

丁基橡胶阻尼材料的耐热空气老化性能及老化机理研究

丁国芳,周安伟,石耀刚,罗世凯*

(中国工程物理研究院 化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要:采用加速老化试验方法对粘弹性丁基橡胶(IIR)阻尼材料的热空气老化性能及老化机理进行研究,获得老化前后IIR阻尼材料力学性能、阻尼性能及其变化规律。研究表明:在所选定的热空气老化 $65\text{ }^{\circ}\text{C}\times 310\text{ d}$ 试验条件下,阻尼材料的拉伸强度提高了1 MPa,阻尼性能曲线整体向高温区域平移了 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,而有效阻尼温域基本保持不变,与模拟计算结果一致,可以满足等效 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{年}$ 储存条件下的使用要求。同时,采用红外光谱仪和扫描电子显微镜分析了阻尼材料在热氧老化条件下分子链结构和微观结构的变化,得到了粘弹性IIR阻尼材料的热空气老化机理。

关键词:丁基橡胶;阻尼材料;热空气老化;老化性能;老化机理

中图分类号:TQ330.1⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)04-0202-04

航天飞行器、运载火箭、卫星和精密仪器等高科技产品在存储、运输、发射和飞行过程中会产生不同程度的振动和噪声,轻微振动和噪声会影响相关部件中仪器仪表的正常工作,导致其运行质量和操作精度下降,使用寿命缩短,较大振动和噪声还可能危及使用安全性^[1-2]。阻尼减震降噪技术是有效控制振动和噪声的方法之一,而高分子材料由于结构的特殊性而广泛用作阻尼材料^[3-7]。

丁基橡胶(IIR)是一种无凝胶共聚物,其耐热性、耐臭氧性、耐候性和耐气透性优于其他通用橡胶。同时IIR还具有优良的耐酸、耐碱、耐极性溶剂、电绝缘、耐水等性能。IIR由于分子链中侧甲基的密集排列,形成蠕虫链结构,且在玻璃化温度附近存在次级转变,使得阻尼峰既宽又高,内耗峰可从 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,是一种较理想的阻尼材料,广泛应用于飞机、船舶、车辆以及各种机械的减震装置^[8]。

IIR分子链中由于聚异丁烯链段上对称甲基的存在,导致链段的弛豫阻力增大,内耗较大,因而具有优异的阻尼性能,成为应用最广泛的基础阻尼橡胶之一^[9-10]。李遵敏^[11]通过改变酚醛树脂

和卤素给予体的种类和用量,探讨了各变量对IIR硫化特性和耐热老化性能的影响。张凯等^[12]研究了橡胶阻尼材料的老化机理,认为老化过程中损耗因子的下降是由于共混相之间相容性的破坏造成的。目前对IIR的阻尼性能已有较多研究^[13-18]。但阻尼温域作为表征材料阻尼性能的一个常用指标,其在IIR老化过程中的演变规律却鲜见研究。通过计算设定一定的加速老化条件,并获得加速老化后的性能变化规律,可以有效推定材料在常温贮存条件下的性能。

本工作通过热空气加速老化的试验方法,联系交联密度的变化,重点分析在热空气老化过程中IIR硫化胶物理性能和阻尼性能的变化,并将性能变化与微观结构相结合,得到阻尼材料的老化机理,以期获得实际使用过程中阻尼材料的使用寿命。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,牌号BP301,门尼粘度ML[1+8(125 $^{\circ}\text{C}$)] 46~56,密度 $0.92\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$,德国朗盛公司产品;溴甲基羟甲基对特辛基苯酚甲醛树脂(PF树脂),牌号HY-2055,线形结构,软化点 $85\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$,溴质量分数 $0.038\sim 0.042$,羟甲基质量分数

作者简介:丁国芳(1974—),男,河南唐河人,中国工程物理研究院副研究员,硕士,主要研究高分子阻尼材料的配方设计和成型工艺。

*通信联系人

0.08~0.12,密度 约 $1.05 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,山西省化工研究所产品;氧化锌、硬脂酸和增塑剂DOP,分析纯,市售品。

1.2 基本配方

IIR 100,PF树脂 0~60,氧化锌 0~10,硬脂酸 0~5,其他助剂 适量。

1.3 设备仪器

SK-160型开放式炼塑机,无锡市第一橡塑机械设备厂产品;YX-50型模压成型机,上海伟力机械厂产品;XLB-DC-600×600型电磁平板硫化机,株洲时代机电设备有限公司产品;CMT-7105型电子万能试验机,珠海三思计量仪器有限公司产品;kyky2800型扫描电子显微镜(SEM),北京中科科仪股份有限公司产品;Nicolet-5700型红外光谱仪,美国尼高力仪器公司产品;Q800型动态热力学分析仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

在两辊开炼机上,先加入一定量的IIR,待包辊后缓慢加入剩余生胶,室温塑炼后,依次加入硬脂酸、氧化锌、增塑剂DOP和PF树脂混炼均匀,室温下割胶、打三角包、薄通、直至混炼均匀,下片待用;在平板硫化机上硫化成型,硫化条件为 $140 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 40 \text{ min}$ 。

1.5 热空气老化试验

按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》制备试样,将试样置于电热鼓风干燥箱内进行热空气老化试验,老化温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 。对IIR阻尼材料的老化性能进行评估和计算:材料在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 加速老化30 d的性能变化相当于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时贮存1年的结果,老化试验温度每提高 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,加速老化反应速度提高1倍,则加速老化时间减半,开展加速老化温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 和310 d等效 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和10年的性能试验。

1.6 性能测试与结构表征

拉伸性能:按照GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》裁制拉伸试样,进行拉伸性能试验,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

邵尔A型硬度:按照GB/T 531—1992《硫化橡胶邵尔A硬度试验方法》测定。

阻尼性能:将试样按要求裁成 $4 \text{ mm} \times 12$

$\text{mm} \times 3 \text{ mm}$ 条状,采用动态热力学分析仪测试,单悬臂模式,频率为 10 Hz ,升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测量温度范围为 $-60 \sim +100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

溶胀指数:对IIR阻尼材料加速老化前后的溶胀指数(SI)进行测定,参照HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》执行。

相态结构:试样采用液氮低温脆断,表面喷金处理,用SEM对样品断面进行观察,加速电压为 $1 \sim 30 \text{ kV}$ 。

红外光谱:测试采谱区间为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 交联密度

橡胶材料的老化过程可认为是由分子链的交联与降解的双重过程,而哪种情况为主要与橡胶的种类、老化温度、老化时间等有关。

测得老化前后IIR阻尼材料的溶胀指数分别为5.70和4.69。对比阻尼材料老化前后溶胀指数可以看出,老化后的溶胀指数明显小于老化前的,溶胀指数减小了17.7%,说明经过热空气老化后阻尼材料的交联密度得到提高,阻尼减震材料在热空气老化作用下发生部分二次交联反应。

2.2 物理性能

目前,在高分子材料制品方面没有统一的加速老化试验标准,特别对于阻尼减震材料更是没有相应的老化试验方法,部分参考GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》和HG/T 3087—2001《静密封橡胶零件贮存期快速测定方法》可知,在一定温度范围内,烘箱加速老化与仓库贮存条件下的变质机理相同,利用高温烘箱加速老化试验数据,可外推计算仓库温度下的贮存期。对IIR阻尼减震材料进行加速老化试验,获得力学性能变化数据如表1所示。

从IIR阻尼材料老化前后的物理性能数据对比可知,热空气加速老化后,阻尼减震材料的邵尔A型硬度提高了5度,平均拉伸强度值提高了 1 MPa ,平均拉断伸长率下降了80%左右,拉断永久变形提高约0.5%。由此可以看出,其力学性能的变化与老化前后交联密度变化一致。

加速老化前后试样的阻尼性能测试数据如表

表1 阻尼材料老化前后的物理性能

项 目	试验值					平均值
	1	2	3	4	5	
邵尔A型硬度/度						
老化前	30	30	30	30	30	30
老化后	35	35	35	35	35	35
拉伸强度/MPa						
老化前	4.22	4.31	3.43	4.18	5.29	4.29
老化后	4.11	5.89	5.82	5.44	5.69	5.39
拉断伸长率/%						
老化前	683.8	687.9	652.4	695.5	727.3	689.4
老化后	578.8	633.6	634.9	613.0	599.4	611.9
拉断永久变形/%						
老化前	5.36	5.96	3.92	4.28	4.48	4.80
老化后	6.28	5.32	4.04	4.80	5.72	5.23

表2 阻尼材料老化前后的阻尼性能

性能参数	试验值					平均值
	1	2	3	4	5	
$\tan\delta_{\max}$						
老化前	1.37	1.41	1.39	1.37	1.38	1.38
老化后	1.30	1.31	1.32	1.31	1.31	1.31
$\tan\delta_{\max}$ 对应的 G' /MPa						
老化前	4.16	3.31	3.46	5.16	4.32	4.02
老化后	4.5	3.8	4.3	3.5	3.9	4.0
$\tan\delta$ 不小于0.7的温度范围/ $^{\circ}\text{C}$						
老化前	-9.7~+60.0	-9.2~+59.0	-9.7~+55.0	-9.5~+57.0	-9.4~+58.8	-9.5~+57.8
老化后	-1.0~+65.0	-1.8~+70.0	-1.5~+72.0	-1.7~+71.0	-1.6~+70.4	-1.5~+69.5

2.4 分子链结构

加速老化前后试样的红外光谱如图1所示。对比IIR阻尼材料老化前后的红外光谱可知,其分子链基团没有发生明显的变化,说明在 $65^{\circ}\text{C}\times 310\text{d}$ 热空气老化条件下,IIR阻尼材料的热稳定性能较好。

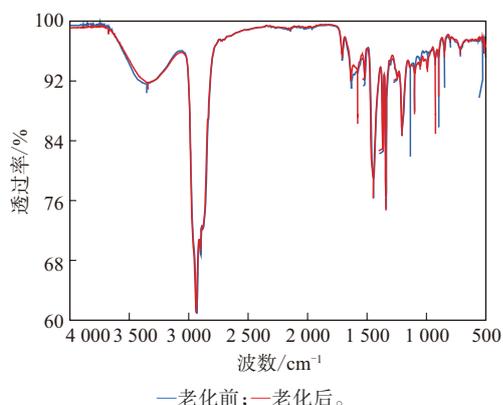


图1 热空气老化前后IIR阻尼材料的红外光谱

2.5 相态结构

加速老化前后IIR阻尼材料试样的SEM照片

2所示。

2.3 阻尼性能

从IIR阻尼材料老化前后的阻尼性能数据对比可知,通过热空气加速老化后,IIR阻尼材料的最大损耗因子($\tan\delta_{\max}$)稍有下降,没有明显的变化,最大损耗因子对应的弹性剪切模量(G')基本保持不变,损耗因子不小于0.7的有效阻尼温域基本保持不变,但整体有向高温区域移动的趋势。热空气老化后阻尼材料的综合阻尼性能有所下降,但并不明显。综上分析可知,所研制的IIR阻尼材料具较好的耐热空气老化性能。

如图2所示。

从图2可以看出,经过热空气老化试验后,材料体系出现一定的相分离现象,但不是特别明显。由于所研制的IIR阻尼材料的主要成分为IIR和酚醛树脂,说明混入IIR基体材料中的酚醛树脂与基体材料在长时间热空气老化作用后,共混体系中IIR和酚醛树脂之间的相态结构发生轻微的相分离现象。

3 结语

在本研究计算设定的热空气老化条件下,经过加速老化后,IIR阻尼材料体系的交联密度变大,物理性能也得到进一步提升,说明IIR阻尼材料分子链结构发生了二次交联反应。经过热空气老化作用后,IIR阻尼材料的阻尼性能曲线整体呈现向高温区域平移的趋势,有效阻尼温域基本保持不变。同时,由红外光谱和SEM照片分析可知,经过热空气老化作用后,IIR阻尼材料的分子链结构没有发生明显的变化,共混体系的相态结构轻微发

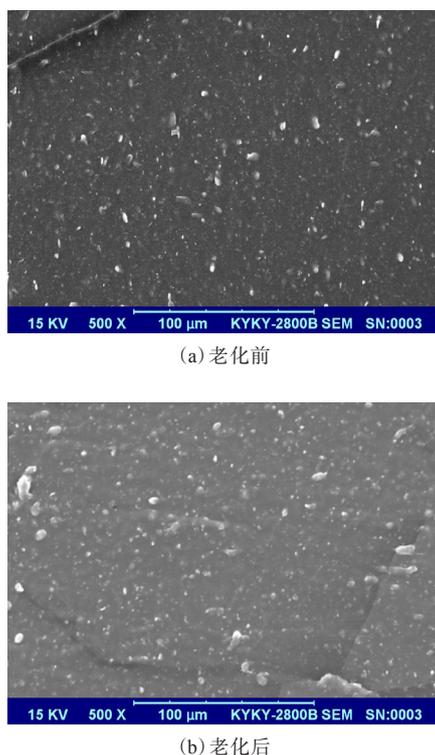


图2 热空气老化前后IIR阻尼材料的SEM照片
生相分离现象,说明所研制的阻尼材料具有较好的耐热空气老化性能。

参考文献:

- [1] 王海桥,姜志国,黄丽,等. 阻尼材料研究进展[J]. 高分子通报, 2006(3):24-30.
- [2] 张忠明,刘宏昭,王锦程,等. 材料阻尼及阻尼材料的研究进展[J]. 功能材料,2001,32(3):227-230.
- [3] 王雁冰,黄志雄,张联盟. 硅橡胶阻尼材料的研究进展[J]. 材料导报,2004,18(10):50-53.

- [4] Jean-Marie B, Mustapha Assarar, Youssef Sefrani, et al. Damping Analysis of Composite Materials and Structures[J]. Composite Structures,2008(85):189-204.
- [5] Trakulsujaritchock T, Hourston D J. Damping Characteristics and Mechanical Properties of Silica Filled PUR/PEMA Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks [J]. European Polymer Journal, 2006(42):2968-2976.
- [6] 黄微波,刘超,黄舰. 高分子阻尼材料研究进展及发展趋势[J]. 材料导报,2012,26(21):89-92.
- [7] 洪喧清,王旭升,姚熹,等. 纤维增强改性阻尼材料研究[J]. 材料导报,2012,26(6):125-140.
- [8] 柏华荣. 氢键交联丁基橡胶制备[D]. 北京:北京化工大学,2007.
- [9] 丁国芳,罗世凯,石耀刚,等. 丁基橡胶阻尼材料的混炼改性技术及其对力学性能的影响研究[J]. 材料导报,2010,23(Z2):220-222.
- [10] 丁国芳,樊华,石耀刚,等. 高性能氯化丁基橡胶复合阻尼材料的制备技术及力学阻尼性能研究[J]. 材料导报,2015,29(8):57-61.
- [11] 李遵敏. 丁基橡胶热空气老化性能的研究[J]. 世界橡胶工业, 2010,37(5):1-4.
- [12] 张凯,马艳,谭云,等. ZN-1阻尼橡胶材料的老化机理研究[J]. 中国工程科学,2009,11(2):48-52.
- [13] 丁国芳,石耀刚,张长生,等. 丁基橡胶阻尼材料阻尼行为的研究[J]. 功能材料,2009,35(增刊):2233-2236.
- [14] 陈兵勇,马国富,严宏洲. 阻尼丁基橡胶[J]. 世界橡胶工业,2005, 32(2):31-33.
- [15] 佚名. 橡胶交联密度与测试方法[J]. 王作龄,译. 世界橡胶工业, 1998,25(4):41-46.
- [16] 何显儒,张俊,黄光速,等. 丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J]. 合成橡胶工业,2003,26(3):181-184.
- [17] Boyer R F. Order in the Amorphous State of Polymers[M]. New York:Plenum,1987:135.
- [18] 程伟,孙社营,韦璇. 交联密度对丁腈橡胶阻尼性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2006,27(4):19-21.

第7届全国橡胶制品技术研讨会论文(三等奖)

Study on Hot Air Aging Properties and Aging Mechanism of IIR Damping Materials

DING Guofang, ZHOU Anwei, SHI Yaogang, LUO Shikai
(Institute of Chemical Materials of CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The hot aging property and aging mechanism of IIR damping materials were investigated by means of accelerated aging test. The results showed that, the tensile strength of the damping material was increased by 1 MPa under the selected condition $65\text{ }^{\circ}\text{C} \times 310\text{ d}$, and the whole damping capacity curve was moved to higher temperature area by $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, but the effective damping temperature range was basically unchanged. The experimental results were consistent with the simulation results. It could be used to meet the requirements of the equivalent storage condition of $25\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ a}$. At the same time, the changes of molecular chain structure and microstructure of damping materials under thermal oxidative aging condition were analyzed by infrared spectrometer and SEM, and the thermal air aging mechanism of IIR damping materials was obtained.

Key words: IIR; damping materials; hot air aging; aging property; aging mechanism