

新型水声透声橡胶材料的制备及性能研究

范进良¹, 赵秀英^{2*}, 谢 晗², 王 哲², 胡仕凯²

(1. 杭州应用声学研究所, 浙江 杭州 311400; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:以氯丁橡胶(CR)为透声材料的基体橡胶, 研究顺丁橡胶(BR)/CR 并用比对透声材料性能的影响。结果表明:与牌号为 A-90 的 CR 相比, 牌号为 CR322 的 CR 未出现结晶, 在 0~40 ℃ 范围内的储能模量稳定, 更适于作为水声透声材料的基体。与 BR 并用后, CR/BR 并用胶对应 CR 组分的玻璃化温度降低, 在 0~40 ℃ 范围内储能模量稳定, 表现出较好的耐寒性能和低温度敏感性, 但物理性能小幅降低; CR 硫化胶和 CR/BR 并用胶透声材料均表现出优异的透声性能和水密性能。

关键词:CR; BR; 并用胶; 透声; 温度敏感性

中图分类号:TQ333.5; TQ333.2; TQ330.1+2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)03-0133-05

水声透声橡胶是船舶水声装备、海底石油勘探、海洋捕捞、深井测地声等探测装置的包覆材料, 为水下探测装置的有效工作提供保障。由于换能器等探测装置需要长期在水下工作, 因此透声橡胶材料需要具有优异的力学性能和持久的低透水性^[1-2]。同时, 我国海域面积广阔, 温度差异大, 又要求透声材料具有低温度敏感性。因此, 高性能透声橡胶的研制无论在海军建设还是在海洋开发上都具有十分重要的意义。

橡胶材料因声阻抗与水较为匹配, 适用于透声材料^[3]。我国对透声橡胶的研究始于 1965 年, 相继研制出多种橡胶基透声材料, 如以天然橡胶、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶、氯化丁基橡胶^[4]、浇注型聚氨酯橡胶^[5]和醇硫化聚醚型聚氨酯^[6]为基材的透声橡胶材料。CR 具有水密性好、透声性能高、满足低温硫化、与金属粘接能力强、加工性能优异等优点^[7], 是非常重要的透声橡胶。但是 CR 易结晶, 不利于贮存和加工, 更重要的是影响材料在低温环境下的透声性能。前人已有抑制 CR 结晶、通过对不同种类 CR 的耐寒性能进行配方设计^[8]及与顺丁橡胶(BR)并用等研究。

本工作对比两种牌号 CR 的结晶性能和动态

力学性能, 并将优选 CR 与 BR 并用, 研究并用比对 BR/CR 并用胶结晶性能、动态力学性能、物理性能、透声性能和水密性能的影响, 以期制得具有低温度敏感性的高性能水声透声材料。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号 Denka Chloroprene A-90(简称 A-90), 日本电气化学株式会社产品; 牌号 322, 重庆长寿化工有限公司产品。BR, 牌号 9000, 中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

(1) CR 硫化胶。CR 100, 炭黑 N330 30, 氧化锌 5, 防老剂 D 2, 芳烃油 10, 氧化铅 5, 促进剂 NA-22 2, 促进剂 M 2。

(2) BR 硫化胶。BR 100, 炭黑 N330 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 D 2, 增塑剂 DOP 12, 硫黄 1, 促进剂 TMTD 1.5, 促进剂 CZ 2。

1.3 试验设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机, 广东湛江橡塑机械制造厂产品; LH-2 型盘式硫化仪, 北京化工大学北京环峰化工机械实验厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; DSC 204F1 型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品; VA3000 型动态力学分析(DMA)

作者简介:范进良(1974—), 男, 湖北武穴人, 杭州应用声学研究所高级工程师, 学士, 主要从事声学换能器技术研究和开发工作。

* 通信联系人

仪,法国 01dB-Metravib 公司产品;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;PERME W3/060 型水蒸气透过率测试系统,济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

将 CR 和 BR 分别置于开炼机上,室温塑炼 3 次后打三角包 3 次,包辊后依次加入各种配合剂,割刀混炼,薄通,打三角包,混炼均匀后分别得到 CR 和 BR 混炼胶。按生胶质量比为 70/30,60/40,50/50,40/60 和 30/70 将 CR 混炼胶与 BR 混炼胶进行混炼,得 CR/BR 并用混炼胶。

并用混炼胶静置 16 h 后采用盘式硫化仪测试 120 °C 下的硫化曲线,然后在电热平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 120 °C/15 MPa $\times$ t₉₀。

1.5 测试分析

1.5.1 DSC 分析

采用 DSC 仪测试胶料的热行为,试验条件为:温度范围 -150~+100 °C,升温速率 10 °C $\cdot$ min⁻¹。

1.5.2 DMA 分析

采用 DMA 仪测试胶料的动态力学性能曲线,试样规格为 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 2 mm,试验条件为:拉伸模式,温度范围 -100~+100 °C,升温速率 3 °C $\cdot$ min⁻¹,频率 10 Hz,应变 0.1%。

1.5.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能和撕裂性能采用电子拉力试验机分别按 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》进行测试,撕裂强度采用直角形试样。

1.5.4 透声性能

采用声管法测试试样的透声性能,试样规格为 Φ 57 mm $\times$ 10 mm,测量系统声管内径 57 mm,工作频率范围 6~30 kHz,最高静水压 5 MPa。

1.5.5 水密性能

采用水蒸气透过率测试系统测试胶料的水密性能,试样为厚度 1 mm 的圆片,测试时间为

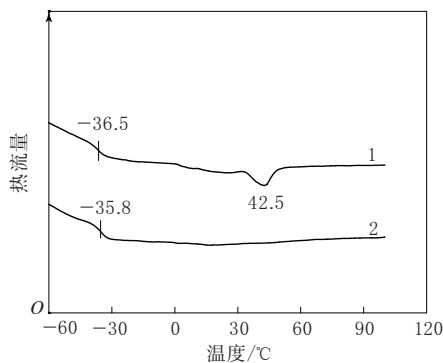
48 h。

2 结果与讨论

2.1 CR 的性能

2.1.1 DSC 分析

两种牌号 CR 硫化胶的 DSC 曲线如图 1 所示。



CR 牌号:1—A-90;2—CR322。

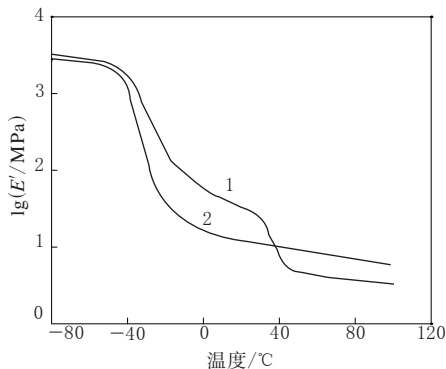
图 1 两种牌号 CR 硫化胶的 DSC 曲线

从图 1 可以看出,CR A-90 和 CR322 硫化胶的玻璃化温度分别为 -36.5 和 -35.8 °C,CR A-90 的玻璃化温度略低,但是 CR A-90 硫化胶在 42.5 °C 处存在明显的结晶熔融峰,说明 CR A-90 硫化胶具有较高的结晶度。而 CR322 硫化胶 DSC 曲线中没有结晶熔融峰出现,说明其具有较好的抑制结晶能力。

2.1.2 动态力学性能

两种牌号 CR 硫化胶的 DMA 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出:随着温度的升高,CR322 硫化胶的储能模量(E')仅呈现一个转变,即玻璃



注同图 1。

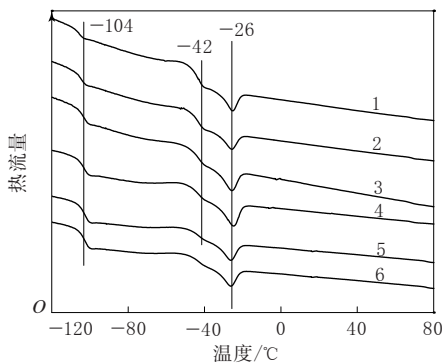
图 2 两种牌号 CR 硫化胶的 DMA 曲线

化转变;而 CR A-90 硫化胶的 E' 呈现两个转变, 分别对应其玻璃化转变和晶区熔融。同时, 两种 CR 硫化胶处于玻璃态时, 由于大分子链处于冻结状态, 其 E' 都很高且值接近。随着温度的升高, 硫化胶出现玻璃化转变, E' 陡降, CR A-90 硫化胶的玻璃化温度略低于 CR322 硫化胶。该结果与 DSC 分析相一致。当温度进一步升高时, 由于 CR A-90 硫化胶出现晶区熔融, 其熔融前后的 E' 变化较大。在 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 硫化胶的 E' 约从 40 MPa 下降至 4 MPa 。根据声学理论, 材料的 E' 大幅度变化将直接影响其声学性能, 即 CR A-90 硫化胶在 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下声学状态不稳定, 即材料的声学性能对温度敏感。相对而言, CR322 硫化胶由于结晶不明显, 在 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内 E' 的变化很小, 即声学状态较稳定。根据以上分析, 与高结晶的 CR A-90 相比, CR322 硫化胶具有更好的耐寒性能和声学稳定性, 更适于用作水声透声材料。

2.2 CR/BR 并用胶性能

2.2.1 DSC 分析

为了进一步抑制 CR 结晶和提高耐寒性能, 选用 CR322/BR(简称 CR/BR)并用胶作为透声材料的基体。不同并用比的 CR/BR 并用胶和 BR 硫化胶的 DSC 曲线如图 3 所示。



CR/BR 并用比: 1—70/30; 2—60/40; 3—50/50; 4—40/60; 5—30/70。6—BR 硫化胶。

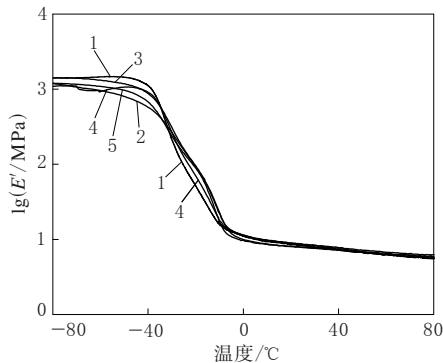
图 3 不同并用比的 CR/BR 并用胶和 BR 硫化胶的 DSC 曲线

从图 3 可以看出, BR 的玻璃化温度约为 $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$, CR 的玻璃化温度为 $-35.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 1), 5 种并用胶的 DSC 曲线均呈现两个玻璃化温度, 分别为 -104 和 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应着 BR 和 CR。由于

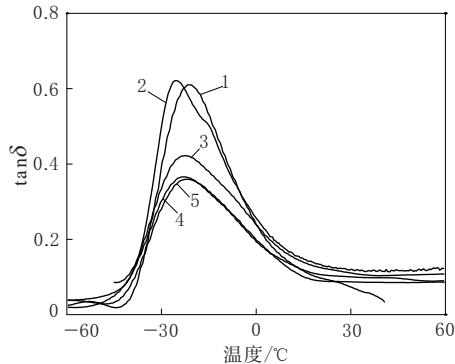
BR 的耐低温性能较好, 并用胶的耐寒性能有较明显的改善, 与 CR 组分相对应的玻璃化温度降低了约 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。同时, 并用胶在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现了结晶熔融峰, 这归结于 BR 的低温结晶特性。由于结晶温度较低, 因此对于水声透声材料 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的常规使用不会造成影响。

2.2.2 动态力学性能

不同并用比 CR/BR 并用胶的 DMA 曲线如图 4 所示。



(a) $\lg E'$ -温度曲线



(b) 损耗因子 ($\tan\delta$)-温度曲线

CR/BR 并用比: 1—70/30; 2—60/40; 3—50/50; 4—40/60; 5—30/70。

图 4 不同并用比的 CR/BR 并用胶的 DMA 曲线

从图 4(a) 可以看出: 不同并用比 CR/BR 并用胶的 $\lg E'$ -温度曲线均只呈现一个玻璃化转变, 没有结晶熔融的出现; 当处于玻璃态时, 随着 BR 用量的增大, 并用胶的 E' 呈降低趋势; 随着温度的升高, 并用胶出现玻璃化转变, E' 陡降。当处于弹性区时, 不同并用比 CR/BR 并用胶的 E' 非常接近, 且随着温度的升高变化很小, 在 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, E' 从 9.6 MPa 下降至 7.5 MPa 。也就是说, CR/BR 并用胶在 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内 E'

的变化很小,即声学状态较稳定,适于用作水声透声材料。

从图 4(b)可以看出:随着 BR 用量的增大,CR/BR 并用胶的 $\tan\delta$ 峰呈向低温方向移动的趋势,说明并用胶的玻璃化温度有一定程度降低,BR 的并入对提高并用胶的耐寒性能有一定作用。同时,并用比为 30/70 的 CR/BR 并用胶所对应的 $\tan\delta$ 最小,这是由于该并用胶中 BR 含量最大所致。

2.2.3 物理性能

不同并用比 CR/BR 并用胶的物理性能如表 1 所示。

项 目	CR/BR 并用比				
	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
邵尔 A 型硬度/度	60	60	60	58	58
100%定伸应力/MPa	1.7	1.6	1.8	1.5	1.6
300%定伸应力/MPa	5.4	5.4	5.1	4.0	4.2
拉伸强度/MPa	20.4	20.1	17.6	16.7	15.2
拉断伸长率/%	729	709	660	627	632
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	37	36	33	31

从表 1 可以看出,随着 BR 用量的增大,CR/BR 并用胶的邵尔 A 型硬度先保持不变然后减小,拉伸强度和拉断伸长率减小,物理性能呈下降趋势,这是因为 BR 的力学强度远低于 CR,但并用胶的物理性能仍维持在一个较高的水平。综合考虑,BR 用量为 30 份时,并用胶的综合性能最佳。

2.2.4 透声性能

图 5 所示为 CR 硫化胶和 CR/BR(并用比 70/30)并用硫化胶在 6~26 kHz 频率范围内的声波透射因数。

从图 5 可以看出,CR 硫化胶和 CR/BR 并用胶均表现出了优异的透声性能,透射因数平均值为 0.98,CR/BR 并用胶的透射因数要略优于纯 CR 硫化胶,这是由于 BR 分子链柔顺,透声性能较好。

2.2.5 水密性能

CR 硫化胶和 CR/BR(并用比 70/30)并用胶 24 h 的水蒸气透过率分别为 4.40 和 5.03 g·m⁻²。可以看出,CR 具有较高的水密性能,而 BR 因为分子链柔顺,其透声性能优于 CR,但水

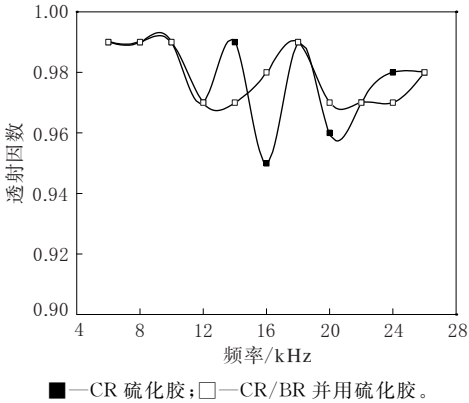


图 5 CR 硫化胶和 CR/BR 并用硫化胶在 6~26 kHz 频率范围内的声波透射因数

密性能稍弱于 CR。CR/BR 并用胶的水蒸气透过率略高于纯 CR 硫化胶,说明并入 BR 对材料的水密性能造成一定影响,但并用胶的水密性仍然较高,可满足水声透声材料的使用要求。

3 结论

(1)与牌号为 A-90 的 CR 相比,牌号为 CR322 的 CR 没有出现结晶,且在 0~40℃温度范围内的储能模量稳定,更适于用作水声透声材料的基体材料。

(2)与 BR 并用后,CR/BR 并用胶对应 CR 组分的玻璃化温度降低,在 0~40℃温度范围内,并用胶的储能模量稳定,表现出更好的耐寒性能和低温度敏感性,但其物理性能则有一定程度的降低。

(3)CR 硫化胶和 CR/BR 并用胶透声材料表现出优异的透声性能和水密性能,具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 刘乃亮,齐暑华,吴波,等.水声功能橡胶研究新进展[J].材料开发与应用,2008(6):93-98.
[2] 王东生.水声材料橡胶和制品简介[J].天津橡胶,1994(2):8-12.
[3] 李法华.功能性橡胶材料及制品的发展[J].橡胶工业,2001,48(2):112-121.
[4] 杨银初,邓明长,刘成起,等.水声透声橡胶的研究和应用[J].特种橡胶制品,1981,2(1):1-2.
[5] 郁为民.JA-2S 型聚氨酯透声橡胶[J].中国橡胶,1998(12):16-17.
[6] 张立侠,申英俊.醇硫化聚酯型聚氨酯水声透声橡胶[J].橡

塑资源利用,2006(3):3-9.

[7] 高宏. 氯丁橡胶/顺丁橡胶共混物结构及性能研究[D]. 天津: 天津大学,2006.

[8] 肖然. 氯丁橡胶耐寒性能及配方设计[J]. 天津橡胶,1994(3):5-7.

收稿日期:2013-09-18

Preparation and Performance of New Underwater Acoustic Rubber Material

FAN Jin-liang¹, ZHAO Xiu-ying², XIE Han², WANG Zhe², HU Shi-kai²

(1. Hangzhou Applied Acoustics Research Institute, Hangzhou 311400, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The acoustic materials were prepared by using chloroprene rubber (CR) as the matrix, and the properties of butadiene rubber (BR)/CR with different blend ratio were investigated. The results showed that, compared with CR A-90, CR322 showed no crystallinity and possessed steady storage modulus in the temperature range of 0~40 °C, and thus was more suitable for the application. Compare to CR, the glass transition temperature of BR/CR blends decreased, their storage moduli were steady in the temperature range of 0~40 °C, the cold resistance was better and the temperature sensitivity was low, while the physical properties dropped only slightly. The acoustic materials of CR and CR/BR blend showed excellent acoustic performance and water tightness.

Key words: CR; BR; blend; acoustics; temperature sensibility

绿色轮胎技术规范即将出台

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

国内轮胎业界高度关注的《绿色轮胎技术规范》已由中国橡胶工业协会组织制定并完成征求意见稿,目前正在行业内广泛征求意见,预计将于2014年一季度由中国橡胶工业协会正式发布。

《绿色轮胎技术规范》(征求意见稿)规定了绿色轮胎的术语和定义、要求、验证方法,适用于轿车子午线轮胎和载重子午线轮胎。其对绿色轮胎的定义是:节能、环保、安全的轮胎产品,生产全过程践行绿色制造理念,应用过程倡导绿色使用。绿色轮胎具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操纵稳定性、更短的制动距离、更好的耐磨性、可多次翻新等突出的动态产品特性。绿色轮胎制造应符合以下整体要求:使用环保、无毒无害符合欧盟REACH法规的原材料;生产过程低能耗、低噪声、低粉尘、低烟气;产品具有节油、安全、低磨损、可翻新特性,符合绿色轮胎标签认证规定的滚动阻力、湿路面抓着性、滚动噪声要求。

据了解,中国橡胶工业协会将加快完善与该规范配套的室内外试验条件,为推行绿色轮胎标

签(非强制性轮胎分级)制度夯实基础,让中国绿色轮胎尽快市场化,尽快提高轮胎产品质量水平、扩大国产高端轮胎的比例。此外,中国橡胶工业协会将以绿色轮胎产业化为契机,全面推进轮胎行业节能、环保和清洁生产步伐,在轮胎行业形成一整套绿色轮胎生产工艺和标准化生产模式,提高轮胎行业科学发展的水平,实现产业升级。

(摘自《中国化工报》,2014-01-07)

CHINAPLAS 2014 国际橡塑展

将在上海举行

中图分类号: F27 文献标志码: D

由雅式展览服务有限公司主办的“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”(第28届中国国际塑料橡胶工业展览会)将于2014年4月23—26日在上海新国际博览中心举行。大会预计参展商将超过2900家,展览面积逾22万m²。通过为期4天的展会,专业观众可采购不同组合的机械设备和材料,并获得最新的市场信息。

(雅式展览服务有限公司 陈宝仪)