

超支化聚氨酯阻尼涂层的制备及性能

郝名扬, 梁红波, 管 静, 陈雅铭, 熊 磊, 钟 卫

(南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室, 高分子材料与工程系, 南昌 330063)

摘要 以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和二乙醇胺(DEOA)为原料,采用一步法合成了超支化聚氨酯,并对其改性制备了光固化超支化聚氨酯(UV-HPU)和超支化杂化聚氨酯(HHPU)两种树脂.用傅里叶红外光谱(FIR)和核磁共振氢谱(¹H NMR)表征了预期产物.以其为预聚物制备阻尼涂层,动态力学分析(DMA)研究表明,这两种涂层都具有高阻尼因子($\tan\delta\geq 1.0$)、宽阻尼温度范围($\tan\delta\geq 0.5$,大于50℃)和宽阻尼频率范围(20~160 Hz);通过基本性能测试和热重分析(TGA)发现杂化涂层聚氨酯较光固化聚氨酯具有更好的机械性能和热稳定性;杂化涂层聚氨酯的FTIR分析可知杂化涂层中硅氧烷水解缩合,提高了交联密度;杂化材料的断面扫描电镜(SEM)分析表明,硅氧烷的水解缩合并未形成大颗粒纳米粒子而是形成均相体系.

关键词 超支化聚氨酯; 阻尼涂层; 水解缩合

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)01-0215-06

超支化聚合物是具有三维尺寸树枝状结构的高度支化的大分子^[1~3].与树枝状大分子相比^[4],超支化聚合物的支化度小,分子量分布宽,几何异构体多,并且它的几何外形没有树枝状大分子规则,分子结构存在缺陷.但其具有粘度低,溶解性高,成膜性好等特点,且合成工艺简单,成本低,有利于大规模生产,因此超支化聚合物具有重要的理论研究价值和广阔的应用前景^[5].

阻尼材料的减振降噪技术已经成为热门研究课题^[6,7].高分子聚合物阻尼材料是一种以聚合物为基质抑制振动和降低噪声的功能材料,这种新型的减振降噪阻尼材料在飞机、汽车、机车车辆和轮船等交通工具以及工程机械和精密仪器设备上的使用相当广泛.高分子阻尼涂层在受到交变应力做功时,一部分用作改变分子链段的构象,另一部分用作提供克服链段运动所产生的摩擦阻力,转变成热而损耗掉.高分子阻尼涂层内耗生热的粘性特质,是它能将机械能或声能转变成为热能逸散的本质所在.超支化聚合物的分子结构特殊,分散性大并具有大量的支链和端基,且分子运动具有多重性,有望具有良好的阻尼性能.

由于聚氨酯本身具有大量的氢键、一定程度的微相分离结构和较高的阻尼损耗因子,因此可以通过调节软硬链段比例获得在宽温度范围内高性能的阻尼材料,国内外对此开展了广泛的研究^[8~13],然而关于超支化聚氨酯应用于阻尼涂层却鲜有报道.

本文采用一步法合成超支化聚氨酯^[14~16],对其改性制备光固化超支化聚氨酯(UV-HPU)和超支化杂化聚氨酯(HHPU),并以其为预聚物制备阻尼涂层,采用动态力学分析对其阻尼性能进行初步研究,同时研究其涂层性能和热性能.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯;二乙醇胺(DEOA),化学纯,经干燥后,减压蒸馏除水;丁二酸酐,分析纯;丙烯酸羟乙酯(HEA),工业纯,经干燥后,减压蒸馏,收集105~110℃/2000 Pa馏分;二丁基二月桂酸锡(DBTL),化学纯; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂KH560),化

收稿日期: 2008-04-14.

基金项目: 江西省教育厅科技计划项目(批准号:赣教技字[2007]165号)、江西省教育厅腐蚀与防护重点实验室支持项目和南昌航空大学科研项目资助.

联系人简介: 梁红波,男,博士,副教授,主要从事光敏高分子材料的制备与应用研究. E-mail: lhongbo@ustc.edu

学纯,经干燥处理; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,经干燥处理; Darocur 1173,化学纯; 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业纯; 氯化亚锡,分析纯; *N,N*-二甲基苯胺,分析纯; 对甲氧基苯酚,分析纯.

1.2 树脂的制备

1.2.1 超支化聚氨酯(HPU)制备 在装有磁力搅拌器和温度计的三颈瓶中加入 12.6 g DEOA 和 36 g DMAc 混合液,在冰浴条件下滴加 17.4 g TDI, 0.1 g DBTL 和 50 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高.滴加完毕后,升高温度至 55 ~ 60 °C 反应,以二正丁胺法监测体系中[NCO]的变化,当[NCO]消失时,停止反应,冷却至室温.另外 FTIR 谱图中 2240 cm^{-1} 处—NCO 基团特征峰的消失也证明反应结束.将得到的 105 g 淡黄色透明混合液用甲苯沉降多次,得淡黄色粘状流体,再使用 DMAc 溶解保存,命名溶质为超支化聚氨酯(Hyperbranched polyurethane, HPU).用乙酸酐封端提纯,由 GPC(DMF)表征得: $M_n = 14334$, $d = 1.47$.

1.2.2 异氰酸酯基丙烯酸酯树脂(TDI-HEA)制备 在装有搅拌器和温度计的三颈瓶中加入 31.8 g TDI 和 40 g DMAc 混合液,在冰浴条件下缓慢滴入 23.2 g HEA, 0.1 g DBTL 和 30 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高,滴定完毕后,在冰浴下反应 2 h 后,常温反应,以二正丁胺法监测体系中[NCO]的变化,当[NCO]达到理论值时,停止反应,得无色透明混合液(TDI-HEA).

1.2.3 光固化超支化聚氨酯(UV-HPU)制备 在装有磁力搅拌器和温度计的三颈烧瓶中加入上述自制的 30 g HPU 混合液,含溶质 8.57 g,在常温条件下滴加 13.25 g TDI-HEA 和 20 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高.滴加完毕后,升高温度至 55 ~ 60 °C 反应,以二正丁胺法监测体系中[NCO]的变化,当[NCO]达到理论值时,冷却至室温,得淡黄色透明混合液,用甲苯沉降多次,得淡黄色粘状流体,命名溶质为光固化超支化聚氨酯(UV-curable hyperbranched polyurethane, UV-HPU).GPC(DMF)表征得: $M_n = 24894$, $d = 1.68$.

1.2.4 杂化超支化聚氨酯(HHPU)制备 在装有磁力搅拌器和温度计的三颈烧瓶中加入上述自制的 30 g HPU 混合液,含溶质 8.57 g,在常温条件下加入 1.14 g 丁二酸酐和 0.02 g 氯化亚锡,常温下溶解后升高温度至 100 ~ 120 °C,反应 24 h 后降至常温.在常温条件下加入 2.70 g KH560 和 0.05 g *N,N*-二甲基苯胺,常温下溶解后升高温度至 100 ~ 120 °C,反应 24 h 后,使用标准 0.1 mol/L NaOH 溶液监测 [COOH]的变化,当[COOH]达理论值时停止反应,降至常温.在常温条件下滴加 9.94 g TDI-HEA 和 15 g DMAc 混合液,控制滴加速度不使瓶内温度骤然升高,滴加完毕后,升高温度至 55 ~ 60 °C,以二正丁胺法监测体系中[NCO]的变化,当[NCO]达到理论值时,冷却至室温,得淡黄色透明混合液,使用甲苯沉降多次,得淡黄色粘状流体,命名溶质为杂化超支化聚氨酯(Hyperbranched hybrid polyurethane, HHPU).GPC(DMF)表征得: $M_n = 25243$, $d = 1.69$.

1.3 涂层的制备

光固化涂层的制备:将 UV-HPU 或 HHPU 树脂溶解在树脂质量分数 30% 的单体 HMEA 中,搅拌均匀后,加入质量分数 3% 的光引发剂 Darocur 1173,混合均匀后,使用 100 μm 涂覆器将树脂涂覆在标准玻璃板材上,静置 5 min 后,在履带式光固化机上用紫外光照固化,辐照平台中心光强为 20 W/cm,光照 45 s 后光固化结束.

水解缩合过程^[17]:先将光固化涂层放置在 40 °C 水中 2 h 后,再将涂层放在 60 °C 的烘箱中 12 h,最后在室温下放置 2 d.

阻尼试样的制备:将上述配制好的树脂加入到可以正反光照的自制的玻璃模[10 mm × 10 mm × (1 ~ 2) mm]中,静置 10 min 后,在履带式光固化机上紫外光照固化,光强为 20 W/cm,正反各光照 1 min 后,常温放置数分钟后将材料放置在 40 °C 水中 2 h,再放置在 60 °C 的烘箱中 12 h,最后在室温下放置 2 d.

1.4 产物表征及性能测试

树脂经多次提纯后,用 Bruker 210 型傅里叶红外光谱仪测定红外光谱(测试模式为全反射模式);用 Bruker 公司的 DMX500 核磁共振仪测定 ¹H NMR 谱(DMSO-d₆);用 Perkin Elmer 公司 TG/DTA 对涂

层进行热重分析, 温度范围 $30 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气氛; 用液氮将材料脆断后断面喷金处理, 用 QUANTA-200 扫描电子显微镜(SEM)观察材料的断面; 用 Q800 型动态力学分析仪(DMA)对材料进行动态力学测试, 选择剪切模式, 进行频率($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)和温度扫描($f = 50 \text{ Hz}$); 涂层的硬度(摆硬度、铅笔硬度)、附着力、光泽度和柔韧性等性能分别按国家相关标准 GB/T1730, GB/T6739, GB/T9286 和 GB/T9754 测定。

2 结果与讨论

2.1 UV-HPU 和 HHPU 的合成

采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和二乙醇胺(DEOA)一步法合成了羟端基超支化聚氨酯(HPU), 其结构如图 1 所示; 对末端羟基进行改性制备了丙烯酸酯端基超支化聚氨酯(UV-HPU)和丙烯酸酯-硅氧烷端基超支化聚氨酯(HHPU), 其合成过程如图 2 所示。

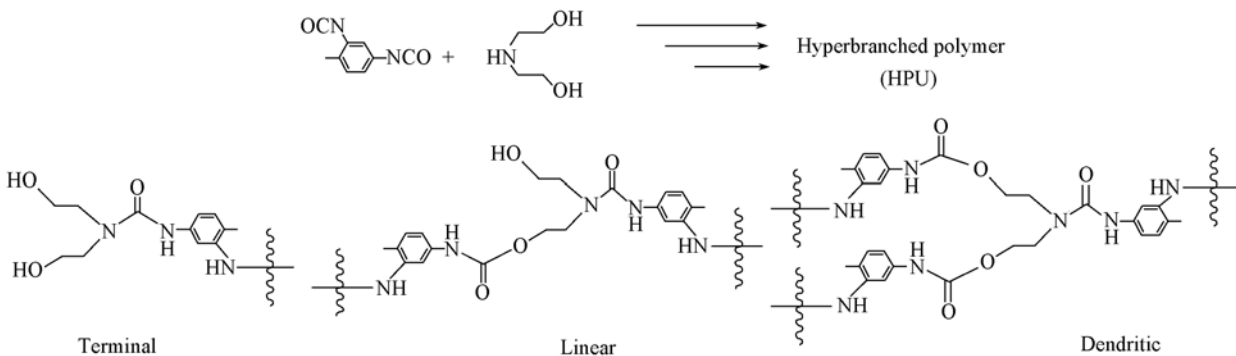


Fig. 1 Synthetic sketch map of HPU

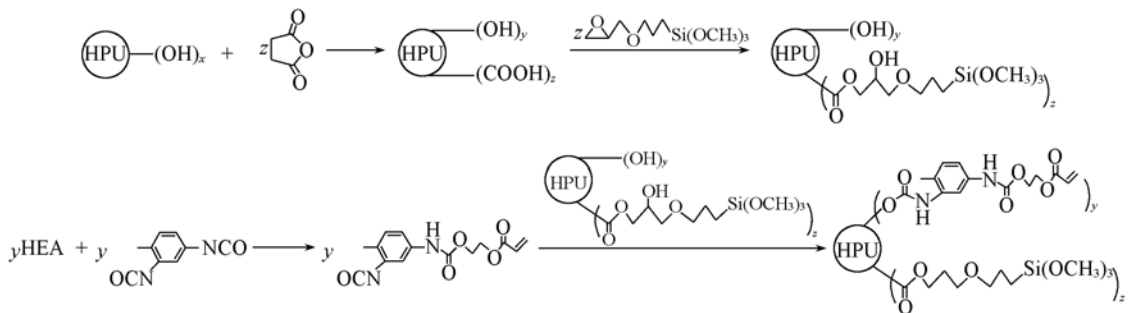


Fig. 2 Outline of preparation process for HHPU

图 3 为 UV-HPU 和 HHPU 的红外谱图. 由图 3 可以看出, 二者在 2240 cm^{-1} 处均无 $-\text{NCO}$ 特征峰, 这说明 UV-HPU 和 HHPU 合成过程中 $[\text{NCO}]$ 反应完全; 在 810 cm^{-1} 处出现丙烯酸双键特征峰, 说明超支化末端接枝了丙烯酸酯双键. HHPU 的 FTIR 谱图中, 在 1083 cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 的特征峰, 说明 HHPU 中超支化末端接枝了 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 基团. HHPU 的 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) 谱图如图 4 所示. 各个

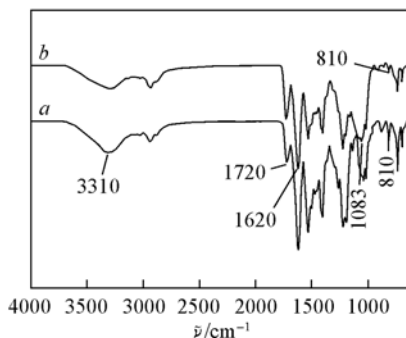


Fig. 3 FTIR spectra of UV-HPU(a) and HHPU(b)

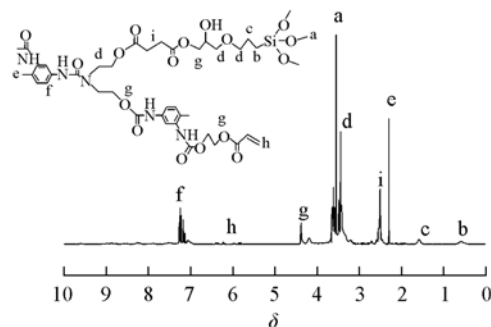



Fig. 4 $^1\text{H NMR}$ spectrum of HHPU

谱峰对应的结构如下: δ 0.58 (2H, Si—CH₂—, b), 1.5 (9H, Si—CH₂—CH₂, c), 2.35 (11H, H₃C—, e), 3.55 (9H, Si—O—CH₃, a), 5.8 ~ 6.43 (3H, —HC = CH₂, h).

2.2 HHPU 水解缩合过程

为了提高超支化涂层的机械性能,同时保证固化涂层具有良好的阻尼性能,合成末端硅氧烷的光固化超支化树脂,并采用先光固化引发丙烯酸酯双键聚合,再水解缩合促进硅氧烷水解缩合.限制硅氧烷水解过程中纳米粒子的形成和尺寸大小,以期得到分散均匀的杂化涂层.图5为HHPU涂层水解缩合前后的FTIR谱图.从图5可以看出,在1083 cm⁻¹处 Si—OCH₃特征峰在水解缩合后明显减小,这是由于 Si—OCH₃发生水解缩合反应,生成了 Si—O—Si 网络结构;在810 cm⁻¹处的是丙烯酸双键经后处理后的特征峰,峰值变小了,这是因为在后固化过程中可能有剩余未反应的 C = C 发生了进一步交联,增加了交联密度.图6是HHPU材料断面的SEM照片,可以发现经过水解缩合,材料内部并没有出现大颗粒的纳米粒子而是呈现了一种均相体系,这说明 Si—OCH₃在材料内部发生水解缩合反应生成的 Si—O—Si 网络结构是一种柔性网状链,并没有形成明显的两相结构.

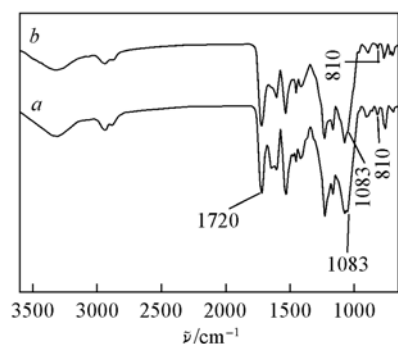


Fig. 5 FTIR spectra of the HHPU films before (a) and after (b) post-curing

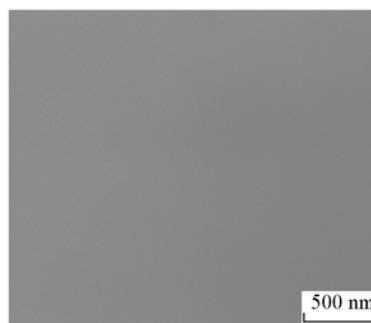


Fig. 6 SEM photographs of the fracture surface of the material of HHPU

2.3 UV-HPU 和 HHPU 固化膜动态力学性能和热性能

图7是UV-HPU和HHPU固化膜的DMA曲线.由图7可以看出UV-HPU和HHPU固化膜都具有较高的阻尼值、阻尼温度和频率范围.在频率($t = 25$ °C)扫描图中,UV-HPU和HHPU的阻尼因子都随着频率的升高而升高,并很快进入到平台区(20 ~ 160 Hz),在平台区二者均保持了高阻尼因子($\tan\delta_{\text{HHPU}} > 0.8$, $\tan\delta_{\text{UV-HPU}} > 0.5$).在温度($f = 50$ Hz)扫描图中, $\tan\delta_{\text{UV-HPU}} > 0.5$ 和 $\tan\delta_{\text{HHPU}} > 0.5$ 以上的温度范围分别为9 ~ 54 °C和25 ~ 85 °C.其中UV-HPU和HHPU曲线都出现了次级转变峰,这是侧链的运动所致,可能是由于在制备材料中使用了单官能团单体和超支化聚合物本身的缺陷;交联密度HHPU > UV-HPU,这是由于 Si—OCH₃经后固化后硅氧烷的水解缩合形成了 Si—O—Si 网络结构较 C = C 的交联度要高,增加了交联密度;从图7可以看出, $T_{g, \text{UV-HPU}}^{\text{DMA}} < T_{g, \text{HHPU}}^{\text{DMA}}$,这是因为提高HHPU的交联密度需要更高的能量激发主链链段的运动导致了 T_g^{DMA} 的增加.

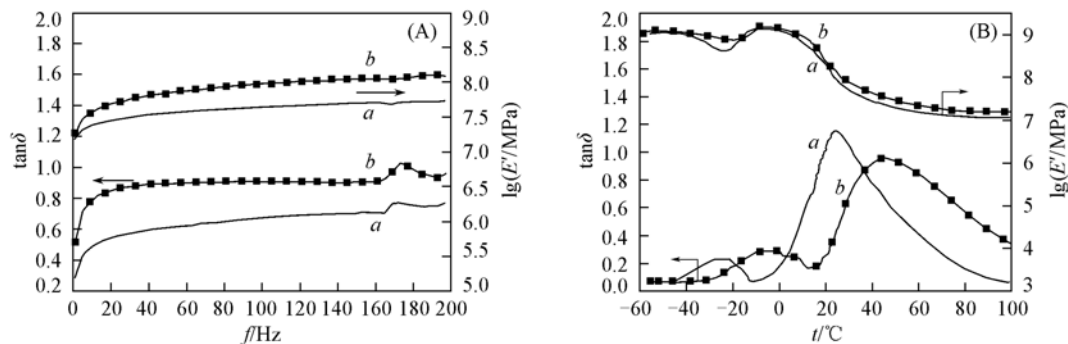


Fig. 7 DMA curves of UV-HPU (a) and HHPU (b) materials
(A) $t = 25$ °C; (B) $f = 50$ Hz.

2.4 UV-HPU 和 HHPU 固化涂层的漆膜性能

表 1 列出了 UV-HPU 和 HHPU 固化涂层的基本性能. 可以看出经过水解缩合处理过程后, 两种涂层的性能都有一定提高. 对于 HHPU 涂层, 铅笔硬度、摆硬度以及附着力在水解缩合后得到明显提升, 光泽度也有一定提升, 结合前面的水解缩合研究结果可知, 这主要是由于 Si—OCH₃ 在材料内部发生水解缩合反应, 生成 Si—O—Si 网络结构, 增加了材料的交联密度, 提高了涂层的硬度及耐磨损性能, 且 Si—OCH₃ 水解过程中与玻璃基材发生部分键合作用, 增加了附着力. 而对 UV-HPU 采用水解缩合处理, 其性能并没有明显变化, 仅铅笔硬度有一定提高. 这主要是由于其结构中并没有 Si—OCH₃ 结构, 不能发生水解缩合, 仅在烘干过程中部分剩余双键发生后固化, 提高了涂层的抗刮伤能力.

Table 1 Properties of UV-HPU and HHPU films

Sample	Hydrolysis condensation	Pendulum hardness	Adhesion/(°)	Gloss		Pencil hardness
				20°	60°	
UV-HPU	Before	120	2	170	162	H
	After	128	2	170	162	2H
HHPU	Before	78	2	187	172	6B
	After	212	0	192	180	3H

UV-HPU 和 HHPU 涂层的热量曲线相似, 热降解过程都分为两个阶段(见表 2). 在第一个阶段(小于 400 °C), HHPU 固化涂层的热稳定性优于 UV-HPU 固化涂层, 这主要由于 Si—OCH₃ 的水解缩合形成了 Si—O—Si 网络结构提高了 HHPU 涂层的交联密度.

Table 2 Thermal properties of UV-HPU and HHPU films

Sample	Temperature of mass loss/°C				Residue at 800 °C (%)
	10%	30%	40%	50%	
UV-HPU	208	276	335	396	14.3
HHPU	213	296	370	401	15.8

3 结 论

(1) 采用一步法合成羟端基超支化聚氨酯, 并对其改性合成了丙烯酸酯端基和丙烯酸酯-硅氧烷端基超支化聚氨酯两种树脂.

(2) 以丙烯酸酯端基和丙烯酸酯-硅氧烷端基超支化聚氨酯为预聚物, 通过光/水解缩合双重固化工艺制备相应涂层. 在水解缩合过程中, 后者结构中的 Si—OCH₃ 基团发生水解缩合生成 Si—O—Si 柔性网状链, 显著提高了涂层的硬度、附着力及热稳定性.

(3) 所制备的两种超支化固化膜具有高阻尼因子和较宽的阻尼范围: 在频率($t = 25$ °C)扫描中 $\tan\delta_{\text{HHPU}} > 0.8$, $\tan\delta_{\text{UV-HPU}} > 0.5$ 的频率范围为 20 ~ 160 Hz; 在温度($f = 50$ Hz)扫描中, $\tan\delta_{\text{UV-HPU}}$ 和 $\tan\delta_{\text{HHPU}} > 0.5$ 以上的温度范围分别为 9 ~ 54 °C 和 25 ~ 85 °C, 最高阻尼因子分别达到 1.15 和 0.93.

参 考 文 献

- [1] SHI Wen-Fang(施文芳), HUANG Hong(黄宏). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(8): 1398—1405
- [2] XUE Tian-Xiang(薛天翔), LIU Kuan(刘宽), YANG Mu-Jie(杨慕杰). China Materials Science Technology & Equipment(中国材料科技与设备)[J], 2006, **4**: 20—22
- [3] YI Chang-Feng(易昌凤), CHEN Ai-Fang(陈爱芳), XU Zu-Shun(徐祖顺). Polymer Bulletin(高分子通报)[J], 2006, **9**: 30—36
- [4] Voit B. . Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2000, **38**: 2505—2525
- [5] Inoue K. . Progress in Polymer Science[J], 2000, **25**: 453—571
- [6] TAN Liang-Hong(谭亮红), ZHOU Zhi-Cheng(周志诚), HE Cai-Chun(贺才春). Paint & Coatings Industry(涂料工业)[J], 2006, **36**(11): 5—7
- [7] WU Xiao-yan, YANG Xiao-hui, LIU Yun-hang, et al. . Journal of Shanghai Jiaotong University(Science)[J], 2005, **10**(2): 193—196
- [8] YANG Yu-Run(杨宇润), WANG Wei-Bo(黄微波), DING De-Fu(丁德富), et al. . Polymer Bulletin(高分子通报)[J], 2000: 153—60
- [9] DENG Jian-Guo(邓建国), WANG Jian-Hua(王建华), HE Chuan-Lan(贺传兰). Polyurethanes Industry(聚氨酯工业)[J], 2001, **16**(2): 1—4

- [10] WANG Jian-Hua(王建华), LUO Chen-Lei(罗陈雷), YANG Wei(杨伟), *et al.*. Engineering Plastics Application(工程塑料应用)[J], 2002, **30**(10): 51—53
- [11] ZHOU Cheng-Fei(周成飞). The Research Progress of IPN Damping Materials of Polyurethanes(聚氨酯 IPN 阻尼材料研究进展)[J], New Chemical Materials(化工新型材料)[J], 2005, **33**(7): 50—52
- [12] HAN Qing-Guo(韩庆国), WANG Jing-Yuan(王静媛), LIU Rui-Ying(刘瑞瑛), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1995, **16**(4): 653—656
- [13] CHEN Bao-Quan(陈宝铨), HAN Xiao-Zu(韩孝族), GUO Feng-Chun(郭凤春). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1995, **16**(10): 1637—1640
- [14] GAO Chao(高超), YAN De-Yue(颜德岳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(11): 2202—2204
- [15] Gao Chao, Yan De-yue. Chemical Communications[J], 2001, **1**: 107—108
- [16] Gao Chao, Yan De-yue. Macromolecules[J], 2003, **36**: 613—620
- [17] Bayramođlu G., Kahraman M. V., Apohan N. K., *et al.*. Progress in Organic Coatings[J], 2006, **57**: 50—55

Synthesis and Properties of Damping Coating Based on Hyperbranched Polyurethane

HAO Ming-Yang, LIANG Hong-Bo*, GUAN Jing, CHEN Ya-Ming, XIONG Lei, ZHONG Wei

(Key Laboratory of Nondestructive Test of Ministry of Education and Department of Polymer Materials and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract Hyperbranched polyurethane(HPU) was synthesized from toluene-2,4-diisocyanate(TDI) and diethanolamine(DEOA) by one-step method, which was further modified to prepare UV-curable hyperbranched polyurethane(UV-HPU) and hyperbranched hybrid polyurethane(HHPU). The resins were characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy(FTIR) and ^1H nuclear magnetic resonance(^1H NMR). The results indicate the successful synthesis of the production. Then the resins were used as oligomers to prepare damping coatings. Dynamic mechanical analysis(DMA) results show that the two cured resins of UV-HPU and HHPU have a high loss tangent($\tan\delta \geq 1.0$), wide ranges of temperature($\tan\delta \geq 0.5$, $50\text{ }^\circ\text{C}$) and wide ranges of frequency(20—160 Hz). Thermal gravimetric analysis(TGA) results indicate that HHPU coatings have a higher thermal stability than UV-HPU coatings. The FTIR of the hybrid coatings indicate the hydrolysis and condensation of trimethoxysilane. The Scanning electron microscopy(SEM) photographs of fracture surface of the hybrid material show that the hybrid material presents homogeneous system without obvious inorganic particle forming.

Keywords Hyperbranched polyurethane; Damping coating; Hydrolysis and condensation

(Ed.: D, Z)