计算 F_{3i},F_{4i},D_{3i} 和 D_{4i} 的平均值,记为 F_3,F_4,D_3 和 D_4,则 $K_d = \dfrac{F_3 - F_4}{D_3 - D_4}$。

K_d 与 K_s 之比即为 ξ。

2　结果与讨论

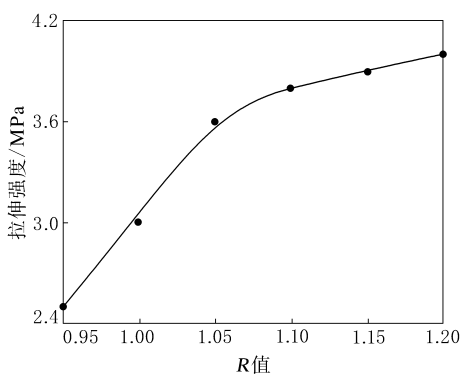
2.1　物理性能

能否形成完整的分子网络结构决定材料是否具有优异的物理性能。MPUE 制备中,R 值关系到是否能形成完整的分子网络结构。R 值对 MPUE 物理性能的影响如图 1～3 所示。



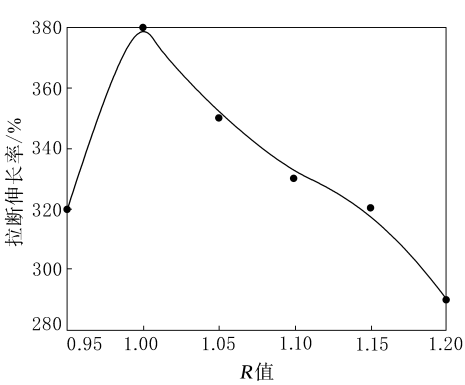
B 组分中未加 PAPI。

图 1　R 值对 MPUE 邵尔 A 型硬度的影响



注同图 1。

图 2　R 值对 MPUE 拉伸强度的影响



注同图 1。

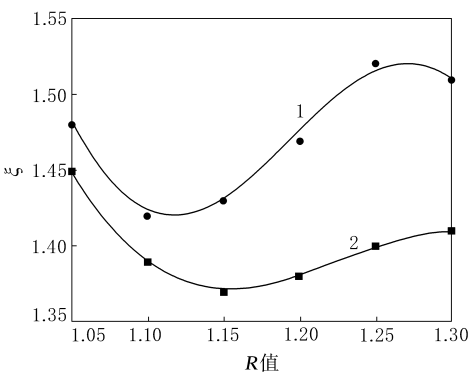
图 3　R 值对 MPUE 拉断伸长率的影响

从图 1～3 可以看出,随着 R 值的增大,MPUE 的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐增大,但当R值超过1.05后,拉伸强度增大趋势趋缓,拉

断伸长率先增大后减小。分析认为：随着 R 值的增大，MPUE 交联密度逐渐增大，分子间作用力增强，抵抗外力能力提高，表现为硬度增大；随着 R 值增大，MPUE 中端羟基数量逐渐减小，相对分子质量逐渐增大，并形成渐趋完善的分子网络，因此拉伸强度增大，但随着交联点增多，分子链活动受到一定限制，容易引起应力集中，从而在一定程度上限制了拉伸强度的增大，从而导致拉伸强度增大趋势趋缓。

2.2 动静刚度比

动静刚度比表征了 MPUE 在周期振动场合的缓冲减震性能，其值越接近 1，缓冲减震性能越好。R 值和硬段种类对 MPUE 动静刚度比的影响如图 4 所示。



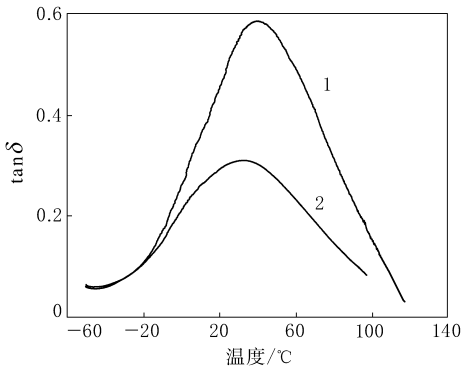
硬段种类：1—MDI；2—MDI/PAPI。

图 4 R 值和硬段种类对 MPUE 动静刚度比的影响

MDI 结构规整，官能度为 2，而 PAPI 官能度为 3～6，可增加化学交联点。从图 4 可以看出，随着 R 值的增大，MPUE 的动静刚度比呈先减小后增大趋势。分析认为：当 R 值较小时，A 和 B 组分反应不充分，从而使分子结构中存在游离的分子末端，运动时会产生较多的内耗，导致动静刚度比较大；当 R 值过大时，过量的异氰酸基相互反应生成缩二脲基和脲基甲酸酯基，破坏了硬段的规整性，微相分离程度降低，内耗增大，动静刚度比也增大；只有当交联和相态结构最完善时，动静刚度比才能达到最佳。

从图 4 还可以看出，硬段为 MDI/PAPI 体系的 MPUE 动静刚度比低于 MDI 体系，说明在硬段中引入化学交联点替代氢键可以有效避免硬段缺陷，延长分子链松弛时间，减小内耗，降低动静刚度比[4]。

MPUE 的损耗因子（tanδ）-温度曲线如图 5 所示。

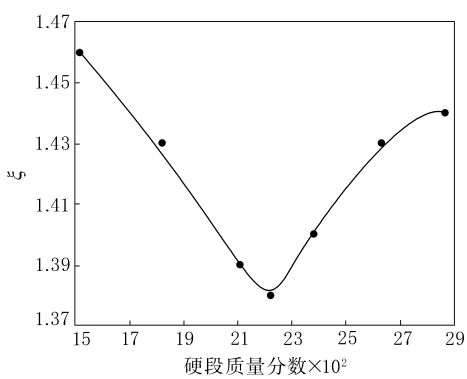


R 值为 1.10，其余注同图 4。

图 5 MPUE 的 tanδ-温度曲线

从图 5 可以看出，加入 PAPI 后，在 MPUE 的硬段中引入了化学交联结构，增大了分子间作用力，硬段松弛时间延长，内耗降低，tanδ 值减小。这与图 4 结果一致。

硬段含量对 MPUE 动静刚度比的影响如图 6 所示。



R 值为 1.10，硬段种类为 MDI/PAPI。

图 6 硬段含量对 MPUE 动静刚度比的影响

从图 6 可以看出，随着硬段含量的增大，MPUE 的动静刚度比先减小后增大，当硬段质量分数为 0.22 时，动静刚度比最小。分析认为：MPUE 软段和硬段化学结构及性质存在差异，导致两者不相容而产生微相分离结构，只有硬段含量较为适宜时，才能形成较完善的相分离结构。相分离越彻底，相混合结构越少，弹性越好，动静刚度比越小；反之粘性越强，内耗越大，动静刚度比越大[5]。

3　结论

在硬段中加入 PAPI 可有效降低 MPUE 的动静刚度比。R 值和硬段含量适中时，可制备出动静刚度比较小的 MPUE。随着 R 值的增大，MPUE 的邵尔 A 型硬度和拉伸强度增大，拉断伸长率先增大后减小。

参考文献：

[1] Hur T, Manson J A, Sperling L H. Interplay of Rubber Network Theory with the Damping Behavior of Crosslinked Polyurethanes[J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 1989, 27(11): 2251-2268.

[2] 胡聪，姜志国，杜卫超，等. 含受阻酚侧链的聚氨酯阻尼性能研究[J]. 聚氨酯工业，2009，24(1)：10-13.

[3] 铁道部科技司. WJ-8 型扣件暂行技术条件[M]. 北京：中国铁道出版社，2007.

[4] Yoon K H, Yoon S T, Park O O. Damping Properties and Transmission Loss of Polyurethane. I. Effect of Soft and Hard Segment Compositions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(5): 604-611.

[5] Jin J, Song M, Yao K J, et al. A Study on Viscoelasticity of Polyurethane-organoclay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(6): 3677-3683.

收稿日期：2011-08-01

Preparation and Spring Ratio of Microcellular Polyurethane Elastomer

TANG Gong-qing, LUO Yu-yuan, ZHANG Mei, PAN Shang, JIANG Zhi-guo

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing　100029, China)

Abstract: A microcellular polyurethane elastomer (MPUE) was prepared by using premixed polyether polyol, diphenylmethane-4, 4-diisocyanate, polyaryl polymethylene isocyanate (PAPI) and 1, 4-butanediol, and its spring ratio was investigated. The results showed that, by using PAPI in hard segment, the spring ratio of MPUE was decreased significantly. When the isocyanate index and mass fraction of hard segment were proper, MPUE with low spring ratio was prepared.

Key words: polyurethane elastomer; microcellular; spring ratio

混炼型聚氨酯透明橡胶及由其制成的鞋大底

中图分类号：TQ333.95；TS943.714　　**文献标志码**：D

由李宁体育（上海）有限公司申请的专利（公开号　CN 101759998A，公开日期　2010-06-30）“混炼型聚氨酯透明橡胶及由其制成的鞋大底”，涉及的混炼型聚氨酯透明橡胶配方为：混炼型聚氨酯　100，气相法白炭黑　20～40，硬脂酸　0.25～0.4，抗氧化剂　0.2～0.4，硅烷　0.25～1，深蓝色颜料　0.01，过氧化物交联剂　2～4，交联促进剂　0.2～0.4。该混炼型聚氨酯透明橡胶透明度高、耐紫外光黄变性能好、耐磨性能佳，适用于网球鞋大底及其他对耐磨性能要求较高的鞋大底。

（本刊编辑部　赵　敏）

一种三元乙丙橡胶模压闭孔海绵胶的工业生产方法

中图分类号：TQ333.4；TQ336.4+6　　**文献标志码**：D

由江苏工业学院申请的专利（公开号　CN 101724172A，公开日期　2010-06-09）“一种三元乙丙橡胶模压闭孔海绵胶的工业生产方法”，提供了一种三元乙丙橡胶（EPDM）模压闭孔海绵胶的工业生产方法，包括生胶的塑炼、混炼、精炼、发泡硫化成型，即混炼时加入炭黑、环烷油、发泡助剂、硫化促进剂和防老剂；精炼时加入发泡剂 AC 和硫化剂；发泡硫化成型的条件为：(160～180) ℃/(15～20) MPa×(3 000～3 500) s。该发明采用国产 EPDM，能够使生产条件可控，生产过程比较稳定。

（本刊编辑部　赵　敏）