

基于剪切增稠胶的阻尼材料动态力学性能研究

曾 瑶¹ 江 洋¹ 俞科静^{1*} 钱 坤¹ 周洪福^{2*}

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;

2.北京工商大学塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室,北京 100048)

摘 要 利用 Haake 转矩流变仪结合压片工序制备了不同纳米填料填充的剪切增稠胶/热塑性聚氨酯(STG/TPU)复合材料。利用扫描电子显微镜和动态热机械分析仪研究复合材料的微观结构和动态力学性能(例如玻璃化转变温度 T_g 、动态模量和损耗因子)。结果表明:STG 与 TPU 的工艺相容性较好,可形成宏观均相、微观非均相的体系;温度谱显示共混聚合物的 T_g 向低温方向发生移动且在 T_g 下呈现较高阻尼峰值,有效阻尼温度范围 $\Delta T_{0.7}$ 超过 40℃;频率谱表现出材料低频下隔振所需的高阻尼性能;在室温下添加同等体积分数的短玻璃纤维(GF)比 SiO_2 颗粒更能有效增强阻尼效果,这结论与提出的分析预测模型数据存在合理的一致性。这种高阻尼、宽温域、宽频带的聚合物材料展现出广阔的应用前景。

关键词 剪切增稠胶,热塑性聚氨酯,动态力学性能,短玻璃纤维, SiO_2

Study on dynamic mechanical property of damping material based on STG

Zeng Yao¹ Jiang Yang¹ Yu Kejing¹ Qian Kun¹ Zhou Hongfu²

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics,Beijing Technology and Business University,Beijing 100048)

Abstract Shear-thickening gel (STG)/thermoplastic polyurethane (TPU) composites filled with different nanofillers were prepared by Haake torque rheometer combined with tableting process.The microstructure and dynamic mechanical properties[such as glass transition temperature (T_g),dynamic modulus and loss factor]of the composites were investigated by scanning electron microscopy and dynamic thermomechanical analyzer.The results confirmed that the process of STG and TPU had good compatibility and could form macro-homogeneous and micro-heterogeneous system.The temperature spectrum showed that the polymer blend exhibited a higher damping peak at T_g which shifted toward low temperature,and its effective damping temperature range ($\Delta T_{0.7}$) exceeded 40℃.The frequency spectrum showed the high damping performance required for vibration isolation at low frequencies.It suggested that adding short glass fiber (GF) at room temperature was more effective than silica (SiO_2) particles with the same volume fraction in enhancing the damping effect which was reasonably consistent with the proposed analytical prediction model data.This high-damping,wide-temperature,wide-band polymer material exhibited broad application prospects.

Key words shear-thickening gel,thermoplastic polyurethane,dynamic mechanical property,short glass fiber, SiO_2

随着国民经济的飞速发展以及高速机械的广泛使用,振动和噪声的污染日益严重,成为社会公害之

一,备受各国政府的重视。振动和噪声常常连在一起,振动可引起噪声,噪声又可转化为振动^[1]。因

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0810300);“十三五”国家重点研发计划项目(2016YFB0303200 和 2016YFC-0304301);江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2016022-07);江苏省科技成果转化项目(BA2016170 和 BA2016117);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51718A);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室(北京工商大学)开放基金(PQETGP2019004)

作者简介:曾瑶(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为轻质复合材料。

联系人:俞科静(1982-),女,博士,副教授,主要研究高分子材料及复合材料。

周洪福(1982-),男,博士,副教授,主要研究聚合物改性和聚合物发泡材料。

此,振动和噪声的危害以及治理密切相关。目前,用大内耗的黏弹性阻尼材料进行减振处理是减振降噪技术的主要技术之一,也是最简便有效的方法^[2]。热塑性聚氨酯(TPU)性能优异,常作为阻尼、隔音、减振材料使用^[3]。然而 TPU 自身阻尼性能较差,从而限制了其作为阻尼材料的大规模推广。因此,需要对 TPU 进行改性拓宽其阻尼温域,提高其阻尼峰值。

在减振降噪工程上,由于单一均聚物的有效阻尼温度范围较窄,而且不一定处于所要求的温度和频率范围,因此很少采用单一均聚物制作阻尼材料。剪切增稠胶(STG)是一种硼硅氧烷聚合物材料^[4],在常态下保持松弛柔软状态而具有弹性,一旦受到外力激励后,材料的分子间能在纳米秒内相互锁定,储能模量和强度瞬间提高,而当去除激励后,材料会恢复到它最初的松弛软状,这种可逆行为使其具有优异的能量吸收能力,成为了制造新型阻尼材料的首选,但目前少有研究者从事剪切增稠胶的阻尼研究。同时,纳米材料大规模可用性已引起人们对其用作主体聚合物基质填充材料的兴趣,并更倾向于多功能轻质复合结构的增强和改性^[5]。例如高比表面积碳纳米管(CNTs)通过与聚合物基质之间的界面摩擦有效耗散能量从而显著改善阻尼^[6-7]。本研究采用橡-塑共混的方法,形成多相共混体系,使用STG来达到调节TPU弹性模量和损耗因子以及加宽转变区温度范围的目的,同时探究不同形态纳米填料对共混体系阻尼性能的影响。本研究还提出了预测分析模型来评估和计算黏弹性能,这为制备具有优良阻尼性能的STG/TPU复合材料提供了新思路和新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

羟基硅油(黏度 1500cst),佛山华谷有机硅厂;硼酸,油酸,过氧化苯甲酰(含量 $\geq 98.0\%$,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;热塑性聚氨酯(TPU)母粒,宁波市金穗橡塑有限公司;高纯球形 SiO_2 (直径 $1\mu\text{m}$),浙江通达威鹏电气有限公司;短玻璃纤维(GF,长径比=120),美国杜邦公司。

捏合机(5L型),如皋市力创机械制造有限公司;Haake 转矩流变仪(HAAKE Polylab-OS型),德国哈克公司;压片试验机(KY-3201A-20T型),东莞市厚街开研机械设备厂;扫描电子显微镜(SEM,

SU1510型),日本日立公司;动态热机械分析仪(DMA,DMA Q800型),美国TA仪器公司。

1.2 剪切增稠胶(STG)的制备

首先将硼酸在 160°C 中脱水 2h 成为焦硼酸,再与一定比例的羟基硅油在捏合机中真空搅拌,转速定为 500r/min ,温度为 210°C ,加入少许油酸处理数小时直至塑炼至包辊,冷却即可得到 STG。

1.3 STG/TPU 复合材料的制备

在 Haake 转矩流变仪中设置温度 175°C 、搅拌时间 8min、转子转速 45r/min 等实验参数,加入 TPU 母粒塑化熔融,直至转矩不随搅拌时间变化。重新设置稍低温度 150°C ,直接加入一定量制备的 STG 和体积分数为 0.5% 的填料共混 10min,当转矩再次稳定后,降低温度至 100°C ,将上述材料在过氧化苯甲酰的处理下动态硫化,均匀后下片冷却。此时胶料呈不规则块状,需将其剪碎成颗粒状置于真空烘箱中以去除空气和水分。将脱气的混合物倒入 $80\text{mm}\times 80\text{mm}\times 3\text{mm}$ 模具中,在压片试验机上模压成型。为方便起见,由相同体积分数(0.5%)的 GF 和 SiO_2 粒子填充的复合材料分别命名为 STG/TPU-GF 和 STG/TPU- SiO_2 。

1.4 性能测试与表征

采用 SEM 观察样品表面观形貌;采用 DMA 按照 ISO 6721-5 以三点弯曲模式测试样品的动态力学性能,样品尺寸为 $60\text{mm}\times 12\text{mm}\times 3\text{mm}$,在频率为 1Hz 下测试 $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内(升温速率为 3°C/min)的温度谱以及在 25°C 下测试 $0.01\sim 100\text{Hz}$ 范围内(线性应变为 5%)的频率谱。

2 结果与讨论

2.1 STG 与 TPU 共混体系的相结构

为了探究共混体系的结构形态及界面形态,选用 STG/TPU 为 40/60 的共混比作为观察对象,其微观形貌的 SEM 图见图 1。由图可见,此共混物表现为微观的混合结构以及非均相的多相体系,界面

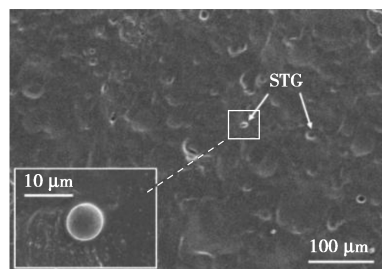


图1 STG/TPU 的 SEM 图

处链段相互缠结形成弱的物理交联结构,STG 呈颗粒状分散在 TPU 各处,这可能是由于在制备过程中快速剪切力和外力的共同作用,此时 TPU 为连续相,STG 为分散相,呈现典型的“海-岛”结构。随着共混时间的延长,TPU 中分散的 STG 颗粒更均匀,尺寸会更小。

2.2 DMA 分析

材料的阻尼能力用其动态力学性能(指在交变应力作用下的力学行为)表征,主要包括材料的内耗或损耗因子、动态模量以及玻璃化转变特性^[8],STG/TPU 为 40/60 的共混体系的 DMA 曲线见图 2。由图可见,随着温度从低到高,分子的流动性增加,储能模量呈现逐渐下降的趋势。当聚合物处在玻璃态时,材料具有很高的刚度,储能模量很大,而损耗因子却很小。在转变区内,力学性能发生很大的变化,模量随温度升高而迅速降低二个数量级,曲线呈反 S 状。由图还可见,STG 能在测试的整个温度范围内增加储能模量。在室温(25℃)下,STG/TPU 为 40/60 的共混体系的储能模量是纯 TPU 的 4.7 倍,说明这种共混物有足够的模量使其作为承力材料使用,弥补了单一胶种的缺陷,改善了动态力学性能。并且损耗因子在 10~55℃ 之间均在 0.25 以上。

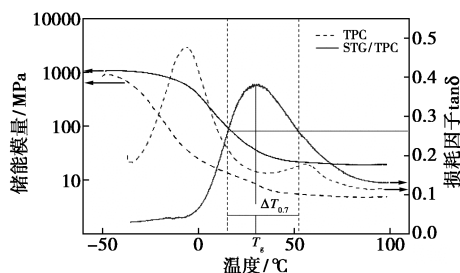


图 2 STG/TPU 为 40/60 的共混体系的 DMA 曲线图

在动态性能温度谱中,阻尼峰值所对应的温度为玻璃化转变温度 T_g ,这是表征黏弹性阻尼材料的重要参数。在玻璃化转变区内,聚合物形变增加,链段运动造成体系具有较高阻尼^[9]。TPU 因存在软硬段导致有两个阻尼峰。就 TPU 硬段的玻璃化转变温度而言,STG 拉低了 TPU 的玻璃化转变温度使其降低到常温附近,可满足常温减振降噪的需要,并且混合物的阻尼峰值增加到 0.38,这可能是由于 STG 与 TPU 界面的强大摩擦内耗使振动能转化为热能的作用越加明显。同时,工程上常表征有效阻尼温度范围的参数是 $\Delta T_{0.7}$ (也称 3dB 带宽),纯 TPU 的 $\Delta T_{0.7}$ 范围是 25~30℃,而 STG/TPU 混合

物温度范围超过 40℃,可能由于橡-塑共混使两个组分的玻璃化温度产生相对位移和相对靠近,并且玻璃化转变区的凹谷抬升成为平坦区,从而拓宽了有效阻尼的温度范围。

2.3 填料影响及预测分析

为了研究填料类型对 STG/TPU 共混物机械阻尼的影响,在 25℃ 下测量 STG/TPU-GF 和 STG/TPU-SiO₂ 随频率的变化曲线,其中 STG/TPU 为 40/60,结果见图 3。由图可见,储能模量和损耗因子随频率的变化趋势正好和温度的影响相反。随着频率的增加,聚合物的刚性逐渐增大,呈现正 S 状。GF 对共混物储能模量的影响更大,主要归因于填料本身的性质,GF 具有比 SiO₂ 颗粒更大的杨氏模量,相应的补强效应大,体现在其复合材料的储能模量比 SiO₂ 增强 STG/TPU 复合材料高约 46%。并在此低频段内,损耗因子随频率升高出现了最大值 2.47,是纯 STG/TPU 的 6 倍多,这可能是由于填料的长径比使填料与基体之间的界面接触面积增大,以及可能更大的刚度不匹配^[10],导致更多的摩擦能量耗散。

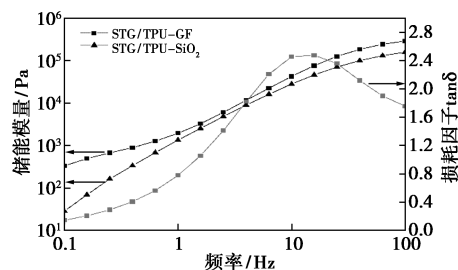


图 3 频率对 STG/TPU-SiO₂ 和 STG/TPU-GF 储能模量和损耗因子的影响

特别地,储能模量是衡量黏弹性聚合物材料刚性及弹性性质的一个重要指标,有研究提出储能模量与其他参数相互关系的定量描述,如 Halpin-Tsai 模型^[11]。为考虑复合材料中多个填料相的影响,本研究简单地扩展了黏弹性分析模型来研究室温下复合材料的粘弹性行为,见式(1)和(2)。

$$E' = \frac{1 + 2\left(\frac{l}{d}\right) \cdot \eta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f} \cdot E_m' \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\frac{E_f'}{E_m'} - 1}{\frac{E_f'}{E_m'} + 2\left(\frac{l}{d}\right)} \quad (2)$$

式中, V_f 为体积分数,%; E_m 为基体的储能模量,MPa; E_f' 为填料的储能模量,MPa; l 为材料的

长度尺寸, m ; d 为材料的直径尺寸, m 。对于球形粒子, $l/d=1$ 。由于测量纳米级填料的材料特性具有很大的困难, 因此基于文献调查^[12-13] 估算出 GF 和 SiO_2 相应数据, $E_f'(\text{GF})=100\text{GPa}$, $E_f'(\text{SiO}_2)=28\text{GPa}$, 并从图 2 可得出基体 STG/TPU 在常温下的储能模量, 以及在动态性能频率谱中, 取损耗因子峰顶对应的特征频率下相应的储能模量值。扩展的黏弹性模型基于材料特性下可用于各个填料的影响预测, 并将建模结果与相应的测试数据进行比较, 结果见图 4。由图可见, STG/TPU-GF 复合材料储能模量的建模数据大约高于实验数据 30%, 说明 GF 填料提供地有效增强可能比单独的组分性能预测的要小一些。然而 SiO_2 颗粒填充复合材料的建模和测试数据之间的黏弹性行为非常一致, 储能模量仅有 2.2% 的差异, 导致这一结果很可能是因为缺乏 GF 填料相动态模量的准确信息。基于这些结果, 它在一定程度上可以表明分析模型的预测黏弹性响应与测量数据较为匹配, 可用来进行填料形态对复合材料动态力学性能的预判断。

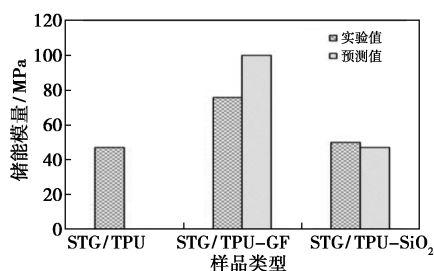


图4 复合材料储能模量预测值和实验值的对比情况图

3 结论

(1) 结合 SEM 图片观察出, STG 与 TPU 共混物微观结构属“海-岛”结构, 即分散相 STG 呈颗粒状分散在连续相 TPU 中, 工艺相容性较好

(2) 低玻璃化温度的 STG 拉低了 TPU 的玻璃化温度, 使其降低到常温附近, 满足常温下减振降噪的需要; STG 拓宽了有效阻尼的温度范围, 达到工程上超过 40℃ 的温度范围要求; 同时调节 TPU 的弹性模量和损耗因子, 其共混物的损耗因子在 10~55℃ 范围内均在 0.25 以上, 有效提高了共混物的性能。

(3) 在频率谱中观察到体积分数为 0.5% 的 GF 增强 STG/TPU 复合材料的储能模量比 STG/TPU-SiO₂ 高约 46%。特别地, 在 0.01~100Hz 范

围下 STG/TPU-GF 的损耗因子高达 2.47, 为纯 STG/TPU 的 6 倍多。

(4) 预测分析模型可有效用于预测和估计具有多种填料的复合材料的黏弹性能。

参考文献

- [1] 储益萍. 地铁引起的结构振动与噪声及其相关性分析[J]. 噪声与振动控制, 2011, 31(4): 85-88.
- [2] 张志超, 黄微波, 李华阳, 等. 粘弹性阻尼材料及其阻尼结构的研究进展[J]. 环保科技, 2017, 23(6): 56-60.
- [3] 丁彬彬. 热塑性聚氨酯纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [4] 王胜. 多功能剪切变硬胶复合材料的研制与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [5] Jiang J, Zhao Z, Deng C, et al. Carbon nanofibers (CNFs) surface modification to fabricate carbon nanofibers-nanopaper integrated polymer composite material [J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2016, 16(6): 5620.
- [6] Hong X, Wang D, Chung D D L. Strong viscous behavior discovered in nanotube mats, as observed in boron nitride nanotube mats [J]. Composites Part B, 2016, 91: 56-64.
- [7] 杨旭东, 李宗岷, 杨昆明, 等. 碳纳米管增强铝基复合泡沫的阻尼性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 418-424.
- [8] Singh S K, Singh S, Kumar A, et al. Thermo-mechanical behavior of TiO_2 , dispersed epoxy composites [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2017, 184: 241-248.
- [9] 李永清, 朱锡, 石勇. 高性能阻尼高聚物体系分子设计研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007(4): 17-21.
- [10] Finegan I C, Tibbetts G G, Gibson R F. Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites [J]. Composites Science & Technology, 2003, 63(11): 1629-1635.
- [11] He X Q, Rafiee M, Mareishi S, et al. Large amplitude vibration of fractionally damped viscoelastic CNTs/fiber/polymer multiscale composite beams [J]. Composite Structures, 2015, 131: 1111-1123.
- [12] Scott C, Ishida H, Maurer F H J. Melt state dynamic mechanical properties of polyethylene/EPDM/silicon dioxide composites [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 1991, 10(5): 463-476.
- [13] Rahman N A, Hassan A, Yahya R, et al. Impact properties of glass-fiber/polypropylene composites: the influence of fiber loading, specimen geometry and test temperature [J]. Fibers & Polymers, 2013, 14(11): 1877-1885.

收稿日期: 2018-09-17

修稿日期: 2018-11-07