

应用理论

石墨填充阻尼硅橡胶材料的动态力学性能研究

涂春潮^{1,2}, 郭瑞毅^{1,2}, 余贝贝^{1,2}, 王大东^{1,2}, 胡鹏飞^{1,2}, 任玉柱^{1,2}

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京航空材料研究院股份有限公司, 北京 100095)

摘要:通过开炼方式在SE2155阻尼硅橡胶材料中加入石墨, 研究石墨/SE2155阻尼硅橡胶复合材料的物理性能和动态力学性能。结果表明:随着石墨用量的增大, 石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的加工性能变差, 硫化胶的拉伸强度先增大后减小, 在石墨用量为10份时, 硫化胶的拉伸强度达到9.2 MPa; 石墨用量为5份时, 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的综合性能较好; 石墨用量不超过20份, 石墨的加入不改变SE2155阻尼硅橡胶材料的模量及阻尼特性随温度、频率及应变变化的趋势。

关键词: 阻尼硅橡胶; 石墨; 动态力学性能; 阻尼特性

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)08-0572-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.08.0572



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硅橡胶是线形高聚合度的聚有机硅氧烷弹性体^[1]。硅橡胶的性能主要由分子结构决定, 一般在-60~200 °C范围内保持稳定。在硅橡胶侧链中引入大体积基团如苯基基团等可以赋予硅橡胶良好的阻尼性能^[2]。阻尼硅橡胶是一类重要的、适合在宽温域范围内使用的功能材料, 在航空航天、兵器、船舶以及工业装备的阻尼减振领域有着广阔的应用前景。

利用橡胶型弹性体阻尼材料制成的具有一定几何形状的橡胶减振垫, 用以对关键结构件和电子设备等进行减振和隔振, 这是阻尼减振领域的常用手段^[3]。在振动尤其是大量级振动环境下, 橡胶减振垫与安装基体之间的摩擦导致的橡胶磨损是橡胶减振垫的主要破坏形式。阻尼硅橡胶减振垫在特种装备领域广泛应用, 但由于阻尼硅橡胶材料的摩擦因数较大、力学强度较低, 大幅缩短了阻尼硅橡胶减振垫的使用寿命^[4-8]。

石墨具有独特的化学特性和自润滑性, 在橡胶材料(如氟橡胶材料和丁腈橡胶材料)中填充石

墨可以有效地改善其摩擦磨损性能^[9-12], 其应用集中在密封尤其是动密封领域。目前, 对减振领域内橡胶材料的减摩研究极少有报道, 本工作利用石墨填充阻尼硅橡胶材料, 对石墨/阻尼硅橡胶复合材料的物理和动态力学性能进行研究, 以期对耐磨损阻尼硅橡胶材料研制提供技术支撑。

1 实验

1.1 原材料

SE2155阻尼硅橡胶(含白炭黑的混炼胶), 北京航空材料研究院产品; 石墨, 上海华谊集团华原化工有限公司产品; 过氧化物BIPB, 市售品。

1.2 配方

SE2155阻尼硅橡胶(以净硅橡胶计) 100, 石墨 变量, 过氧化物BIPB 0.6。

1[#]—6[#]配方的石墨用量分别为0, 2, 5, 10, 15和20份。

1.3 主要设备和仪器

XK160型(Φ160 mm×320 mm)开炼机, 广东

作者简介:涂春潮(1978—), 男, 河北唐山人, 北京航空材料研究院高级工程师, 硕士, 主要从事减振降噪技术、阻尼橡胶和橡胶减振器的研究工作。

E-mail: tuchunchao11s@163.com

引用本文:涂春潮, 郭瑞毅, 余贝贝, 等. 石墨填充阻尼硅橡胶材料的动态力学性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(8): 572-577.

Citation: TU Chunchao, GUO Ruiyi, YU Beibei, et al. Study on dynamic mechanical properties of damping silicone rubber material filled with graphite[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(8): 572-577.

湛江机械制造有限公司产品;TYC-V-7-3RT-2-S-PCD型平板硫化机,东毓(宁波)油压工业有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海市轻工业局标准计量管理所试验工厂产品;T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上将SE2155阻尼硅橡胶塑炼后依次加入石墨和过氧化物BIPB,胶料混炼至均匀,下片待用。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

1.5.2 物理性能

硫化胶的邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;硫化胶的拉伸性能按照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》进行测试;硫化胶的撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。

1.5.3 动态力学性能

胶料的动态力学性能采用RPA2000橡胶加工分析仪进行测试^[13]:

(1)混炼胶的频率扫描测试条件为温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 7% ,频率 $0.5\sim 30\text{ Hz}$;

(2)硫化胶的温度扫描测试条件为应变 7% ,频率 10 Hz ,温度 $40\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(3)硫化胶的频率扫描测试条件为温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 7% ,频率 $0.5\sim 30\text{ Hz}$;

(4)硫化胶的应变扫描测试条件为温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,应变 $1\%\sim 20\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的硫化特性

($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)如表1所示。

表1 石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的硫化特性
Tab.1 Vulcanization characteristics of graphite/SE2155 damping silicone rubber compounds

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.41	0.61	0.59	0.64	0.70	0.80
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.01	10.64	11.00	11.76	12.73	14.52
t_{10}/min	1.61	1.53	1.58	1.56	1.58	1.54
t_{50}/min	2.38	1.95	2.02	2.03	2.09	2.04
t_{90}/min	5.26	3.09	3.44	3.51	3.74	3.65

从表1可以看出,随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 F_L 和 F_{\max} 呈增大趋势, t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势,说明石墨可以改善SE2155阻尼硅橡胶材料的物理性能,缩短SE2155阻尼硅橡胶材料的硫化时间,但混炼胶的加工性能随着石墨用量的增大呈变差趋势。

2.2 物理性能

石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的物理性能
Tab.2 Physical properties of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	54	56	57	61	63	67
拉伸强度/MPa	8.29	8.92	8.94	9.20	8.50	8.16
拉断伸长率/%	639	626	623	583	516	485
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	45	45	41	21	16	17

从表2可以看出,随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的邵尔A型硬度逐渐增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势。综合来看,石墨用量为5份时,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的物理性能较优。

2.3 动态力学性能

2.3.1 混炼胶的频率扫描

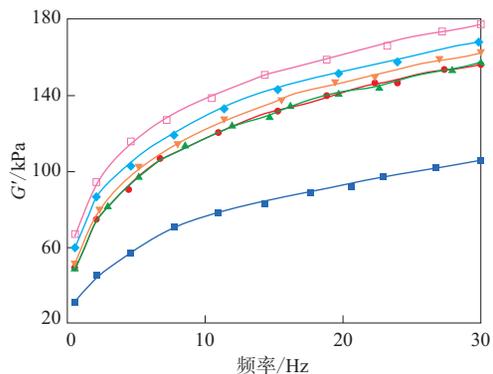
石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的储能模量(G')和剪切模量(G'')随频率变化的曲线分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出,石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 G' 和 G'' 均随着扫描频率的增大而逐渐增大,且随着石墨用量的增大, G' 和 G'' 逐渐增大。

石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的损耗因子

($\tan\delta$)随频率变化的曲线如图3所示。

混炼胶中填料的分散性越好且与橡胶结合量越多,相应的 $\tan\delta$ 越大,因此 $\tan\delta$ 能表征混炼胶



配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#; ▼—4#; ◆—5#; □—6#。

图1 石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 G' -频率曲线
Fig. 1 The G' -frequency curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber compounds

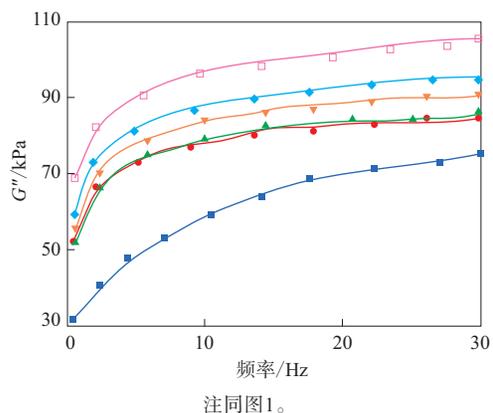


图2 石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 G'' -频率曲线
Fig. 2 The G'' -frequency curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber compounds

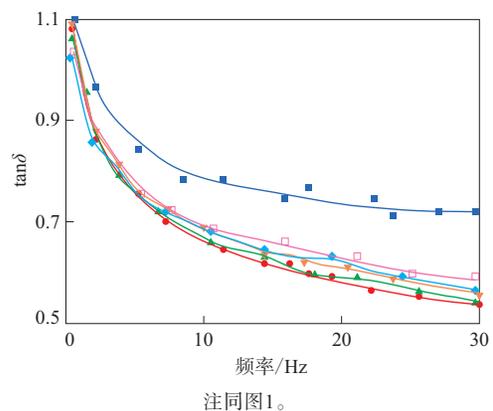


图3 石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 $\tan\delta$ -频率曲线
Fig. 3 The $\tan\delta$ -frequency curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber compounds

填料分散性的优劣^[14]。从图3可以看出,石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的 $\tan\delta$ 随着频率的增大而减小,说明石墨的加入破坏了白炭黑在SE2155阻尼硅橡胶中原有的聚集网络状态,造成填料在胶料中的分散性降低。不同用量的石墨加入SE2155阻尼硅橡胶材料后,不同频率下混炼胶的损耗性能无明显区别,说明石墨极易分散于阻尼硅橡胶材料中。

2.3.2 硫化胶的温度扫描

石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线分别如图4和5所示。

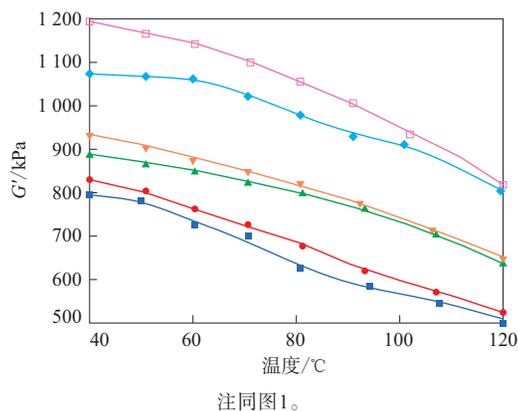


图4 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' -温度曲线
Fig. 4 The G' -temperature curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

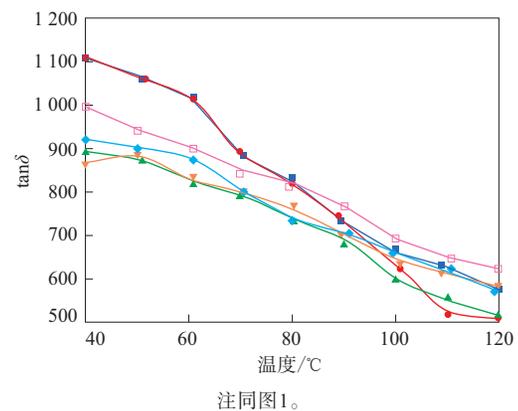


图5 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 5 The $\tan\delta$ -temperature curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

从图4可以看出,在40~120 °C范围内,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 随着温度的升高而减小,这是由于随着温度的升高,橡胶分子热运动越来越剧烈,硫化胶克服橡胶大分子间作用力的

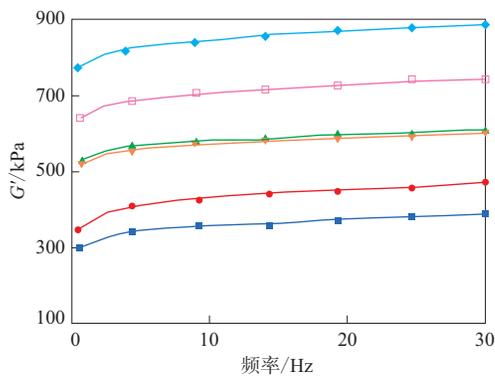
能力越来越强,导致其 G' 呈下降趋势^[15]。随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 逐渐增大,这是由于石墨与SE2155阻尼硅橡胶中原有白炭黑起到了协同补强作用的缘故。

从图5可以看出,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ 随着温度升高而逐渐减小,石墨加入基本不影响SE2155阻尼硅橡胶材料的阻尼性能随温度变化的趋势。石墨用量为2~15份时,由于石墨本身的润滑特性导致SE2155阻尼硅橡胶材料的阻尼性能降低;石墨用量达到20份后,常温段(40~60℃)时石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的阻尼性能低于SE2155阻尼硅橡胶硫化胶,而高温段(80~120℃)时则高于SE2155阻尼硅橡胶硫化胶。这是由于在低温段,石墨的润滑特性降低,SE2155阻尼硅橡胶对硫化胶的阻尼起主导作用;而在高温段,石墨之间的摩擦增加,石墨对硫化胶的阻尼起主导作用。

2.3.3 硫化胶的频率扫描

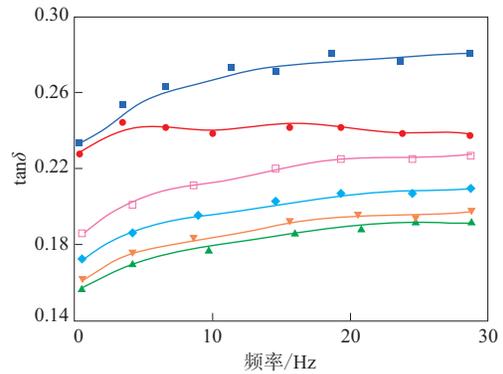
石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随频率变化的曲线分别如图6和7所示。

对于橡胶材料来说,增大频率相当于降低温度。从图6和7可以看出,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随着频率的增大而逐渐增大。随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 呈现先增大后减小的趋势,阻尼性能呈现先降低后升高的趋势。这是由于石墨不仅有补强作用,而且可提高SE2155阻尼硅橡胶材料的交联密度。石墨的润滑特性造成少量石墨会降低



注同图1。

图6 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' -频率曲线
Fig. 6 The G' -frequency curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates



注同图1。

图7 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ -频率曲线
Fig. 7 The $\tan\delta$ -frequency curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

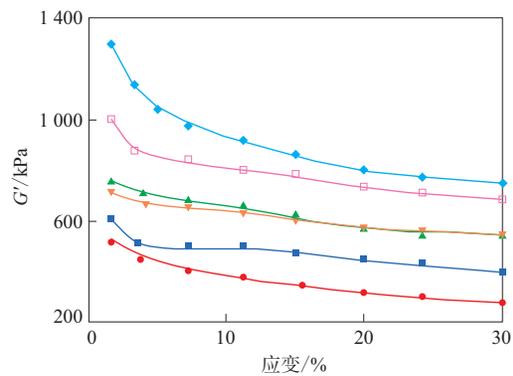
SE2155阻尼硅橡胶材料的阻尼性能,但石墨之间的摩擦以及硫化胶的交联密度升高会造成空间位阻的增大,使得SE2155阻尼硅橡胶材料的阻尼性能随着石墨用量的增大而升高。

2.3.4 硫化胶的应变扫描

石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随应变变化的曲线分别如图8和9所示。

从图8可以看出,石墨用量较小时,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 较小,石墨用量较大时,随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' 先增大后减小。

从图9可以看出:石墨用量较小时,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的阻尼性能较高;石墨用量较大时,随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的阻尼性能先降低后升高。



注同图1。

图8 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 G' -应变曲线
Fig. 8 The G' -strain curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

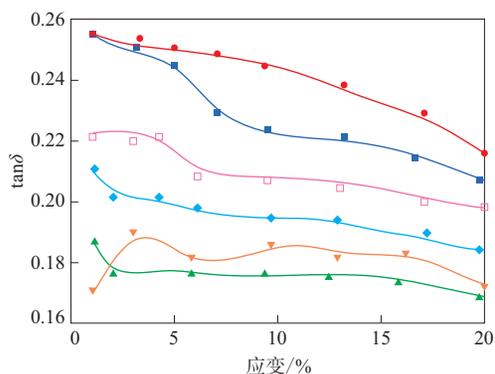


图9 石墨/SE2155阻尼硅橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线
Fig.9 The $\tan\delta$ -strain curves of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizates

3 结论

通过开炼方式在SE2155阻尼硅橡胶材料中填充石墨,随着石墨用量的增大,石墨/SE2155阻尼硅橡胶混炼胶的加工性能变差,硫化胶的拉伸强度先增大后减小,在石墨用量为10份时,硫化胶的拉伸强度达到9.2 MPa;石墨用量为5份时,石墨/SE2155阻尼硅橡胶材料硫化胶的综合性能较优;石墨用量为20份以内时,石墨的加入不改变SE2155阻尼硅橡胶材料的模量及阻尼特性随温度、频率及应变变化的趋势。

参考文献:

- [1] 刘嘉,苏正涛,栗付平.航空橡胶与密封材料[M].北京:国防工业出版社,2011.
- [2] 黄艳华,薛磊,赵晓键,等.甲基苯基硅橡胶的动态特性研究[J].有机硅材料,2020,34(4):1-5.
HUANG Y H, XUE L, ZHAO X J, et al. Study on dynamic characteristics of methylphenyl silicone rubber[J]. Silicone Material, 2020,34(4):1-5.
- [3] BAZ A. Robust control of active constrained layer damping[J]. Journal of Sound and Vibration, 1998,211(3):467-480.
- [4] 郭铁能,彭立伟,周成,等. ZN-35橡胶减振垫迟滞回线与刚度阻尼参数[J].北京工业大学学报,2022,48(1):34-39.
GUO T N, PENG L W, ZHOU C, et al. Hysteresis loop and stiffness and damping parameters of ZN-35 rubber damping pad[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2022,48(1):34-39.
- [5] 胡百振,冯绮雯,徐丹峰,等.航天用硅橡胶减振器静态压缩性能的研究[J].机械工程与自动化,2019,212(1):27-30.
HU B Z, FENG Q W, XU D F, et al. Research on static compressive properties of silicone rubber absorbers for aerospace[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2019,212(1):27-30.
- [6] 赵程,高长银.发射筒底座金属橡胶/硅橡胶减振器研究[J].热加工工艺,2018,47(8):100-102.
ZHAO C, GAO C Y. Research on metal rubber/silastic damper for emitter base[J]. Hot Working Tehnology, 2018,47(8):100-102.
- [7] 陈津虎,金锐,李星,等.某型硅橡胶减振器的加速贮存实验技术研究[J].强度与环境,2013,40(1):54-57.
CHEN J H, JIN R, LI X, et al. Research of accelerated storage test of silicone-rubber vibration isolator[J]. Structure & Environment Engineering, 2013,40(1):54-57.
- [8] 杭超,苏尔敦,燕群,等.两种橡胶型发动机隔振器动力特性实验研究[J].实验力学,2019,34(1):157-165.
HANG C, SU E D, YAN Q, et al. Experimental investigation on dynamic characteristics of two kinds of rubber engine vibration isolator[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2019,34(1):157-165.
- [9] 闫普选,王玉峰,卢江荣,等.凹凸棒/石墨调改性氟橡胶复合材料摩擦磨损性能[J].润滑与密封,2017,42(8):111-114.
YAN P X, WANG Y F, LU J R, et al. Friction and wear properties of fluororubber nanocomposite modified by attapulgite and graphite[J]. Lubrication Engineering, 2017,42(8):111-114.
- [10] 张哲铭,杨雪,帅长庚.固体润滑剂对丁腈橡胶摩擦磨损和噪声性能的影响[J].塑料工业,2019,47(11):107-111.
ZHANG Z M, YANG X, SHUAI C G. Effects of solid lubricant on friction and wear properties and noise performance of nitrile butadiene rubber[J]. China Plastics Industry, 2019,47(11):107-111.
- [11] 童曦,伍江涛,高佳华.改性隐晶质石墨/炭黑/丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J].橡胶工业,2021,68(11):832-837.
TONG X, WU J T, GAO J H. Preparation and properties of modified CG/carbon black/NBR composites[J]. China Rubber Industry, 2021,68(11):832-837.
- [12] 豆高雅.膨胀石墨/丁腈橡胶复合材料的性能研究[J].橡塑技术与装备,2020,46(5):10-16.
DOU G Y. Study on properties of expanded graphite/nitrile rubber composites[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2020,46(5):10-16.
- [13] 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.
TU C C, WANG S, REN Y Z, et al. Dynamic mechanical properties of damping silicone rubber/styrene-butadiene rubber blend[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014,34(2):58-62.
- [14] 曾季,李文东. RPA2000橡胶加工分析仪对SBR1723和SBR1712E性能的研究[J].橡胶科技市场,2010,8(17):4-9.
ZENG J, LI W D. Study on properties of SBR1723 and SBR1712E by RPA2000 rubber processing analyzer[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2010,8(17):4-9.
- [15] 郭建华,曾幸荣,李红强,等.白色填料对氟橡胶/硅橡胶共混胶性能的影响[J].有机硅材料,2010,24(6):337-341.

GUO J H, ZENG X R, LI H Q, et al. Effects of white fillers on the properties of FKM/MVQ blends[J]. *Silicone Material*, 2010, 24 (6):

337-341.

收稿日期: 2022-02-02

Study on Dynamic Mechanical Properties of Damping Silicone Rubber Material Filled with Graphite

TU Chunchao^{1,2}, GUO Ruiyi^{1,2}, YU Beibei^{1,2}, WANG Dadong^{1,2}, HU Pengfei^{1,2}, REN Yuzhu^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials Co., Ltd, Beijing 100095, China)

Abstract: Graphite was added into SE2155 damping silicone rubber material by means of open mixing, and the physical properties and dynamic mechanical properties of graphite/SE2155 damping silicone rubber composite were studied. The results showed that, with the increase of graphite amount, the processing properties of graphite/SE2155 damping silicone rubber compound were deteriorated, the tensile strength of graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizate increased first and then decreased, and it reached 9.2 MPa when graphite amount was 10 phr. Graphite/SE2155 damping silicone rubber vulcanizate had better comprehensive properties when graphite amount was 5 phr. When graphite amount did not exceed 20 phr, the addition of graphite did not change the changing trend of the modulus and damping characteristics of SE2155 damping silicone rubber with temperature, frequency and strain.

Key words: damping silicone rubber; graphite; dynamic mechanical property; damping characteristic

天然橡胶企业运行困难重重

“浓缩胶乳原料胶乳短缺,导致出现胶乳原料价格与橡胶价格倒挂、固体全乳胶企业亏损现象;天然橡胶胶农弃割;局部疫情导致物流不畅,下游工厂停工;港口进口天然橡胶货物静置,企业生产成本大增;海运费居高不下;汇率波动影响橡胶套期保值……”近日,国内多家天然橡胶企业向中国橡胶工业协会(简称中橡协)橡胶材料专业委员会反映当前企业运行情况和遇到的困难,同时向中橡协和国家相关部门提出诉求和政策建议。

据云南天然橡胶产业集团有限公司常务副总经理马林飞介绍,近年来,受天然橡胶价格持续低迷影响,胶农收入逐年减少、年轻胶工不断流失以及弃割、砍树现象日益严重,“谁来割胶”的问题不断凸显。

与此同时,人工成本、生产原材料成本也持续走高,天然橡胶企业经营压力持续增大。据悉,目前天然橡胶割胶和抚管人工成本已超过1万元·t⁻¹。随着我国橡胶生产劳动力数量进入拐点,这一情况还会继续加重。橡胶加工原材料煤、甲酸等持续涨价,也导致橡胶加工生产成本不断升高。

青岛全美橡胶轮胎有限公司总经理王沛介绍称,2022年3月以来,由于疫情多点频发,山东青岛海关港口进口货物和快件单据管控严格,港口和海关静置期的设置延长了货物交割时间,让橡胶进口企业产生了巨额货物仓储费和港口堆存费,给企业经营带来很大负担。

此外,受汇率大幅波动影响,以人民币进行橡胶期货套期保值受到波及;因汇率管理工具和成本过高,也推升了部分橡胶企业的生产成本。对此,橡胶材料企业纷纷提出相关诉求和建议。海南天然橡胶产业集团股份有限公司提出了建立和完善天然橡胶保护区管护政策,加大对橡胶种植环节的支持力度,提高橡胶加工厂升级改造及产品研发的资金支持,加快促进落后产能淘汰等建议。

云南天然橡胶产业集团有限公司建议,应做好橡胶产业发展顶层设计,加大天然橡胶收储力度;加快推进“保税加工”工作,支持国有龙头企业在保税区加工橡胶产品;加大对“走出去”替代种植国有龙头企业的支持,以降低境外替代企业的生产资金压力。

(摘自《中国化工报》,2022-06-28)