

# 受阻酚 AO-80/混炼型聚氨酯复合材料的制备及阻尼性能研究

张东岳<sup>1</sup>, 陈 思<sup>1</sup>, 付廷伟<sup>2</sup>, 李浚源<sup>2</sup>, 赵秀英<sup>1\*</sup>, 张立群<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 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:**在混炼型聚氨酯(MPU)中加入受阻酚 AO-80 制备 AO-80/MPU 复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明, 受阻酚 AO-80 与 MPU 的热力学相容性良好; 随着受阻酚 AO-80 用量的增大, 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的玻璃化温度逐渐向高温方向移动; 与纯 MPU 相比, 复合材料的损耗因子最大值增大, 有效阻尼温域拓宽, 物理性能下降, 阻尼性能明显提高; 当受阻酚 AO-80 用量为 40 份时, 复合材料的阻尼性能和综合物理性能良好。

**关键词:**受阻酚 AO-80; 混炼型聚氨酯; 动态力学性能; 阻尼性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ334.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)09-0543-04

随着工业的发展, 机械运转产生的振动和噪声问题越来越突出, 这不仅会加速机械结构的疲劳损坏, 缩短机械的使用寿命, 而且污染环境, 危害人体健康。因此, 降低噪声和减轻机械振动成为现代工业技术发展急需解决的问题之一, 而研究利用增大机械系统的能量损耗以减轻机械振动和降低噪声的阻尼材料一直是国内外关注的热点<sup>[1-2]</sup>。

阻尼材料是一种能吸收振动机械能, 并将其转化为热能而耗散的功能材料<sup>[3]</sup>。阻尼减震降噪技术是利用阻尼材料在变形时将动能转化为热能的原理, 减小结构的共振振幅, 延长疲劳寿命和降低结构噪声<sup>[4]</sup>。高分子材料具有独特的粘弹性, 在玻璃化转变区域表现出优异的阻尼性能。高分子阻尼材料的种类很多, 其中聚氨酯弹性体因具有良好的综合性能, 一直是阻尼改性研究的热点之一<sup>[5]</sup>。聚氨酯分热塑性、浇注型和混炼型, 前两种的制品已广泛应用于导弹、卫星、飞机、舰船、汽车工业等领域。然而对混炼型聚氨酯(MPU)阻尼性能的研究却很少, 相比普通聚氨酯, MPU 能在普通橡胶机械上加工, 其胶料配合方法也与其他通用橡胶非常相似, 可以用硫黄硫化制样, 而且

硫化胶具有较好的机械强度、极佳的耐磨性和耐化学腐蚀性等综合性能, 同时具有良好的耐水性能<sup>[6-7]</sup>。

前期工作<sup>[8-9]</sup>已成功地将受阻酚 AO-80 等极性小分子引入极性橡胶基体中, 制备了具有高阻尼性能的新型橡胶复合材料。其原理是精细分散的受阻酚 AO-80 小分子与极性橡胶大分子链之间形成大量的氢键作用, 氢键易在外力场和温度场的作用下被破坏和再形成, 从而吸收大量的能量, 产生较高的力学损耗<sup>[10]</sup>。

本工作选用 MPU 为极性基体、受阻酚 AO-80 为功能添加剂, 利用有机杂化的原理, 制备受阻酚 AO-80/MPU 复合材料, 期望通过受阻酚 AO-80 与 MPU 分子之间的相互作用, 改善 MPU 的阻尼性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MPU, 牌号 UR101, 广州华工百川科技股份有限公司产品; 受阻酚 AO-80, 结晶型小分子, 熔点为 122.5 °C, 经淬冷可得到无定形态, 玻璃化温度( $T_g$ )为 40.9 °C, 日本阿洒旭电化(上海)有限公司产品。

### 1.2 基本配方

MPU 100, 炭黑 N330 30, 硬脂酸 0.5,

**作者简介:**张东岳(1986—), 男, 山东济宁人, 硕士, 主要从事橡胶基阻尼材料的制备、结构与性能研究, 现就职于怡维怡材料研究院有限公司。

\* 通信联系人

活性剂 NH-2 2, 硫黄 2, 促进剂 D 2, 促进剂 DM 2, 受阻酚 AO-80 变量。

### 1.3 试样制备

将 MPU 在  $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$  开炼机(广东湛江橡塑机械厂产品)上室温塑炼 2 min, 然后加入受阻酚 AO-80, 割刀混炼, 薄通, 打三角包, 混炼均匀; 再加入各种配合剂, 割刀混炼, 薄通, 打三角包, 混炼均匀。

混炼胶采用 LH-2 型盘式硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  下测定硫化曲线, 在 25 t 电热平板硫化机(上海橡胶机械制造厂产品)上进行硫化, 硫化条件为  $160 \text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

### 1.4 测试分析

#### 1.4.1 差示扫描量热(DSC)分析

采用 Star<sup>®</sup> System 型 DSC 分析仪(瑞士 METTLER-TOLEDO 公司产品)测试样品的  $T_g$  及其热行为。升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为  $-100 \sim +100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4.2 动态力学分析(DMA)

采用 VA3000 型 DMA 仪(法国 01dB-Metra-vib 公司产品)测试样品的动态粘弹性。样品尺寸为  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , 拉伸模式, 在  $-100 \sim +100 \text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内进行扫描, 频率为 10 Hz, 形变为 0.1%, 升温速率为  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### 1.4.3 物理性能

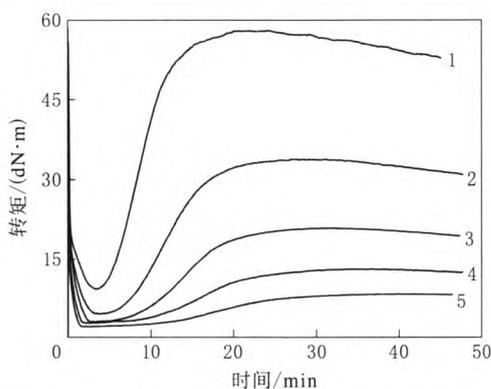
邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸强度和撕裂强度采用 CMT4104 型电子拉力试验机(深圳市新三思材料检测有限公司产品)分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 撕裂强度试样为直角形。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 与纯 MPU 相比, 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的焦烧时间  $t_{10}$  和  $t_{90}$  延长,



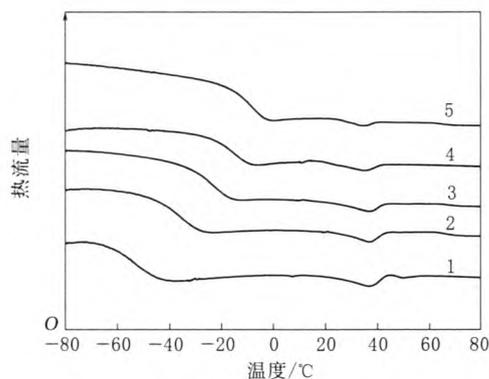
受阻酚 AO-80 用量/份: 1—0; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80。

图 1 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的硫化曲线

说明受阻酚 AO-80 在复合材料中起到了延迟硫化的作用。随着受阻酚 AO-80 用量的增大, 复合材料的  $M_L$  和  $M_H$  均呈规律性减小。这主要是由于在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  的硫化温度下受阻酚 AO-80 已逐渐融化, 在复合材料中起到了类似增塑剂的作用。

### 2.2 DSC 分析

受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的 DSC 曲线如图 2 所示。



注同图 1。

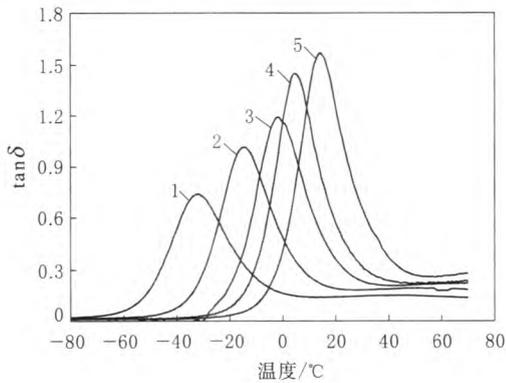
图 2 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的 DSC 曲线

从图 2 可以看出, 纯 MPU 在  $-55.0 \text{ }^\circ\text{C}$  时呈现聚氨酯软段的玻璃化转变, 在  $32.5 \text{ }^\circ\text{C}$  时出现聚氨酯硬段的熔融峰。添加受阻酚 AO-80 的复合材料 DSC 曲线中没有出现无定形态受阻酚 AO-80 的玻璃化转变, 说明受阻酚 AO-80 与 MPU 之间有良好的热力学相容性。受阻酚 AO-80 的加入对 MPU 硬段的熔融基本无影响, 仍保持在  $32.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 只是受体积分数的影响峰面积减小。但是, 与 MPU 软段相对应的  $T_g$  随着受阻酚 AO-80 用量的增大而逐渐升高。当受阻酚 AO-80 用量

为 80 份时,  $T_g$  由  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $-8.9\text{ }^\circ\text{C}$ , 比纯 MPU 提高了  $46.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。这可能是由于在受阻酚 AO-80 与基体 MPU 的软段之间形成了强烈的分子间作用力, 极大地限制了 MPU 分子链的运动, 从而导致复合材料软段  $T_g$  的变化。

### 2.3 动态力学性能

受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的损耗因子 ( $\tan\delta$ )-温度曲线如图 3 所示, 阻尼性能见表 1。



注同图 1。

图 3 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的  $\tan\delta$ -温度曲线

表 1 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的阻尼性能

项 目	受阻酚 AO-80 用量/份				
	0	20	40	60	80
$\tan\delta$ 最大值	0.74	1.02	1.19	1.44	1.51
对应温度/ $^\circ\text{C}$	-32.4	-14.8	-1.7	4.5	14.4
$\tan\delta \geq 0.3$ 时					
起始温度/ $^\circ\text{C}$	-46.2	-29.8	-17.3	-11.2	-2.1
终止温度/ $^\circ\text{C}$	-13.2	7.6	23.0	31.6	45.0
温度范围/ $^\circ\text{C}$	33.0	37.4	40.3	42.8	47.1
损耗峰面积 ( $-75 \sim +75\text{ }^\circ\text{C}$ )	34.5	40.8	42.9	46.9	50.9

从图 3 可以看出, 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料均呈现与 MPU 软段相对应的单一损耗峰, 分散在基体中的无定形态受阻酚 AO-80 没有呈现玻璃化转变峰, 这与 DSC 分析结果一致。随着受阻酚 AO-80 用量的增大, 复合材料的  $\tan\delta$  最大值逐渐增大且增幅明显, 同时与基体相对应的损耗峰向高温区域移动。这是由于分散在基体中的受阻酚 AO-80 的端羟基与 MPU 的极性基团之间形成强烈的分子间作用力, 限制了 MPU 分子链的运动, 从而使复合材料的损耗峰向高温方向移动, 而这种强烈的分子间作用力是氢键<sup>[11]</sup>。

在动态过程中, 强烈的分子间作用力使分子链运动的摩擦力增大, 氢键网络的破坏与再形成过程中需要吸收更多的能量, 从而大幅度提高损耗峰值。结合表 1 数据可以更加清楚地看到, 添加不同用量的受阻酚 AO-80 后, 复合材料的  $\tan\delta$  最大值从 0.74 增大到 1.51, 为纯 MPU 的 2 倍多。有效阻尼温域 ( $\tan\delta \geq 0.3$  的温度范围) 向高温区域移动的同时也呈现大幅度的拓宽, 从  $33.0\text{ }^\circ\text{C}$  拓宽到  $47.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 升高了 43%。作为复合材料阻尼性能重要指标的损耗峰面积, 则提高了近 50%。这些均表明复合材料的阻尼性能得到了有效提高, 具有很好的应用前景。

### 2.4 物理性能

受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的物理性能如表 2 所示。

表 2 受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的物理性能

项 目	受阻酚 AO-80 用量/份				
	0	20	40	60	80
邵尔 A 型硬度/度	64	54	48	45	41
100%定伸应力/MPa	1.6	1.0	0.7	0.6	0.5
300%定伸应力/MPa	4.4	2.5	1.4	1.1	0.9
拉伸强度/MPa	27.8	20.8	12.9	8.9	6.5
拉断伸长率/%	722	821	884	890	972
拉断永久变形/%	18	22	24	25	26
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	47	30	22	17	13

从表 2 可以看出, 纯 MPU 具有良好的物理性能, 拉伸强度为  $27.8\text{ MPa}$ , 撕裂强度为  $47\text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。随着受阻酚 AO-80 用量的增大, 复合材料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均逐渐减小, 拉断伸长率和拉断永久变形逐渐增大。这一方面是由于受阻酚 AO-80 的加入使复合材料的交联密度减小, 另一方面则是无定形态受阻酚 AO-80 的  $T_g$  为  $40.9\text{ }^\circ\text{C}$ , 常温下受阻酚 AO-80 可能开始软化, 起到类似增塑剂的作用。此外, 受阻酚 AO-80 的加入使复合材料基体中 MPU 分子链的体积分数减小, 这也是造成复合材料物理性能下降的原因。当受阻酚 AO-80 用量为 40 份时, 复合材料的 300%定伸应力和拉伸强度分别为 1.4 和  $12.9\text{ MPa}$ , 撕裂强度为  $22\text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在阻尼性能大幅提高的同时, 表现出良好的物理性能。

### 3 结论

(1)受阻酚 AO-80 与 MPU 之间的热力学相容性良好,受阻酚 AO-80/MPU 复合材料呈现单一的  $T_g$ ,且随着受阻酚 AO-80 用量的增大,复合材料的  $T_g$  大幅度向高温方向移动。

(2)与纯 MPU 相比,受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的  $\tan\delta$  最大值和损耗峰面积明显增大,有效阻尼温域拓宽。加入 80 份受阻酚 AO-80 的复合材料  $\tan\delta$  最大值达到 1.51,表现出优异的阻尼性能。

(3)与纯 MPU 相比,受阻酚 AO-80/MPU 复合材料的物理性能下降,阻尼性能明显提高。当受阻酚 AO-80 用量为 40 份时,复合材料的阻尼性能和综合物理性能良好。

#### 参考文献:

- [1] 王如义,郑元锁. 橡胶阻尼材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2003,50(2):88-93.
- [2] 蒋鞠慧,尹冬梅,张雄军. 阻尼材料的研究状况及进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(4):76-80.
- [3] 黄志立,张聪莉,郑水蓉,等. 聚氨酯阻尼材料研究进展[J].

- 热固性树脂,2010,25(4):49-52.
- [4] 黄志雄,石敏先,杨国瑞,等. 环氧树脂基阻尼复合材料研究进展[J]. 粘接,2007,28(1):47-50.
- [5] 顾远,罗世凯,周秋明. 聚氨酯阻尼材料的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2011,9(1):46-54.
- [6] 邓华,罗权焜. 硫黄硫化聚氨酯橡胶的性能研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(5):10-13.
- [7] 张坚,韦爱霞,徐海潮. 聚醚型聚氨酯混炼胶生胶的研制[J]. 聚氨酯工业,2001,16(1):23-26.
- [8] Zhao X Y, Lu Y L, Xiao D L, et al. Thermoplastic Ternary Hybrids of Polyurethane, Hindered Phenol and Hindered Amine with Selective Two-phase Dispersion [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(5): 345-351.
- [9] Zhao X Y, Xiang P, Tian M, et al. Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Nanocomposites with Improved Strength and High Damping Performance[J]. Polymer, 2007, 48(20): 6056-6063.
- [10] 肖大玲,刘俊杰,赵秀英,等. 聚合物基阻尼材料的研究进展[J]. 橡胶工业,2010,57(2):121-127.
- [11] 肖大玲,赵秀英,向平,等. 受阻酚 AO-80/聚醚型热塑性聚氨酯弹性体复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2009,32(1):12-14.

收稿日期:2013-03-22

## Preparation and Damping Property of Hindered Phenol AO-80/MPU Composite

ZHANG Dong-yue, CHEN Si, FU Ting-wei, LI Jun-yuan, ZHAO Xiu-ying, ZHANG Li-qun  
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A hindered phenol AO-80/MPU composite was prepared by mixing hindered phenol AO-80 into millable polyurethane(MPU), and its properties were investigated. The results showed that the compatibility between hindered phenol AO-80 and MPU was good. As the addition level of hindered phenol AO-80 increased, the glass transition temperature of hindered phenol AO-80/MPU composite gradually increased. Compared with the pure MPU, the physical properties of hindered phenol AO-80/MPU composite decreased, the maximum loss factor increased, the temperature range of effective damping broadened, and the damping property was significantly improved. When the addition level of hindered phenol AO-80 was 40 phr, the damping property and comprehensive physical properties of the composite were optimized.

**Key words:** hindered phenol AO-80; MPU; dynamic property; damping property

欢迎订阅 2014 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志