

文章编号:1007-9629(2023)07-0792-08

共聚醚二醇对叠层聚氨酯支座耐低温性能的影响

袁涌*, 许笑星

(华中科技大学土木与水利工程学院,湖北武汉 430074)

摘要:通过引入 3-甲基-四氢呋喃/四氢呋喃共聚醚二醇(3MCPG)来提高可浇筑式叠层聚氨酯支座(CLPB)的耐低温性能,从微观层面研究 3MCPG 质量分数(0%、6%、9%、12%、15%、25%)对聚氨酯弹性体(PUE)的影响机理,对改性后的 PUE 及 CLPB 分别在 23、0、-10、-20 °C 下进行一系列力学试验.结果表明:3MCPG 的引入降低了 PUE 软硬段的微相分离程度和玻璃化转变温度;相对于 23 °C, PUE-0% 和 PUE-25% 的抗拉强度在 -20 °C 分别增加了 50.8%、20.1%, CLPB-15% 和 CLPB-25% 的竖向刚度较 CLPB-0% 分别下降了 2.5%、4.4%, CLPB-0% 和 CLPB-25% 的水平刚度在 -20 °C 分别增加了 106.0%、44.2%.

关键词:共聚醚二醇;叠层聚氨酯支座;耐低温性能;微相分离程度;竖向刚度;等效水平刚度

中图分类号:TU533

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.07.012

Influence of Copolyether Diol on Low Temperature Resistance of Laminated Polyurethane Bearings

YUAN Yong*, XU Xiaoxing

(School of Civil and Hydraulic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The low temperature resistance of castable laminated polyurethane bearings (CLPB) was improved by introducing 3-methyl-tetrahydrofuran/tetrahydrofuran copolyether glycol (3MCPG). The mechanism of the effect of different 3MCPG mass fractions (0%, 6%, 9%, 12%, 15%, and 25%) on the polyurethane elastomer (PUE) was investigated at the microscopic level, and a series of mechanical experiments were conducted at 23, 0, -10, -20 °C for the modified PUE and CLPB, respectively. The results show that, by the introduction of 3MCPG, the degree of microphase separation and glass transition temperature of the soft and hard segments of PUE are reduced. Compared to the tensile strength at 23 °C, the tensile strength of PUE-0% and PUE-25% at -20 °C is increased by 50.8% and 20.1%, and the vertical stiffness of CLPB-15% and CLPB-25% compared to that of CLPB-0% is decreased by 2.5% and 4.4%, and the horizontal stiffness of CLPB-0% and CLPB-25% is increased by 106.0% and 44.2% at -20 °C, respectively.

Key words: copolyether diol; laminated polyurethane bearing; low temperature resistance; degree of microphase separation; vertical stiffness; equivalent horizontal stiffness

随着现代工程技术的发展,大跨度桥梁逐渐增多^[1].传统铅芯橡胶支座和高阻尼橡胶支座设计压应力低,且超大支座生产成本高,橡胶支座硫化工艺复杂,支座越大,硫化时间越长,质量越难以控制,因此

很难满足对高承载能力的要求.Wang等^[2-3]使用可浇筑式聚氨酯弹性体(PUE)代替传统橡胶,研发了一种用于大跨度桥梁的高承载可浇筑式叠层聚氨酯支座(CLPB).

收稿日期:2022-08-09; 修订日期:2022-10-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51838006)

第一作者(通讯作者):袁涌(1976—),男,湖北武汉人,华中科技大学教授,博士生导师,博士. E-mail:yuanyonghuagong@gmail.com

PUE通常由低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链剂反应制备而成^[4-5].CLPB中的PUE选用聚四氢呋喃(PTMG)作为软段,易脱模成型的甲苯二异氰酸酯(TDI)作为硬段,性能稳定的4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)(MOCA)作为扩链剂.中国大部分高烈度地区如拉萨、乌鲁木齐、哈尔滨等在寒冷季节的平均气温低于0℃^[6].PUE遇低温容易硬化,严重影响了CLPB的承载和耗能作用,因此需要对PUE进行化学改性,从而提升CLPB的耐低温性能.近些年,学者们通过向PUE中添加3,5-二甲基苯,3-甲基-四氢呋喃/四氢呋喃共聚酯二醇(3MCPG)等含侧链官能团的聚合物,显著提升了PUE的低温柔性^[7-8].然而这些研究只关注PUE的低温柔性,而忽略了桥梁隔震支座的力学性能.3MCPG与PTMG具有相似的结构,使得3MCPG成为CLPB低温改性的良好添加剂.目前3MCPG对PUE影响的机制及其对CLPB性能改

进的研究还未见报道.

本文使用3MCPG作为添加剂,研究不同3MCPG掺量下PUE及CLPB的耐低温性能.通过原子力显微镜(AFM)和差示扫描量热仪(DSC),分析PUE及CLPB耐低温性能改善的微观机理,并在23.0、-10、-20℃对PUE及CLPB试件分别进行拉伸、耐屈折、压缩、剪切等力学试验,研究其耐低温性能,以期为寒冷地区桥梁隔震支座的研究和发展建立理论和试验基础.

1 试验

1.1 原材料

PTMG购自合肥天健化工有限公司,3MCPG由美国莱卡公司提供,使用前将PTMG和3MCPG在高真空(13.3 Pa)下干燥8 h.TDI和MOCA购自无锡鼎泰化工有限公司,无需进一步纯化即可使用.各原材料的基本物理参数如表1所示.

表1 各原材料的基本物理参数
Table 1 Basic properties of materials

Material	Molar mass/(g·mol ⁻¹)	Melting point/℃	Density at 40℃/(g·cm ⁻³)	Flash point/℃
PTMG	2 000.0	35.0	0.97	280
3MCPG	2 000.0	12.0	0.97	310
TDI	174.2	21.8	1.21	111
MOCA	267.0	107.0	1.35	208

1.2 试件制备

PUE采用预聚体法合成.首先,将PTMG和3MCPG混合装入配备搅拌器和温度计的玻璃反应器中,3MCPG掺量 w (以PUE质量计)分别为0%、6%、9%、12%、15%、25%^[9].将温度保持在105℃,经过1 h使聚酯二醇混合物在真空下脱水,然后降至75℃,将TDI加入到混合物中并在75℃下搅拌2 h以得到预聚体.紧接着,将MOCA添加到预聚体中并搅拌直至反应完成.最后,将反应混合物浇铸到钢模中,在120℃下硫化1 h后,接着在100℃下硫化12 h,得到PUE试件.PUE的合成反应如图1所示.PUE样品表示为PUE- w .

为了制备CLPB,PUE在大型反应釜中合成.CLPB的制备过程如图2所示.在将钢板组装成CLPB模具之前,钢板表面经过喷砂和刷胶处理,以增加PUE和钢板之间的黏接力.最后,将PUE浇注到模具中.本试验中用于制备CLPB的钢板直径和厚度分别为300、4 mm.每个CLPB需要5.84 kg的PUE浇注到模具中,模具包含6块钢板.CLPB试件表示为CLPB- w .

1.3 测试方法

采用SPM-9700型原子力显微镜在室温下以1 Hz的频率观察PUE的微相形态,PUE试件尺寸为24 mm×8 mm×2 mm.采用DSC-2C型差示扫描量热仪研究PUE的结晶行为,每个PUE样品重5~10 mg,以10℃/min的速率从-90℃加热到60℃.PUE样品的邵氏硬度根据ASTM D2240《Standard test method for rubber property》在室温下测量.

使用配备有低温箱的CMT-4204型万能试验机对PUE试件分别在23.0、-10、-20℃下进行拉伸性能测试,拉伸速率为500 mm/min.PUE试件为哑铃型胶片,如图3所示,拉伸试件在测试前放在相应温度下存放8 h.采用L164D型低温DeMattia屈折试验机对PUE试件进行耐曲折性能测试,测试按照GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶屈折龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行,每次试验记录试件样条断裂时的屈折次数.采用SYWY-35000D型电液伺服动态压剪试验机和R-PT-1000U型低温箱研究CLPB的耐低温性能,包括竖向压缩和水平剪切试验.根据GB/T 20688.1—2007《橡胶支座 第1部分:隔震橡胶支座试验方法》,

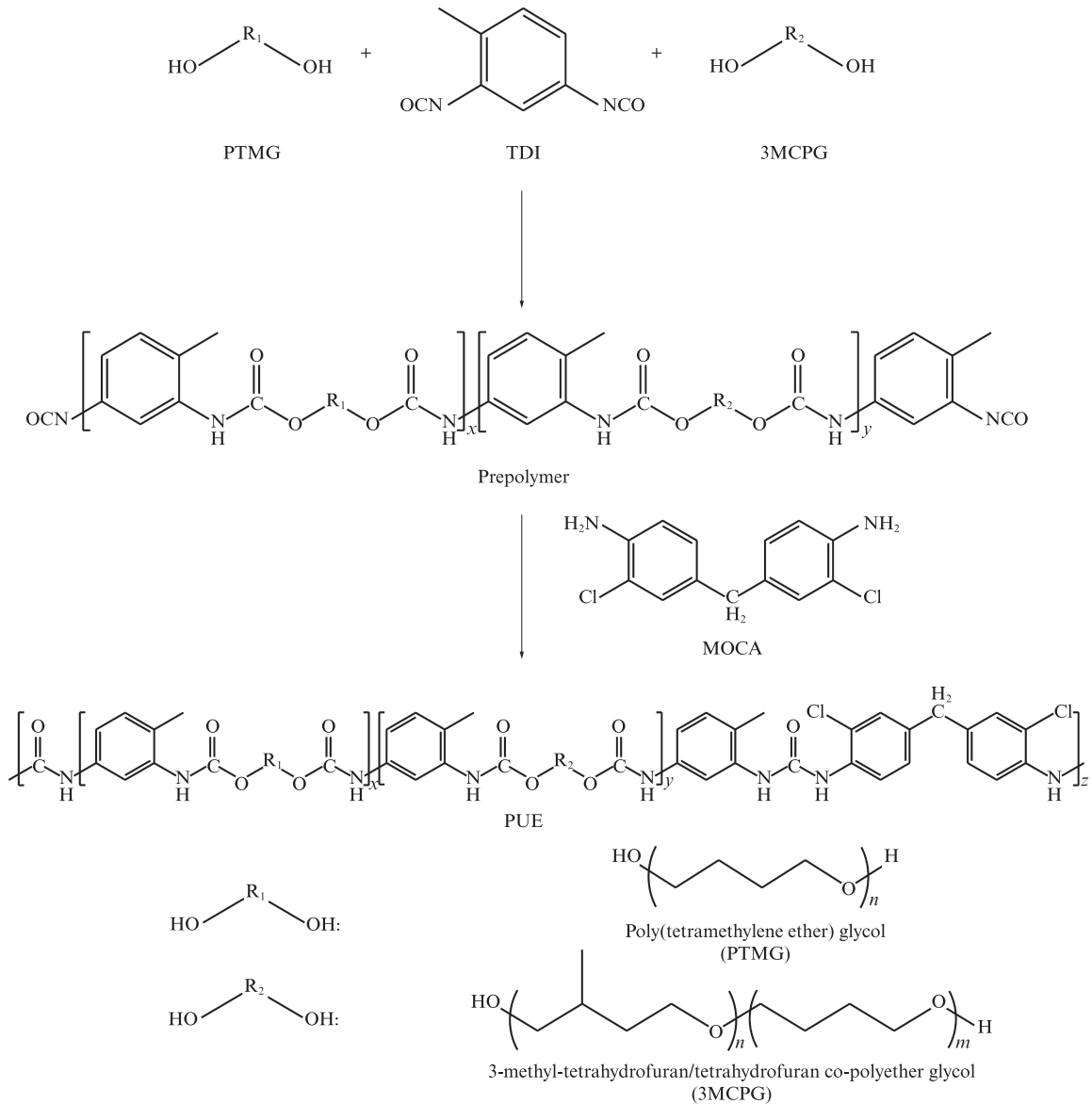


图1 PUE的合成反应
Fig. 1 Synthesis of PUE

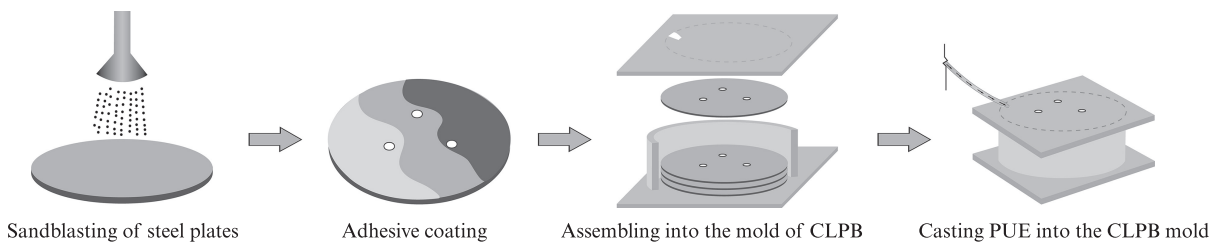


图2 CLPB的制造过程
Fig. 2 Preparation of CLPB

将CLPB放入恒温箱中24 h,然后立即取出进行测试. CLPB的三维模型如图4所示,尺寸参数见表2. 以设计压应力(25 MPa)的0.7倍和1.3倍分别进行3个加载循环,对CLPB进行垂直刚度测试,在0.05 Hz加载频率和100%剪切应变下进行低温下CLPB的水平剪切性能试验.

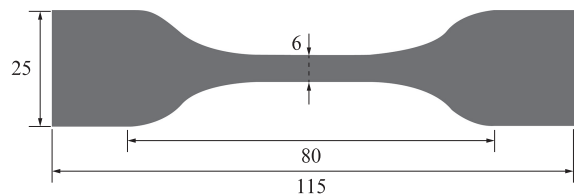


图3 PUE哑铃型胶片
Fig. 3 PUE dumbbell film (size: mm)

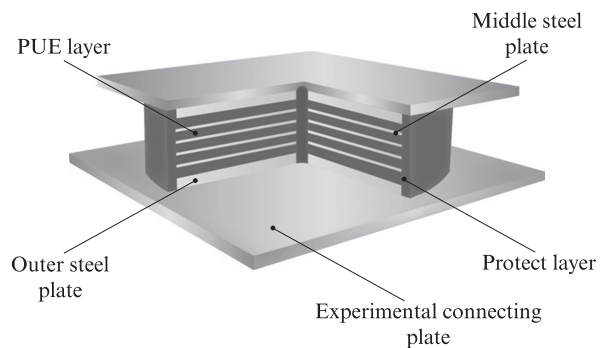


图4 CLPB的三维模型

Fig. 4 Three-dimensional model of CLPB

表2 CLPB的尺寸参数
Table 2 Size parameters of CLPB

D/mm	d_0/mm	T/mm	t_c/mm	n	S_1
320	300	120	8	7	9.4

Note: D —outer diameter of CLPB; d_0 —diameter of inner steel plate; T —total height of CLPB; t_c —thickness of single inner PUE layer; n —number of PUE layers; S_1 —first shape factor.

2 结果与讨论

2.1 AFM分析

不同3MCPG 掺量下 PUE 的 AFM 图如图 5 所示,每个图的右侧色标表示相位差 θ 。由图 5(a) 可见:PUE 为两相结构,硬段分子间易形成氢键,内聚能较高,形成了亮区,在材料中呈分散相;暗区则为软段,极性较弱,难以像硬段一样集聚,在材料中呈连续相;软硬段界面清晰,相分离程度高,共同影响 PUE 材料的性能^[10-11]。由图 5(b)~(f) 可见:随着 3MCPG 掺量的提高,3MCPG 的侧甲基阻碍了有序氢键的形成,使得硬段相难以集聚;同时侧甲基的引入破坏了分子链的规整度,降低了分子转动所需的势垒,从而使软硬段之间有了更好的相容性,导致微相分离程度的降低。表明 PUE 中由硬段相决定的物理性质被削弱了,主要表现为硬度降低,低温结晶受到了抑制。

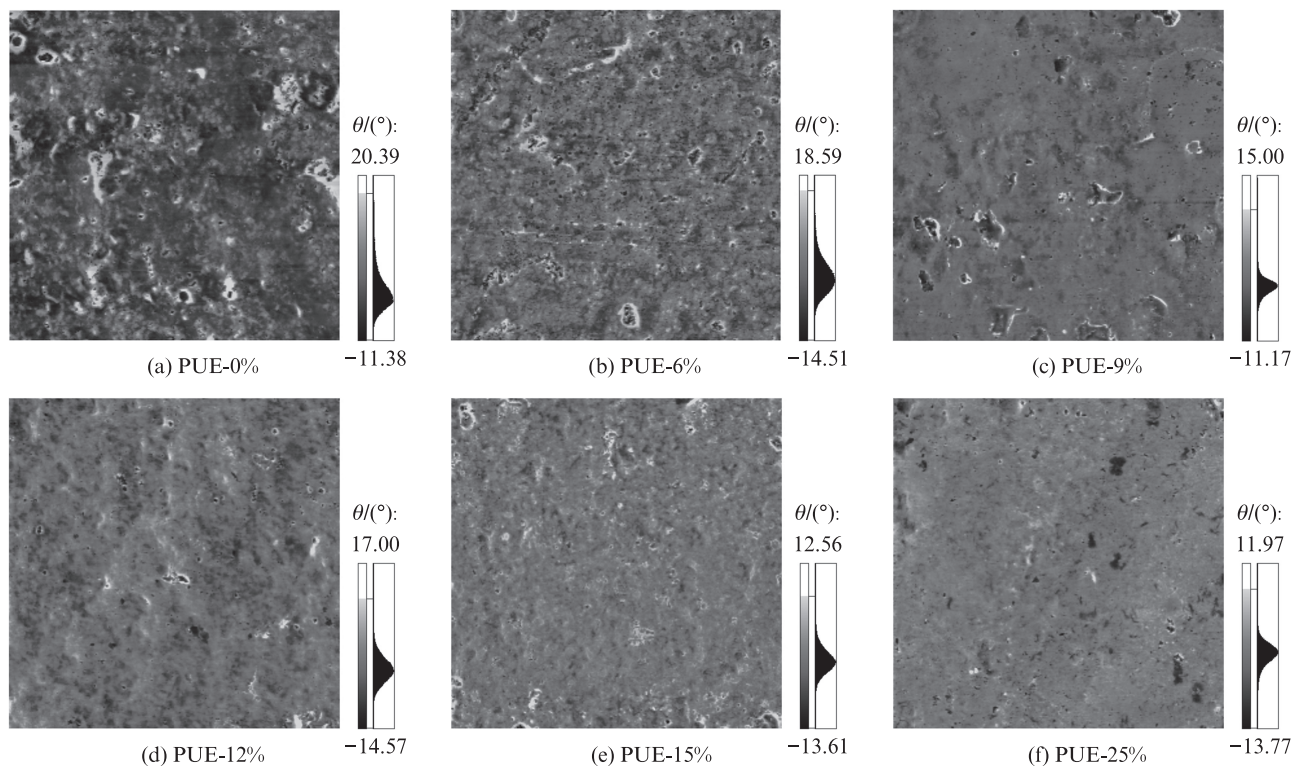


图5 不同3MCPG 掺量下PUE的AFM图

Fig. 5 AFM images of PUE with different 3MCPG contents

2.2 DSC分析

不同3MCPG 掺量下 PUE 的 DSC 曲线如图 6 所示。在 DSC 曲线中,通过分析斜率的变化可以找到拐点,其对应的温度定义为玻璃化转变温度(T_g)^[12],即 PUE 由玻璃态转变为高弹态的临界温度。 T_g 可以很直观地表征材料的耐低温性能。不同 3MCPG 掺量下 PUE 的玻璃化转变温度如表 3 所示。由图

6 和表 3 可知,随着 3MCPG 掺量的提高,玻璃化转变温度逐渐降低,说明 3MCPG 侧甲基的引入可以有效地阻碍 PUE 低温结晶,从而使材料获得了良好的低温改性效果。

2.3 PUE 低温拉伸与耐屈折性能

PUE 低温拉伸与耐屈折性能的测试结果列于表 4。由表 4 可知:随着温度从 23 °C 下降到 -20 °C,试件

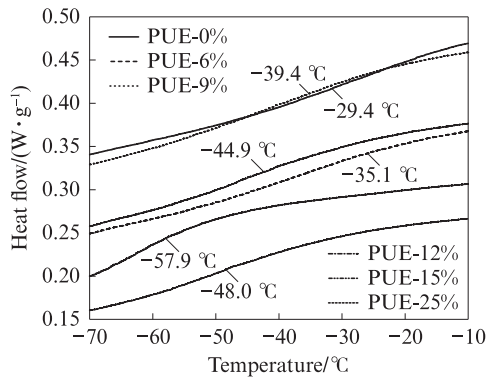


图6 不同3MCPG掺量下PUE的DSC曲线
Fig. 6 DSC curves of PUE with different 3MCPG contents

PUE-0%的断裂伸长率由489%降低到467%,变化率为-4.5%,试件PUE-25%的断裂伸长率由625%降低到612%,变化率为-2.1%,说明3MCPG可以

表4 PUE低温拉伸与耐屈折性能的测试结果

Table 4 Test results of low temperature tensile and bending resistance of PUE

Specimen	Elongation at break/%				Tensile strength at break/MPa				Number of bending $\times 10^{-4}$ /times			
	23 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C	23 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C	23 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C
PUE-0%	489	477	469	467	36.2	41.4	45.5	54.6	1.71	1.24	1.00	0.78
PUE-6%	516	502	505	490	34.0	33.9	39.5	46.5	1.80	1.34	1.09	0.88
PUE-9%	526	509	504	497	33.2	35.1	38.5	44.4	1.98	1.44	1.22	1.07
PUE-12%	524	511	508	512	32.1	34.3	38.0	42.2	2.22	1.66	1.43	1.21
PUE-15%	533	525	526	518	30.9	33.0	35.3	39.8	2.48	1.88	1.53	1.43
PUE-25%	625	618	619	612	25.4	26.3	28.2	30.5	2.68	2.16	1.70	1.59

PUE的邵氏硬度测试结果列于表5.由表5可知,随着3MCPG掺量的增加,PUE的邵氏硬度降低,说明3MCPG能够软化PUE.用于制备CLPB时,需要PUE具备高承载力,按照以往经验,PUE的邵氏硬度不宜低于88.0.

表5 PUE的邵氏硬度测试结果

Table 5 Test results of Shore hardness of PUE

PUE-0%	PUE-6%	PUE-9%	PUE-12%	PUE-15%	PUE-25%
91.0	90.1	89.5	89.2	88.9	88.0

2.4 CLPB竖向压缩性能

2.4.1 CLPB在常温下的竖向刚度

3MCPG的引入提高了PUE的耐低温性能,同时也降低了其邵氏硬度.因此,研究用3MCPG改性PUE制备的CLPB竖向刚度(K_v)对于实际应用很有必要. K_v 的计算表达式见式(1),相应的 K_v 值如表6所示.

$$K_v = \frac{P_2 - P_1}{Y_2 - Y_1} \quad (1)$$

式中: P_1 、 P_2 分别为设计压力 P (对应压应力为25 MPa)的0.7倍和1.3倍; Y_1 、 Y_2 分别是第3个压缩循

表3 不同3MCPG掺量下PUE的玻璃化转变温度

Table 3 T_g for PUE with different 3MCPG contents

PUE-0%	PUE-6%	PUE-9%	PUE-12%	PUE-15%	PUE-25%
-29.4	-35.1	-39.4	-44.9	-48.0	-57.9

降低低温对PUE断裂伸长率的影响;当温度从23 °C下降到-20 °C时,试件PUE-0%的抗拉强度从36.2 MPa增加到54.6 MPa,增长率为50.8%,试件PUE-25%的抗拉强度从25.4 MPa增加到30.5 MPa,增长率为20.1%,说明3MCPG的引入可以显著降低PUE的低温硬化趋势;随着温度从23 °C下降到-20 °C,试件PUE-0%的屈折次数由17 100降低到7 800,变化率为-54.4%,试件PUE-25%的屈折次数由26 800降低到15 900,变化率为-40.7%,说明3MCPG有效地提高了PUE的低温耐屈折性能.

表6 CLPB的竖向刚度

Table 6 K_v of CLPB

Specimen	P_1 /kN	P_2 /kN	Y_1 /mm	Y_2 /mm	K_v /(kN \cdot mm $^{-1}$)
CLPB-0%	1 236.4	2 296.1	2.004	2.785	1 357.85
CLPB-15%	1 236.4	2 296.1	2.035	2.836	1 322.97
CLPB-25%	1 236.4	2 296.1	2.202	3.019	1 297.06

环的最小和最大位移.

由表6可见:当3MCPG掺量为15%和25%时, K_v 值分别下降了2.5%和4.4%;但是CLPB的设计压应力仍能达到20 MPa以上,远超传统高阻尼橡胶支座的12 MPa,因此改性后的CLPB能够保持高承载力;CLPB的 K_v 值随竖向压应力的变化趋势如图7所示.由图7可见,不同3MCPG掺量下CLPB的 K_v 值均随着竖向压应力的增加而上升,因而可以避免CLPB在桥梁上部结构载荷过大时对CLPB产生压缩破坏.

2.4.2 CLPB在设计压力下的低温竖向刚度

CLPB的 K_v 值随低温(0、-10、-20 °C)的变化

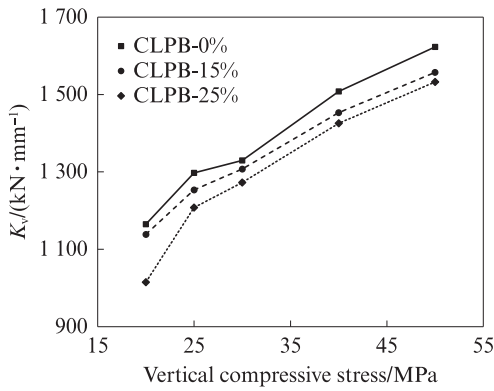


图7 CLPB的 K_v 值随竖向压应力的变化趋势
Fig. 7 Variation trend of K_v value of CLPB with vertical compressive stress

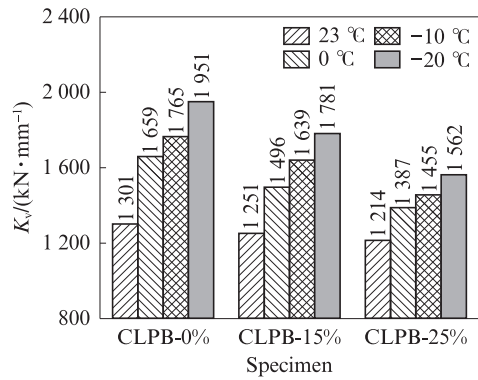


图8 CLPB的 K_v 值随低温的变化
Fig. 8 Variation of K_v value of CLPB at low temperatures

如图8所示.由图8可见:CLPB在低温下的 K_v 值明显增大,且温度越低, K_v 值越大;随着3MCPG 掺量的增加,CLPB的低温硬化明显得到缓解,减轻了PUE 低温硬化所致CLPB耗能能力降低的影响,保证了

CLPB在低温下仍具有良好的变形能力.

2.5 CLPB低温水平剪切性能

CLPB的第1圈和第3圈水平剪切滞回曲线如图9所示.CLPB的水平刚度(K_h)和等效阻尼比(h_{eq})的计算见式(2)、(3), K_h 和 h_{eq} 结果列于表7.

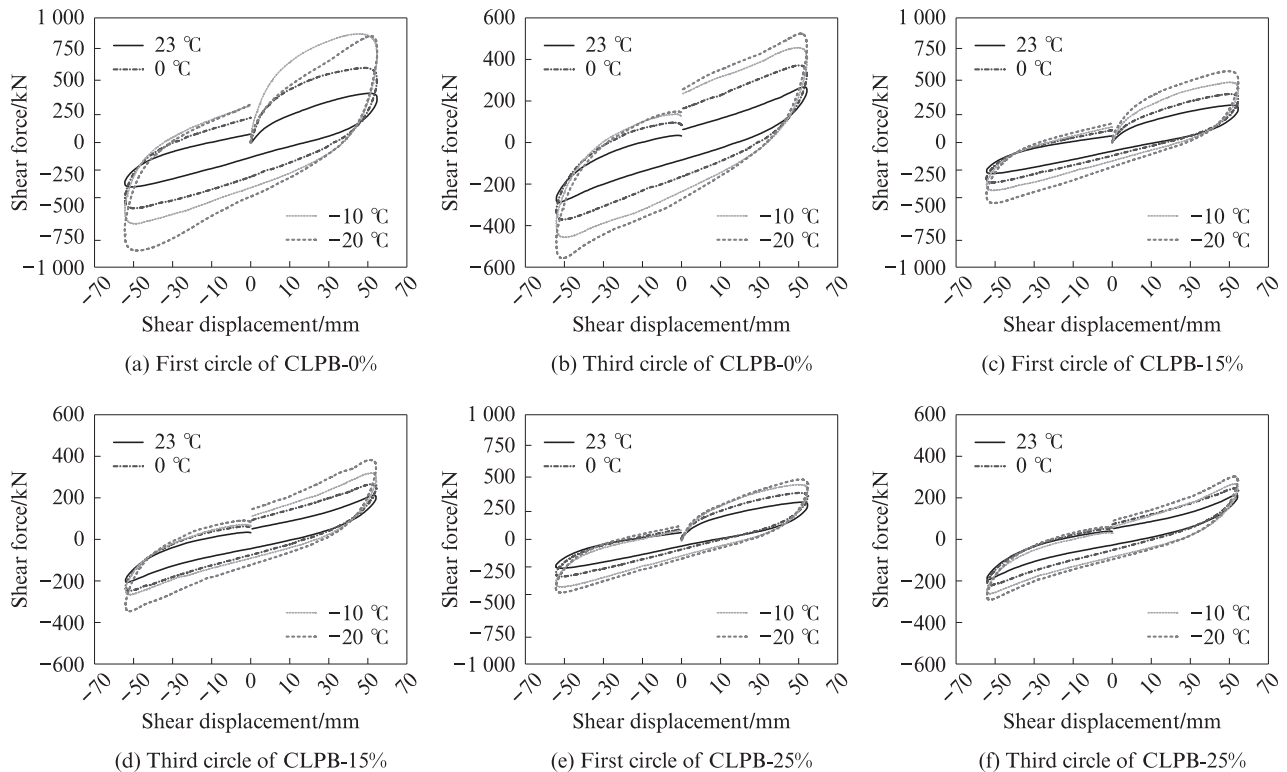


图9 CLPB的第1圈和第3圈水平剪切滞回曲线

Fig. 9 First and third horizontal shear hysteresis curves of CLPB

$$K_h = \frac{Q_1 - Q_2}{X_1 - X_2} \quad (2)$$

$$h_{eq} = \frac{2\Delta W}{\pi K_h (X_1 - X_2)^2} \quad (3)$$

式中: Q_1 、 Q_2 分别为正向和反向的最大剪切力; X_1 、 X_2 分别为正向和反向的最大位移; ΔW 是水平剪切滞回曲线包围的面积.

由表7可知, K_h 随着温度的降低而增大,表明CLPB存在显著的低温硬化.由图9可知,第1圈水平剪切滞回曲线更容易受到低温影响,这是由叠层弹性体支座的Mullins效应导致的^[13].相对于23 °C时第3圈水平剪切滞回曲线的 K_h ,CLPB在0、-10、-20 °C下 K_h 的变化率如图10所示.由图10可知,相对于23 °C,试件CLPB-0%、CLPB-15%和CLPB-25%在

表7 CLPB的低温水平刚度和等效阻尼比
Table 7 K_h and h_{eq} of CLPB at low temperatures

Temperature/°C	First circle						Third circle					
	CLPB-0%		CLPB-15%		CLPB-25%		CLPB-0%		CLPB-15%		CLPB-25%	
	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}	K_h / (kN· mm ⁻¹)	h_{eq}
23	6.43	18.18	4.70	17.33	4.54	16.11	4.49	15.31	3.62	14.21	3.51	12.32
0	9.98	26.67	6.29	19.69	5.89	17.93	6.65	22.04	4.47	18.62	4.13	14.82
-10	13.22	28.64	7.68	21.88	6.93	19.59	7.94	26.75	5.47	20.28	4.73	17.29
-20	14.97	25.39	9.21	23.13	7.76	20.54	9.25	25.20	6.39	22.27	5.06	19.56

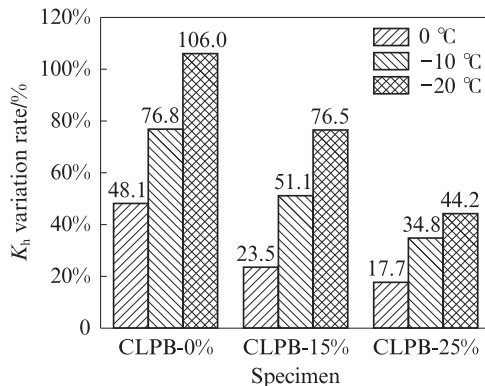


图10 低温下CLPB水平刚度的变化率

Fig. 10 K_h variation rate of CLPB at low temperatures

-20 °C下的 K_h 分别提高了106.0%、76.5%、44.2%，说明随着3MCPG掺量的增加，低温对CLPB的 K_h 值影响明显降低。而由表7可知，相对于23 °C，试件CLPB-0%、CLPB-15%、CLPB-25%在-20 °C下的 h_{eq} 分别增加了64.6%、56.7%、58.8%，表明引入3MCPG可以明显抑制CLPB的低温硬化，同时保持了足够的耗能能力。

3 结论

(1) 3MCPG的侧甲基阻碍了PUE硬段分子间有序氢键的形成，使得硬段相难以集聚，导致了软硬段微相分离程度的降低，侧甲基的引入破坏了分子链的规整度，降低了分子转动所需的势垒，从而使软硬段之间有了更好的相容性，同时也降低了PUE的玻璃化转变温度。

(2) 3MCPG可以降低低温对PUE断裂伸长率的影响，提高PUE的低温耐屈折性能。

(3) 随着3MCPG掺量的增加，改性后的CLPB低温硬化明显得到缓解，减轻了PUE低温硬化所致CLPB耗能能力降低的影响，保证了CLPB在低温下仍具有良好的变形能力。

(4) 随着3MCPG掺量的增加，CLPB在低温下的水平刚度较常温下增加的幅度显著减小，这表明引入

3MCPG可以明显抑制CLPB的低温硬化，保证了低温环境下CLPB能够正常发挥耗能作用。因此，这项研究对于寒冷地区隔震支座的应用和研发具有重要意义。

参考文献:

- [1] 黄海彬, 廖海峰, 朱磊. 大跨度连续桥梁承载力评估及病害分析[J]. 北方交通, 2022(1): 9-12.
HUANG Haibin, LIAO Haifeng, ZHU Lei. Bearing capacity evaluation and disease analysis of long-span continuous bridge[J]. Northern Communications, 2022(1): 9-12. (in Chinese)
- [2] WANG S Q, YONG Y, TAN P, et al. Experimental study on mechanical properties of casting high-capacity polyurethane elastomeric bearings[J]. Construction and Building Materials, 2020, 265: 120725.
- [3] YONG Y, WANG S Q, TAN P, et al. Mechanical performance and shear constitutive model study of a new high-capacity polyurethane elastomeric bearing[J]. Construction and Building Materials, 2020, 232: 679-689.
- [4] 刘琳, 王晓俊. 含阻燃特性原子多元醇对硬质聚氨酯性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5): 1011-1017.
LIU Lin, WANG Xiaojun. Influence of flame-retardant atom-containing polyols on properties of rigid polyurethane[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5): 1011-1017. (in Chinese)
- [5] 郝贡洪, 马思哈, 李洁, 等. 功能化氧化石墨烯/聚氨酯涂层抗风沙冲刷性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3): 590-596.
HAO Yunhong, MA Sihan, LI Jie, et al. Wind-sand erosion resistance of functional graphene oxide/polyurethane coatings[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 590-596. (in Chinese)
- [6] 李爱群, 张瑞君, 徐刚. 橡胶隔震支座温度相关性的研究进展[J]. 建筑结构学报, 2021, 42(7): 1-11.
LI Aiqun, ZHANG Ruijun, XU Gang. Research progress on temperature dependence of rubber isolation bearings[J]. Journal of Building Structures, 2021, 42(7): 1-11. (in Chinese)
- [7] CHUNG Y C, CHOI J W, DONG S P, et al. The exceptional low temperature flexibility of polyurethane copolymer grafted with dimethylphenyl group[J]. Fibers and Polymers, 2012, 13(3): 411-414.
- [8] 赵云行, 贺春江, 杜卫超, 等. 聚醚二醇对耐低温聚氨酯弹性体

- 性能的影响研究[J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(1):12-15.
- ZHAO Yunxing, HE Chunjiang, DU Weichao, et al. Study on effect of the polyether diols on low temperature properties of polyurethane elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(1): 12-15. (in Chinese)
- [9] KOJIO K, NAKAMURA S, FURUKAWA M. Effect of side methyl groups of polymer glycol on elongation-induced crystallization behavior of polyurethane elastomers[J]. Polymer, 2004, 45(24):8147-8152.
- [10] SCHON P, BAGDI K, MOLNAR K, et al. Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM[J]. European Polymer Journal, 2011, 47 (4):692-698.
- [11] KROL P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(6): 915-1015.
- [12] FAZAKAS E, VARGA B, VARGA L K. Study of amorphous-crystalline phase transformations by DSC and dilatometer in the case of Al-based amorphous alloys[J]. Isrn Metallurgy, 2012:602108.
- [13] MULLINS L. Effect of stretching on the properties of rubber[J]. Journal of Rubber Research, 1947, 16:275-289.