

应用理论

改性氧化石墨烯/丁基橡胶复合材料的制备和隔声性能研究

王广克¹, 侯东¹, 吕运强², 聂京凯¹, 郭星³, 王广周³, 韩钰¹

(1. 全球能源互联网研究院有限公司, 北京 102211; 2. 国家电网有限公司, 北京 100031; 3. 国网河南省电力公司 电力科学研究院, 河南 郑州 450018)

摘要:通过Hummers法并以硅烷偶联剂KH-550为改性剂制备改性氧化石墨烯(GO),以改性GO作为补强填料、丁基橡胶(IIR)为橡胶基体制备改性GO/IIR复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:加入改性GO制备的复合材料的拉伸强度先增大后减小,损耗因子峰值增大,阻尼温域拓宽,隔声性能略有提升;复合材料可以有效抑制单层镀锌钢板的共振和吻合效应,基于其阻尼特性制备的约束阻尼隔声板隔声性能明显提高。

关键词:丁基橡胶;氧化石墨烯;改性;复合材料;拉伸性能;阻尼性能;隔声性能

中图分类号:TQ333.6;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)01-0025-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0025



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

电力行业的迅速发展为我国经济的腾飞带来了巨大的动力,但随着电压等级及输电容量的不断提升,电力设备运行产生的振动和噪声问题也日渐严重,变电设备的振动给电力设备运行稳定性带来不确定隐患,且振动和噪声还与人们的身心健康息息相关^[1-3],开发隔振和隔声的阻尼材料可以有效抑制振动传递,阻隔噪声传播,在电力行业有着重要的意义和实用价值。橡胶材料由于其特有的粘弹性质,常被应用于隔振和隔声领域,在其玻璃化转变温域内展现出优良的阻尼特性^[4-5]。然而纯橡胶材料存在阻尼因子偏小、力学强度偏低、玻璃化转变温域和有效阻尼温域较窄等缺点^[6-8],因此需对其进行改性。目前常用的改性方法为在橡胶基体中添加功能性补强填料或与其他补强填料共混以制备添加型复合阻

尼材料^[9-12],而常用的补强填料有炭黑、白炭黑、石墨、蒙脱土、滑石粉、碳纳米管和碳纤维等^[13-15]。石墨烯是一种比较新型的片层填料,是石墨的一种剥离层,由K. S. Novoselov等^[16-17]通过机械剥离法制备而成,具有优异的电、热、磁、力等性能。氧化石墨烯(GO)的形貌与石墨烯类似,为二维层状结构,其表面含有更多的含氧官能团,与聚合物更易产生相互作用,能够改善填料在复合材料中的分散性,提高复合材料的性能。GO由于其超薄的片层结构和大的比表面积而具有很多独特的性能,成为近年来研究的热点^[18]。已有研究^[19-20]表明,片层填料能够改善橡胶材料的阻尼性能和隔声性能。因此,本工作选择具有片层结构的GO作为功能性补强填料,选用阻尼性能优异的丁基橡胶(IIR)作为基体材料,制备改性GO/IIR复合材料,并对其性能

基金项目:国家电网有限公司总部科技项目(5216A018000B)

作者简介:王广克(1990—),男,山东德州人,全球能源互联网研究院有限公司工程师,硕士,主要从事电网噪声控制的研究工作。

E-mail:wangguangkel@163.com

引用本文:王广克,侯东,吕运强,等.改性氧化石墨烯/丁基橡胶复合材料的制备和隔声性能研究[J].橡胶工业,2021,68(1):25-30.

Citation: WANG Guangke, HOU Dong, LYU Yunqiang, et al. Preparation and Sound Insulation Performance of Modified GO/IIR Composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 25-30.

进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号1751, 北京燕山石油化工有限公司产品; 改性GO, 通过Hummers法, 自制; 氧化锌、硬脂酸、促进剂MBT和硫黄, 市售品。

1.2 试验配方

IIR 100, 改性GO 变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 2, 促进剂MBT 1。

1.3 主要设备和仪器

XM-0.2L-KA型密炼机, 常州苏研科技有限公司产品; XLB型平板硫化机, 常州市第一橡胶设备厂产品; M-3000型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品; WDW-20M型拉力试验机, 上海迅嵘检测设备有限公司产品; 声学阻抗测试分析系统, 丹麦BK公司产品; DMA8000型动态热力学分析(DMA)仪, 美国PE公司产品。

1.4 试样制备

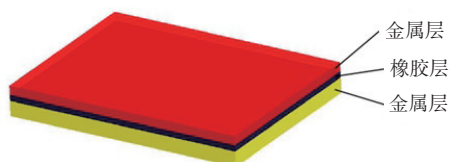
(1) GO。采用Hummers法制备, 在冰水浴环境中, 将用去离子水冲洗并干燥的石墨置于浓硫酸中, 搅拌30 min, 使强质子酸充分进入石墨层间。然后慢慢加入高锰酸钾, 继续搅拌10 min, 将混合液移入25℃的水浴中继续搅拌30 min, 缓慢加入去离子水, 水浴温度升至95℃, 继续反应20 min, 使石墨在强酸和强氧化环境中充分剥离。反应结束后, 用质量分数为0.3的双氧水中和剩余强氧化剂, 用稀盐酸去除金属离子, 产物用去离子水充分淋洗后, 过滤、干燥, 制得GO。

(2) 表面硅烷化改性GO。将GO在乙醇中超声分散, GO质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后加入硅烷偶联剂KH-550(质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 60℃水浴条件下搅拌反应5 h, 产物用去离子水淋洗后过滤、干燥, 制得改性GO。

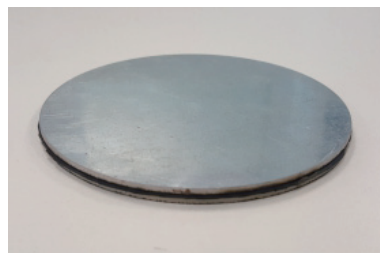
(3) 改性GO/IIR复合材料。胶料在密炼机(转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中混炼10 min, 混炼时依次加入IIR、改性GO、氧化锌、硬脂酸、促进剂MBT和硫黄, 混炼均匀后排胶至开炼机, 下片。混炼胶在

平板硫化机上于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 下硫化。

(4) 约束阻尼隔声板。用打磨砂轮将镀锌钢板一侧的平滑表面打磨出凹凸不平的水波纹, 对钢板的水波纹表面进行清洁处理后涂抹开姆洛克(Chemlok)胶粘剂, 在两块钢板的水波纹表面间放置混炼胶片并压贴、粘合, 整个结构在平板硫化机上于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 下硫化, 得到约束阻尼隔声板。约束阻尼隔声板结构及样品照片如图1所示。



(a) 结构示意图



(b) 样品照片

图1 约束阻尼隔声板结构及样品照片

Fig. 1 Constrained damping sound insulation board structure and sample photos

1.5 测试表征

硫化特性采用无转子硫化仪, 按照GB/T 16584—1996进行测试; 物理性能采用拉力试验机, 按照GB/T 528—2009进行测试; 微观形貌采用SEM进行观察, 试样截面进行喷金处理; 动态力学性能采用DMA仪进行测试, 采用拉伸模式和应变控制, 试样尺寸为 $40\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 2\text{ mm}$, 试验频率为125 Hz, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $-30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 应变幅值为0.05%, 预紧力为0.01 N; 隔声性能采用声学阻抗测试分析系统进行测试, 试验频率范围为100~1 600 Hz。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同用量改性GO/IIR复合材料的硫化曲线如图2所示。

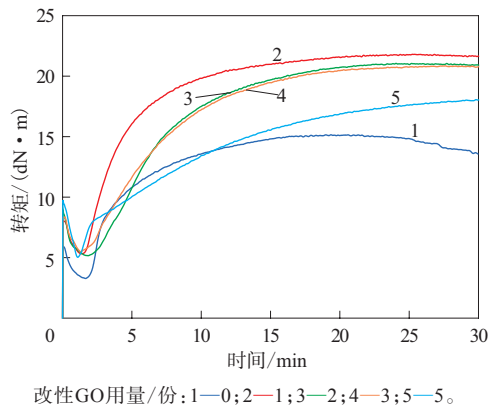


图2 不同用量改性GO/IIR复合材料的硫化曲线
Fig.2 Curing curves of different dosages modified GO/IIR composites

从图2可以看出:当改性GO用量小于5份时,随着其用量增大,复合材料的 t_{90} 略有延长;填充改性GO的复合材料 $F_{\max}-F_L$ 增大,即模量增大,说明交联密度增大,GO构成的填料网络可以增大IIR的硫化程度;当改性GO用量达到5份时,复合材料的模量减小,因为GO比表面积较大,虽经过表面改性,但过量后易造成填料团聚,使复合材料的交联密度减小,且GO为片层结构,橡胶分子链处于GO片层之间,一定程度上会抑制橡胶分子链的自交

联,因此复合材料的交联密度减小。

2.2 微观形貌

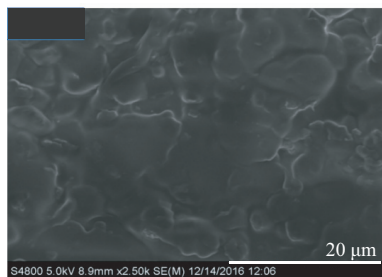
为了更好地分析GO与IIR之间的相互作用,同时掌握改性GO/IIR复合材料的微观特性,采用SEM观察其截面微观形貌,结果如图3所示。

从图3可以看出,改性GO分散较均匀,基本以高度剥离的片状形态分散于橡胶基体中,未出现大量GO聚集体,说明改性GO在IIR中具有较好的分散性。因此,添加5份改性GO的复合材料模量减小的主要原因是片层GO对橡胶分子链的隔离作用大于约束和交联作用,使得复合材料的整体交联密度减小。

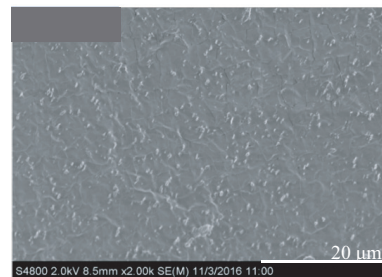
2.3 拉伸性能

不同用量改性GO/IIR复合材料的应力-应变曲线如图4所示。

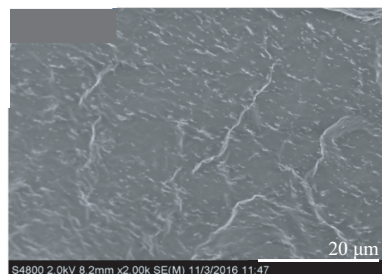
从图4可以看出:随着改性GO用量增大,复合材料的拉伸强度先增大后减小;当改性GO用量为1和2份时,GO对IIR的补强作用明显,这是因为当改性GO用量较小时,GO片层结构可以较好地分散在橡胶基体中,补强作用大于因片层隔离损耗的交联网络作用,复合材料总体表现为拉伸强度增



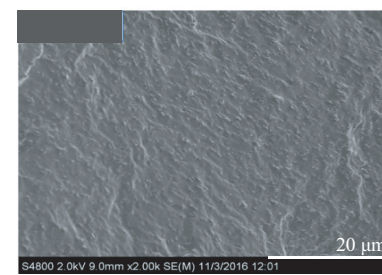
(a) 改性GO用量为0



(b) 改性GO用量为1份

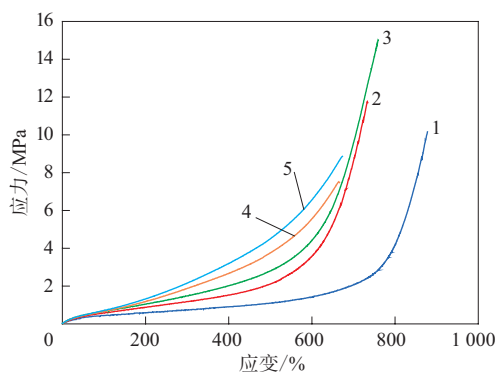


(c) 改性GO用量为3份



(d) 改性GO用量为5份

图3 不同用量改性GO/IIR复合材料截面的SEM照片
Fig.3 SEM photos of cross-sections of different dosages modified GO/IIR composites



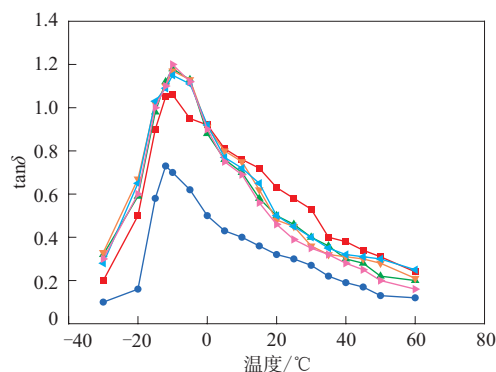
注同图2。

图4 不同用量改性GO/IIR复合材料的应力-应变曲线
Fig. 4 Stress-strain curves of different dosages modified GO/IIR composites

大,拉断伸长率减小;当改性GO用量大于2份后,GO的隔离作用起主导地位,而改性GO用量过大也会增加界面缺陷,导致复合材料的拉伸强度和拉断伸长率减小。

2.4 阻尼性能

为进一步考察改性GO/IIR复合材料的阻尼性能(动态力学性能),对不同用量改性GO/IIR复合材料进行DMA分析,并与30份炭黑填充IIR复合材料进行对比,结果如图5所示($\tan\delta$ 为损耗因子)。



●—炭黑用量30份;改性GO用量/份: ■—0; ▲—1; ▼—2;
◀—3; ◆—5。

图5 不同用量改性GO/IIR复合材料的阻尼性能
Fig. 5 Damping properties of different dosages modified GO/IIR composites

由图5可见:与未填充补强填料的IIR相比,填充炭黑的复合材料 $\tan\delta$ 峰值明显减小,分析认为,炭黑的加入虽可以起到补强作用,但同时也会对橡胶分子链间的粘性摩擦和自由运动产生限制,导致阻尼损耗峰强度大幅降低,复合材料的阻尼性能也随之下降;填充改性GO的复合材料 $\tan\delta$ 峰

值均有增大,这是因为与炭黑相比,GO可以以较小用量构建完善的填料网络,避免了补强填料的大量使用,同时使胶料获得良好的力学性能。GO一方面与炭黑相似,对橡胶大分子链起隔离作用,降低了大分子链间的粘性摩擦和运动限制,另一方面,其片层结构一定程度上也形成了以网络形式均匀分布的微观约束阻尼的特殊结构,这种特殊结构可以在很大程度上增大内摩擦阻力,在动态情况下,可以将大量的能量以热的形式消耗转化,使 $\tan\delta$ 增大,二者综合作用的结果导致复合材料的 $\tan\delta$ 峰值增大,阻尼性能提高。此外,GO的片层结构对热量具有阻隔作用,而这种热阻隔效应在高温条件下更为明显,从而降低了复合材料对高温的敏感性,拓宽了高温部分阻尼温域。

2.5 隔声性能

2.5.1 改性GO/IIR复合材料

传统的粘土和蒙脱土等片层填料可以提高材料的隔声性能,因此,本试验对改性GO/IIR复合材料的隔声性能进行测试,结果如图6所示(试样为5 mm厚的复合材料板)。

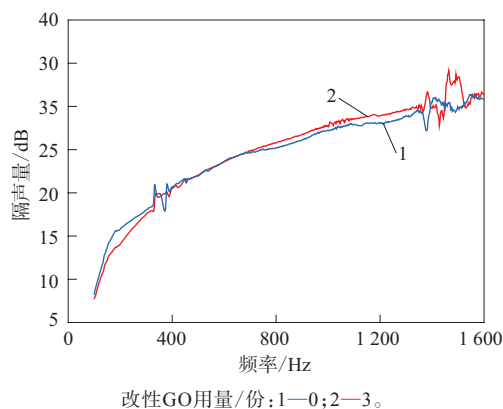


图6 IIR和改性GO/IIR复合材料的隔声性能
Fig. 6 Sound insulation performance of IIR and modified GO/IIR composites

从图6可以看出,与未填充补强填料的IIR平均隔声量(24.6 dB)相比,填充3份改性GO的复合材料平均隔声量为24.8 dB,隔声性能略有提升。单层隔声板的隔声量遵循隔声质量定律,即材料的面密度提高1倍,隔声量增大6 dB;单层板存在“共振效应区”和“吻合效应区”;阻尼性能对于抑制单层板的共振效应有所帮助。由于改性GO的用量较小,复合材料的密度增大有限,且IIR自身阻尼性能

良好,因此改性GO对复合材料隔声性能的提高作用不明显。

2.5.2 约束阻尼隔声板

试验表明,改性GO/IIR复合材料的阻尼性能较好,但由于其密度较小,自身的隔声性能有限。本试验利用复合材料的高阻尼特性弥补单层金属板的吻合效应,制备了复合结构的约束阻尼隔声板(2 mm厚镀锌钢板-1 mm厚复合材料-2 mm厚镀锌钢板),其隔声性能如图7所示。

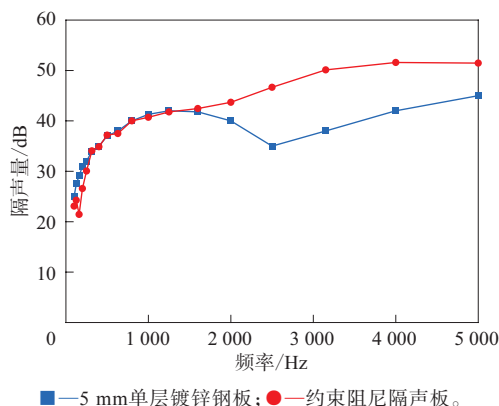


图7 单层镀锌钢板和约束阻尼隔声板的隔声性能
Fig. 7 Sound insulation performance of single-layer galvanized steel sheet and constrained damping sound insulation board

从图7可以看出,单层镀锌钢板在2 500 Hz处的隔声性能大幅下降,而约束阻尼隔声板的隔声量随着频率增大呈增大趋势,然后趋于稳定。这是由于单层镀锌钢板受吻合效应影响,当入射声波频率为临界吻合频率时,声能几乎全透射,隔声量显著减小,质量定律不再适用,而约束阻尼隔声板利用复合材料的高阻尼特性,改变复合结构的固有频率,通过阻尼特性将振动能量转化为其他形式能量耗散,从而有效抑制吻合效应,使得隔声性能得以保持。

3 结论

(1) 少量改性GO能够增大复合材料的交联密度,起到明显的补强作用;当改性GO用量为2份时,复合材料的拉伸强度最大;改性GO用量过大,其对交联网络的隔离成为主导作用,复合材料的拉伸强度减小。

(2) 与炭黑相比,改性GO的优势明显,其用量

较小,对橡胶分子链的粘性摩擦和运动限制较小,与橡胶分子链在微观形成约束阻尼结构,使复合材料的 $\tan\delta$ 峰值增大,且改性GO的热阻隔效应降低了复合材料的温度敏感性,拓宽阻尼温域。

(3) 与未填充补强填料的IIR相比,填充3份改性GO的复合材料的隔声性能略有提升。

(4) 改性GO/IIR复合材料可以有效抑制单层镀锌钢板的共振和吻合效应,基于其阻尼特性制备的约束阻尼隔声板隔声性能明显提高。

参考文献:

- [1] 王成芳,杜天苍. 城市变电站选址面临的尴尬及其对策思考[J]. 规划师,2008,24(2):42-45.
- [2] 黄昌威. 变电站噪声综合治理探讨[J]. 广东电力,2010,27(6):54-56.
- [3] 方丹群,王文奇,孙家麒. 噪声控制[M]. 北京:北京出版社,1986.
- [4] Li R K Y, Liang J Z, Tjong S C. Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Glass Beads Filled Low Density Polyethylene Composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 79(1-3):59-65.
- [5] Hajime K, Anabu M, Satoshi, et al. Damping Properties of Ehermoplastic-elastomer Interleaved Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64:2517-2523.
- [6] 倪楠楠,温月芳,贺德隆,等. 结构-阻尼复合材料研究进展[J]. 材料工程,2015,43(6):90-101.
- [7] Kaneko H, Inoue K, Tominaga Y, et al. Damping Performance of Polymer Blend/Organic Filler Hybrid Materials with Selective Compatibility[J]. Materials Letters, 2002, 52(1-2):96-99.
- [8] Shamir D, Siegmann A, Narkis M. Vibration Damping and Electrical Conductivity of Styrene-Butyl Acrylate Random Copolymers Filled with Carbon Black[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 15(4):1922-1928.
- [9] 涂春潮,王珊,任玉柱,等. 阻尼硅橡胶/丁苯橡胶共混胶动态性能[J]. 航空材料学报,2014,34(2):58-62.
- [10] 倪楠楠,温月芳,贺德隆,等. 结构-阻尼复合材料研究进展[J]. 材料工程,2015,43(6):90-101.
- [11] 杨军,张保生,李斌,等. 酚醛树脂种类及用量对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼胶料性能影响[J]. 橡胶工业,2019,66(11):839-842.
- [12] 万里鹰,肖凌. 高聚物力学阻尼材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(2):1-5.
- [13] Susanna A, Armelao L, Callone E, et al. ZnO Nanoparticles Anchored to Silica Filler: A Curing Accelerator for Isoprene Rubber Composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275:245-254.
- [14] Zhong B C, Zhi X J, Luo Y F, et al. Understanding the Effect of Filler Shape Induced Immobilized Rubber on the Interfacial and

- Mechanical Strength of Rubber Composites[J]. Polymer Testing, 2017, 58:31-39.
- [15] Rybinski P, Janowska G. Influence Synergetic Effect of Halloysite Nanotubes and Halogen-free Flame-retardants on Properties Nitrile Rubber Composites[J]. Thermochimica Acta, 2013, 577:24-30.
- [16] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene[J]. Nature, 2005, 438 (7065): 197-200.
- [18] 田农, 薛忠民, 方晓敏, 等. 聚合物基阻尼材料的研究现状与发展趋势[J]. 机械工程材料, 2009, 33 (6): 1-5.
- [19] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C E, et al. Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method[J]. Carbon, 2011, 49 (3): 1033-1037.
- [20] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/Polymer Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43 (16): 6515-6530.
- 收稿日期: 2020-08-16

Preparation and Sound Insulation Performance of Modified GO/IIR Composites

WANG Guangke¹, HOU Dong¹, LYU Yunqiang², NIE Jingke¹, GUO Xing³, WANG Guangzhou³, HAN Yu¹
(1. Global Energy Interconnection Research Institute. Co., Ltd, Beijing 102211, China; 2. State Grid Corporation of China, Beijing 100031, China; 3. Electric Power Research Institute, State Grid Henan Electric Power Corporation, Zhengzhou 450018, China)

Abstract: The modified graphene oxide (GO) was prepared by Hummers method and using silane coupling agent KH-550 as modifier, the modified GO/butyl rubber (IIR) composites were prepared with modified GO as reinforcing filler and IIR as rubber matrix, and the properties of the composites were investigated. The results showed that the tensile strength of the composites prepared by adding modified GO first increased and then decreased, the loss factor peak increased, the damping temperature range was widened, and the sound insulation performance was slightly improved. The composites could effectively suppress the resonance and coincidence effects of single-layer galvanized steel sheet, and the sound insulation performance of the constrained damping sound insulation board prepared based on the damping characteristics of the composites was significantly improved.

Key words: IIR; GO; modification; composite; tensile property; damping performance; sound insulation performance

赛轮集团“橡链云”平台获互联网大奖 日前,第二届中国工业互联网大赛北部(青岛)赛区颁奖典礼在青岛即墨区举行。赛轮集团股份有限公司(简称赛轮集团)的“橡链云”工业互联网平台项目斩获北部领军组(青岛)赛区第1名。

据了解,赛轮集团于2020年6月11日正式对外发布的“橡链云”平台是橡胶工业互联网平台。该平台面向橡胶产业链提供平台服务和整体解决方案,旨在快速打通橡胶行业关键生产要素,建立产业链丰富的机理模型和供需数据库,实现了企业内部运营和上下游企业的全面互通以及产业链内

资源全局优化配置。

目前,“橡链云”平台已沉淀智能制造7套、数字营销8套、智慧供应链5套、智能研发6套等29套成熟软件产品并形成完整的安全体系,集成的第三方产品有SAP、微软CRM等主流企业管理信息系统,形成50余套成熟的行业解决方案,涵盖整个产业链上下游企业。

此外,该平台与全球3 000多家供应商、2 000多家经销商实现深度协同,近6万家零售门店已经接入平台,实现了产品与消费者“最后1 km”的链接。

(摘自《中国化工报》,2020-11-04)