

·研究简报·

聚环氧氯丙烷氨酯阻尼材料的阻尼性能研究*

贾铭椿 沈联芳 钱保功

(中国科学院武汉物理研究所, 武汉, 邮政编码: 430071)

许绍熙 张宝真 姚树人

(中国人民解放军海军工程学院, 武汉, 邮政编码: 430033)

关键词 阻尼材料、聚氨酯、动态力学谱

一般来讲, 聚合物材料的阻尼性能来源于分子链运动带来的内摩擦力以及分子间物理键的破坏与再生. 分子链运动所产生的阻尼在聚合物的玻璃化转变温度范围内最为有效. 因此具有极性较强、体积较大的一 CH_2Cl 侧基的环氧氯丙烷聚合物应具有优异的阻尼性能. 专利文献[1—2]报道过由多羟基(官能度 ≥ 2)聚环氧氯丙烷预聚物为原料制得的聚氨酯泡沫具有良好的阻燃性能, 作者在聚环氧氯丙烷氨酯阻尼材料方面进行了尝试.

环氧氯丙烷的开环聚合: 按文献[1—2]的方法合成.

聚氨酯弹性体的合成: 按文献[3]中的方法合成.

动态力学性能测试: 在日本 TOYO BALDWIN 公司的 DDV-III-EA 型动态粘弹仪上完成, 测试频率为 35 Hz, 升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 测量温度范围为 -120 — $+200^\circ\text{C}$.

1. 硬段浓度的影响

随着硬段浓度(MDI 及丁二醇)的增加, 动态力学谱上表现出如下变化: 开始玻璃化转变温度($\tan\delta$ 最大值时的温度)随硬段含量而略有增加, 后来则基本上不随硬段含量增加而改变; $\tan\delta_{\text{max}}$ 值则随硬段含量增加而减小, 但这里已不存在文献[3]中 $\tan\delta$ 峰值与硬段含量的线性递减关系, 见图1. 硬段含量增加时, $\tan\delta$ 峰逐渐变宽, 主要反映在中间部分的加强. 同时可见在氯醇橡胶中在 -70°C 左右存在一次级转变, 该转变的强度随硬段含量增加减弱并且逐渐向高温方向移动, 当硬段含量为 39.9% 时, 该转变已基本消失.

本体系与聚氧化丙烯聚醚氨酯体系相比^[3], 差异表现在组成对应时本体系转变峰加宽, 文献[3]所测的聚醚氨酯 $\tan\delta$ - T 曲线仅为软段部分的转变, 从其动态力学谱中可见相分离是严重的, 在本体系中由于软段极性增大, 使其更容易穿过硬段所形成的微区并且形成一定厚度的过渡区, 这反映在 DMS 上便是中间部分的峰增强. 过渡区的厚度随硬段含量增加而变厚, 同时在过渡区还有可能形成氨酯基与软段间的氢键, 使得硬段含量为 42% 的样品成为优异的阻尼材料. 正是由于这种相容性的差异使得在本体系中不复存在 $\tan\delta$ 峰值与硬段含量的线性关系. 玻璃化转变温度基本上不随硬段含量增加而改变则反映出

* 1992年6月18日收到; 国家自然科学基金资助项目.

此时硬段在软相中的“溶解”已达到饱和,分子主链运动已不再受硬段含量增加的影响。氯醇橡胶中-70℃处的次级转变可能来源于-CH₂Cl侧基的转动所引起的松弛,硬段的引入及含量增加限制了-CH₂Cl的转动并且由于软段相对含量的降低,所以出现了次级转变峰随硬段含量增加而向高温方向移动、强度减弱的现象。

2. 软段分子量的影响

在对应的摩尔组成比下,随软段分子量增加,软硬段相容性变差,在动态力学谱上便是软段玻璃化温度移向低温,中间部分阻尼变弱,亦即混入软相的硬段含量减少,软硬相间过度区变薄的结果,见图2。对于聚合物共混体系,混合熵随分子量增加而降低,所以增加软段分量明显会使相容性下降。在硬段含量基本相同时(W%),软段分子量大的体系相容性亦不如软段分子量小的体系。

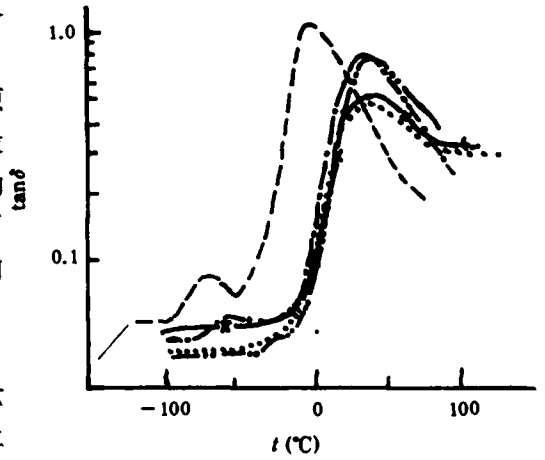


Fig. 1 The effects of the content of hard segment on the DMS

PPEPCH:MDI:BD; - · - · - 1:2.1:1.1; - · - · - 1:2.5:1.5; - x - 1:2.75:1.75; ····· 1:3.0:2.0; ----PEPCH

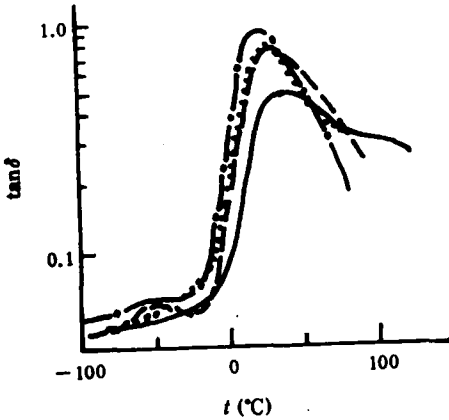


Fig. 2 The effect of the soft segment molecular weight (M) on the DMS

PPEPCH:MDI:M=1273, ---- 1:2.1:1.1; — 1:2.75:1.75; M=1743; - · - · - 1:2.1:1.1; ····· 1:2.75:1.75

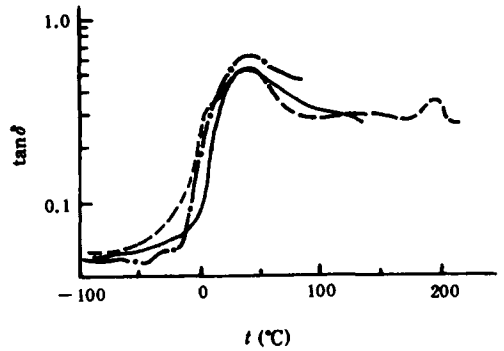


Fig. 3 The effect of the changing of chain extender on the DMS

PPEPCH:MDI:Chain extender 1:2.75:1.75; — BD; - · - · - EG; ---- PD

3. 扩链剂变化的影响

在聚氨酯体系中,扩链剂结构的变化对硬相结构乃至两相相容性的影响是相当大的^[3-4],乙二醇扩链同1,4-丁二醇扩链的差异是前者扩链的体系高温阻尼得到加强, tanδ_{max}变大,而1,2-丙二醇扩链的体系相间过渡区明显加厚,致使在两相的峰之间出现了一个高平台(这正是合成宽温域高阻尼材料所追求的),并在195℃处出现一小峰,见图3。该样品在宽广的温域内(>200℃)保持高的阻尼值(tanδ>0.30),是非常优异的阻尼材

料. 对此差异可解释为: 在1,4-丁二醇扩链的聚氨酯中, 硬段链段采取了全反式构象堆集, 堆集非常紧密^[3], 故相间相容性差; 而在1,2-乙二醇扩链的聚氨酯中, 由于扩链剂较短, MDI 体积笨大, 不易紧密堆集, 软段容易穿过硬段微区, 相容性较好, 中间部分阻尼得到加强, $\tan\delta_{\max}$ 加大则是软段含量相对增加所致; 在1,2-丙二醇扩链的体系中, 由于扩链剂中侧甲基的存在, 硬段更不易紧密堆集, 相容性进一步变好, 过渡区变厚, 出现了明显的中间平台, 这里很有可能包括前述氢键的贡献. 至于195℃处的小峰则可能来源于堆集不甚紧密的硬段微晶区的破坏与再生, 考虑到纯的 MDI, 1,4-丁二醇硬段的熔化温度为248℃以及软段和硬段堆集的不完善性对熔点的降低. 特别是侧甲基存在的情况下, 这一解释是合理的.

缩写符号: PEPCH: 聚环氧氯丙烷; PPEPCH: 聚环氧氯丙烷预聚物;

MDI: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯; BD: 1,4-丁二醇;

EG: 乙二醇; PD: 1,2-丙二醇

参 考 文 献

- [1] Walraevens. R. , *U. K. Pat.* , 1412384
 [2] Pawloski. C. E. , Ginter. S. P. , *U. S. Pat.* , 4450280
 [3] 朱金华、张宝真、郑淑贞、姚树人, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 第三分册, 910
 [4] Hepburn. C. , *Polyurethane Elastomers*, Appl. Sci. Publ. London & New York, 1982

STUDY ON THE DAMPING PROPERTY OF POLYEPICHLOROHYDRIN URETHANE DAMPING MATERIALS

JIA Mingchun, SHEN Lianfang, QIAN Baogong

(*Wuhan Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Post code: 430071*)

XU Shaoxi, ZHANG Baozhen, YAO Shuren

(*The Naval Academy of Engineering, Wuhan, Post code: 430033*)

ABSTRACT

The prepolymer of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin (PPEPCH) was synthesized by ionic ring-opening polymerization of epichlorohydrin in solution and a series of polyurethane damping materials with the prepolymer as soft segment, including the change of the molecular weight of soft segment, the content of hard segment and chain extender, were synthesized. The results of dynamic mechanical spectrometry (DMS) show that the compatibility between the soft and hard segments can be modulated by these changes and the materials with various compositions have excellent damping property in a wide range of temperature. Because the content of chlorine in these materials is very high, they are expected to have excellent fire-resistant and oil resistant properties.

Key Words Damping Materials, Polyurethane, DMS