

发泡工艺和发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料 阻尼吸声性能的影响

欧阳文宜, 刘 松, 姚 楚*, 曹果果, 游 峰, 江学良

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 研究硫化时间、硫化温度以及偶氮二甲酰胺(AC)发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料阻尼性能和吸声性能的影响。结果表明: 在165 ℃下硫化30 min时, 发泡丁基橡胶有最佳的阻尼性能; 在160 ℃下硫化50 min时, 发泡丁基橡胶有最佳的吸声性能。随着发泡剂AC的加入, 丁基橡胶发泡材料的阻尼性能和吸声性能均有明显提升。当发泡剂AC用量较小时, 材料阻尼性能较好; 当发泡剂AC用量为6份时, 材料吸声性能较好。

关键词: 丁基橡胶; 发泡工艺; 发泡剂用量; 阻尼性能; 吸声性能

中图分类号: TQ333. 6; TQ330. 38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

目前, 工业生产、交通运输以及社会生活等带来的振动噪声污染日趋严重, 会造成神经衰弱、失眠、头痛等神经官能症, 严重影响人类健康, 已成为世界范围内的主要环境问题之一^[1-2]。因此, 开发高性能的阻尼吸声材料具有重要的意义。

高分子材料由于其密度小、易成型, 已成为阻尼吸声材料领域研究的重点^[3-5]。橡胶材料作为一种重要的高分子材料, 具有内耗大、阻尼性能好等特点, 而且可以加入无机纳米粒子或者通过发泡成型等方式有效地控制其声学特性, 是一种理想的阻尼吸声材料^[6-8]。钱军民等^[9]利用岩棉改性乙丙橡胶与聚氯乙烯共混来制备发泡复合材料, 研究发现该复合材料的平均吸声系数较高(>0.5), 而且其低频吸声性能优于普通的多孔型吸声材料。黄勇等^[10]利用溶胶-凝胶法, 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 制备了内部含有大量孔隙且孔径可调(1.87~5.56 nm)的二氧化硅, 然后以制得的介孔二氧化硅为填料, 制备了1 000~5 000 Hz频率范围吸声的硅橡胶材料, 研究发现介孔二氧化硅含量及其内部孔径尺寸对硅橡胶吸声性能有较大影响。赵秀英等^[11]以受阻酚为填料、丁腈

橡胶为基体, 制备了一种高阻尼复合材料, 研究发现受阻酚由结晶态转变为无定形态, 进而在丁腈橡胶基体中富集, 在受阻酚分子之间和受阻酚与丁腈橡胶分子之间形成了很多氢键。除了丁腈橡胶的玻璃化转变外, 随着复合材料体系中分子间氢键的解离, 材料还呈现出两次异常的松弛过程, 从而使得复合材料具有很高的阻尼性能。

本工作以偶氮二甲酰胺(AC)为发泡剂、丁基橡胶为基体, 制备丁基橡胶发泡材料, 考察硫化时间、硫化温度以及发泡剂AC用量对丁基橡胶发泡材料阻尼性能和吸声性能的影响, 并结合材料微观形貌的分析, 研究合适的丁基橡胶发泡材料成型配方和工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

丁基橡胶, 牌号1751, 中国石油化工股份有限公司燕山分公司产品; 发泡剂AC, 上海伏瑞合化工有限公司产品。

1.2 试验配方

丁基橡胶 100, 炭黑 30, 氧化锌 6, 硬脂酸 1.5, 防老剂4010 2, 硫黄 1.5, 促进剂DM 2, 促进剂CZ 1, 发泡剂AC 变量。

1.3 试样制备

将丁基橡胶在苏州市弗仕瑞经贸有限公司购

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273154); 武汉工程大学大学生校长基金资助项目(2016035)

作者简介: 欧阳文宜(1996—), 女, 安徽太湖人, 武汉工程大学在读本科生, 主要从事声学功能复合材料的研究。

*通信联系人(chuyao@wit.edu.cn)

买的2XB型双辊开炼机上薄通包辊,然后依次加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、促进剂DM、促进剂CZ、防老剂4010、发泡剂AC,薄通10次后得混炼胶。混炼胶在浙江湖州东方机械有限公司生产的平板硫化机上以不同温度和时间发泡成型。

1.4 测试分析

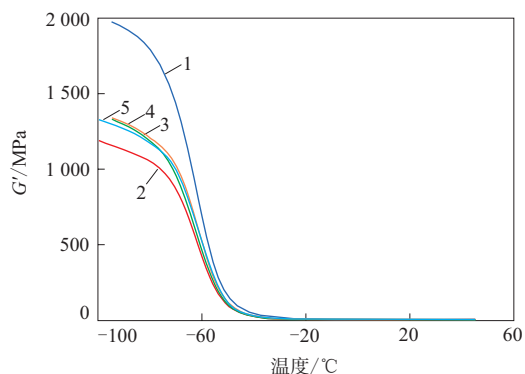
采用美国TA公司的Q800型动态力学分析仪按照GB/T 18258—2000进行测试材料阻尼性能:将试样裁成20 mm×5 mm×1 mm条状,采用拉伸模式,控制应变为0.01%,温度范围为-100~50℃,升温速率为3℃·min⁻¹,频率为10 Hz;采用JTZB吸声系数测试系统对材料的吸声性能进行测试:将吸声试样裁剪成底面直径为100 mm、厚度为20 mm的圆柱状试样,使用1/3倍频程,测试材料在200~2 000 Hz频率范围内的吸声系数;将试样置于液氮中浸泡30 min后取出,快速脆断,断面喷金后,采用日本JEOL公司的Hitachi S-530型扫描电子显微镜(SEM)对填料的分散情况、泡孔分布、孔径大小等进行观察。

2 结果与讨论

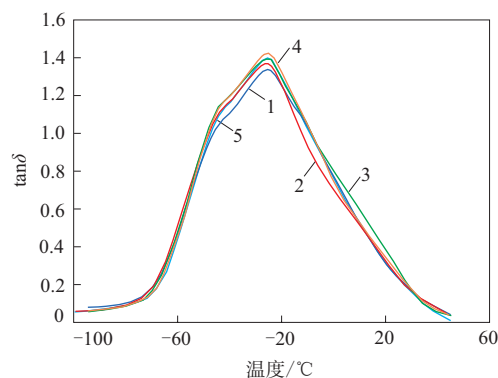
2.1 硫化工艺对丁基橡胶发泡材料阻尼性能的影响

在硫化温度为165℃和发泡剂AC用量为6份的条件下,硫化时间对发泡丁基橡胶阻尼性能的影响如图1所示。 G' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图1(a)可以看出,硫化时间为15 min时,发泡丁基橡胶有最大的 G' ,在其他硫化时间下, G' 相差不大。从图1(b)可以看出,硫化时间对发泡丁基橡胶阻尼性能有一定的影响,在温度为-25℃时,有最大 $\tan\delta$,有效阻尼温域为-65~20℃,在-45℃处有一肩峰,为丁基橡胶特有的液-液转变峰,不同硫化时间下的有效阻尼温域相差不大,但大小不一,由大到小所对应的硫化时间分别为30,35,25,20,15 min。硫化时间为15 min时,发泡丁基橡胶的 $\tan\delta$ 最低,20 min时 $\tan\delta$ 略高,25与35 min时均有较高的 $\tan\delta$,30 min时有最大 $\tan\delta$,其值为1.44。这是因为当能量通过小而密集的泡孔时有更大的损耗,硫化时间15 min时,产生的泡孔太少,能量损耗较小,阻尼性能较差;硫化时间为20 min时,泡孔太大,能量损耗也较小,而硫化时间为



(a) G' -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

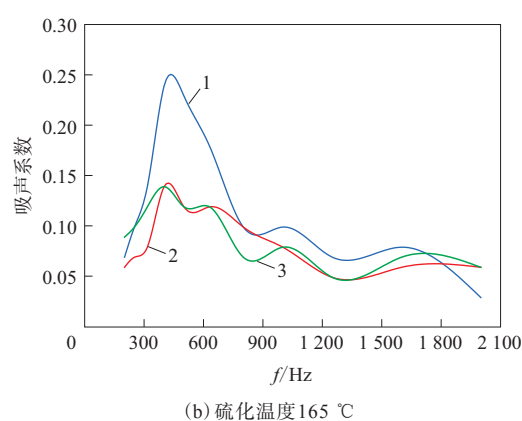
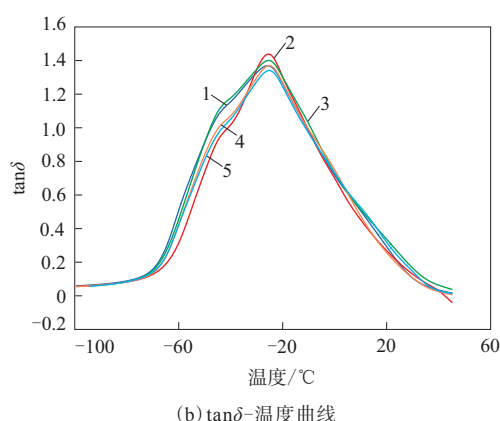
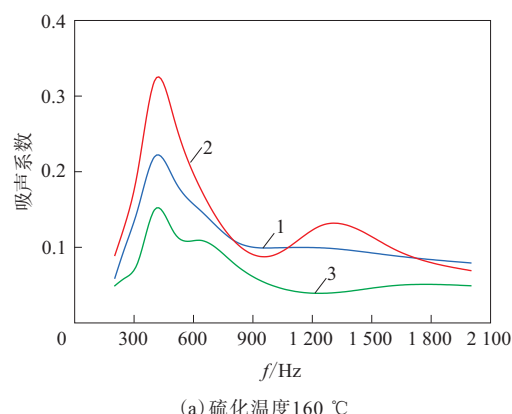
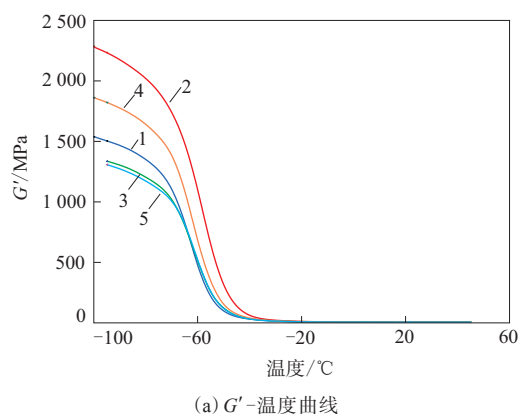
硫化时间/min: 1—15; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35。

图1 硫化时间对丁基橡胶发泡材料阻尼性能的影响

30 min时,产生的泡孔小而密集,能量通过时,会通过与孔壁的摩擦、波形转换、弛豫作用等产生较大的内耗,阻尼性能提高。

在硫化时间为30 min和发泡剂AC用量为6份的条件下,硫化温度对发泡丁基橡胶阻尼性能的影响如图2所示。

从图2(a)可以看出:硫化温度为160℃时,发泡丁基橡胶有最高的 G' ;硫化温度为170和155℃时, G' 较低;硫化温度为165和175℃时, G' 最低。从图2(b)可以看出,硫化温度为160℃时,有着最高的 $\tan\delta$,其值为1.491,但在整个有效阻尼温域内,其 $\tan\delta$ 都比硫化温度为165℃时小一些,且硫化温度为165℃时发泡丁基橡胶的最大 $\tan\delta$ 值为1.44,比硫化温度为160℃的略小,故硫化温度为165℃时,发泡丁基橡胶有着最佳的阻尼性能。产生这种现象是因为硫化温度为170和175℃时,发泡剂大量分解,产生的气压太大,破坏了大部分交联键,会有大量的泡孔坍塌,产生并孔现象,形成



硫化温度/°C: 1—155; 2—160; 3—165; 4—170; 5—175。

硫化时间/min: 1—40; 2—50; 3—60。

图2 硫化温度对丁基橡胶发泡材料阻尼性能的影响
很多有缺陷的泡孔,进一步降低了阻尼性能。硫化温度为155 °C时,发泡剂分解速度又太低,气压不足以破坏交联键,产生的泡孔较少,能量损耗也较小。而硫化温度为160和165 °C时,发泡剂分解速度达到一定程度,而且与丁基橡胶硫化速度达到了动态平衡,此时产生较多孔径较均匀的泡孔,能量通过时,会有较大的损耗,阻尼性能也进一步提升。

2.2 硫化工艺对丁基橡胶发泡材料吸声性能的影响

硫化工艺对发泡丁基橡胶吸声性能的影响如图3所示。

从图3(a)可以看出,在160 °C的硫化温度下,硫化50 min时发泡丁基橡胶有着最高的吸声性能,在400 Hz时获得最大吸声系数(0.32);硫化时间为40 min时发泡丁基橡胶的吸声性能较差,硫化时间为60 min时发泡丁基橡胶的吸声性能最差。这是由于吸声件较厚,传热需要一定的时间,硫化时

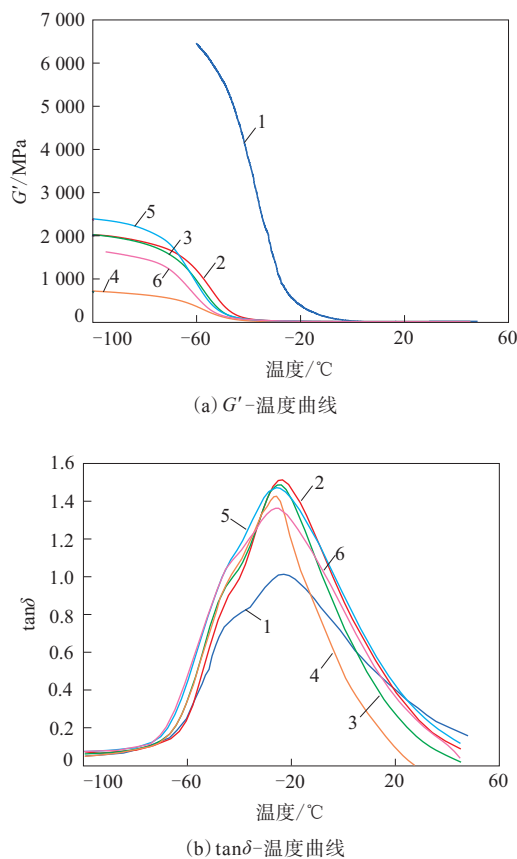
图3 硫化工艺对丁基橡胶发泡材料吸声性能的影响
间为40 min时,热量传递到丁基橡胶内部中心区域时,硫化发泡时间较短,还没有发泡完全就开始降温到室温,内部发泡不足,发泡效果不佳,吸声性能较差。硫化时间为60 min时,此时交联大部分处于过硫化期,硫化速率已开始下降,而发泡剂大量分解,产生的气体完全破坏了交联,导致丁基橡胶内部泡孔坍塌,出模后,内部将会有鼓泡现象,外部也会开裂,最后发泡丁基橡胶形貌不完整,吸声效果较差。而硫化时间为50 min时,外部的热量传递到内部后,有充足的时间硫化发泡,不至于产生严重的过硫化现象,此时形成的发泡丁基橡胶表面形貌完整,内部泡孔较均匀,吸声性能较好。

从图3(b)可以看出,在165 °C的硫化温度下,硫化40 min后再保压冷却到室温时制备的发泡丁基橡胶有着最佳的吸声性能,在400 Hz时获得最大吸声系数(0.24);硫化50和60 min时发泡丁基橡胶的吸声性能很差。这是由于硫化温度为165 °C时,硫化时间为50 min的丁基橡胶绝大部分已经过硫

化,导致吸声性能明显下降。比较图3(a)和(b)可知,在160℃下硫化50 min后保压冷却的发泡丁基橡胶的吸声性能优于在165℃下硫化40 min保压冷却的吸声性能,这说明对发泡丁基橡胶吸声材料而言,低温、长时间硫化制备工艺比高温、短时间硫化制备工艺更好。

2.3 发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料阻尼性能的影响

在硫化温度为160℃和硫化时间为50 min的条件下,发泡剂用量对发泡丁基橡胶阻尼性能的影响如图4所示。



发泡剂用量/份: 1—0; 2—3; 3—6; 4—9; 5—12; 6—15。

图4 发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料阻尼性能的影响

从图4(a)可以看出,发泡丁基橡胶的 G' 明显降低,这说明发泡丁基橡胶储存弹性形变的能力减小,即受外力时形变量增大。这是由于发泡丁基橡胶内部含有较多的泡孔,分子运动所受阻碍变小,即便在低温下依然能保持一定的运动能力,因此在外加负荷一定的情况下能产生更大的形

变,从而使 G' 降低。

从图4(b)可以看出,发泡丁基橡胶的阻尼性能有着极大的提升,这是由于发泡丁基橡胶内部含有较多的泡孔,当能量通过时,会与泡孔壁产生摩擦,有着更大的内耗,从而提高了其阻尼性能。随着发泡剂用量的增大,发泡丁基橡胶的阻尼性能逐渐降低。这是由于当发泡剂用量较小时,发气量不是很大,产生的泡孔较小且为闭孔,随着发泡剂用量的增大,泡孔逐渐变多,且泡孔逐渐由闭孔变成开孔,继续增大发泡剂用量,将产生并孔现象,形成较大的开孔。

2.4 发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料吸声性能的影响

发泡剂用量对发泡丁基橡胶吸声性能的影响如图5所示(硫化条件为160℃×50 min)。

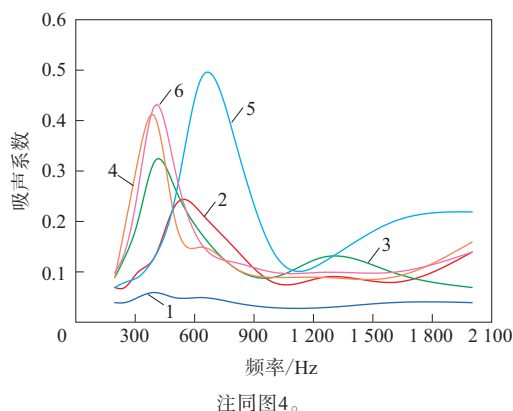


图5 发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料吸声性能的影响

从图5可知,发泡丁基橡胶的吸声性能有很大的提高,且随着发泡剂用量的增大,其吸声性能也不断提高。在频率为630 Hz时,有最大吸声系数(0.48),此时发泡剂用量为12份;发泡剂用量分别为15和9份时,在400 Hz的频率下有最大吸声系数,分别为0.43和0.41。由于吸声件较厚,当发泡剂用量在9份以上时,在硫化过程中发泡剂大量分解,发气量过大,即使通过保压冷却的方法,依然得不到表面形貌完整、内部泡孔均匀的发泡丁基橡胶,脱模后的发泡丁基橡胶表面总是会大面积开裂,甚至会从中间爆裂开,导致测试结果出现较大误差。故最后使用6份发泡剂,此时发泡丁基橡胶表面形貌完整,内部结构完好,不会发生开裂现象,此时在400 Hz的频率下有最大吸声系数

(0.32)。后期可以尝试不同的硫化成型方式,以消除发泡剂用过小时发泡丁基橡胶表面不完整的现象。

2.5 发泡剂用量对丁基橡胶发泡材料微观形貌的影响

不同发泡剂用量下2 mm厚发泡丁基橡胶的SEM照片如图6所示。

从图6可以看出:发泡剂用量为3份时,泡孔比较少,且大多为闭孔;当发泡剂用量达到6份时,泡孔少而密集,且多为闭孔;随着发泡剂用量的继续增大,泡孔继续增多,且逐渐由闭孔转变为开孔;当发泡剂用量为9份时,已经大多是混合孔;当发泡剂用量为12份时,发生了严重的并孔、泡孔坍塌现象,形成较多较大的开孔结构;当发泡剂用量为15份时,此时泡孔较密集,泡孔形态不均匀,产生并孔现象。这是发泡剂分解产生的气体量不同所带来的影响。

3 结论

(1)在165℃下硫化30 min时,发泡丁基橡胶有着最佳的阻尼性能,在-25℃时达最大 $\tan\delta$ 值1.44;在160℃下硫化50 min后再保压冷却到室温

时,发泡丁基橡胶有最佳的吸声性能,在400 Hz时获得最大吸声系数0.32。

(2)发泡丁基橡胶的阻尼性能有着明显的提高,当发泡剂用量较小时材料阻尼性能较好;发泡丁基橡胶的吸声性能也有着显著的提升,当发泡剂用量为6份时,得到的泡孔少而密集,且多为闭孔结构,材料吸声性能较好。

参考文献:

- [1] 唐兆民. 噪声污染的现状、危害及其治理[J]. 生态经济, 2017, 33(1): 6-9.
- [2] Neves E, Gibbs B. Low Frequency Impact Sound Transmission in Dwellings through Homogeneous Concrete Floors and Floating Floors[J]. Applied Acoustics, 2011, 72(4): 177-189.
- [3] 肖大玲, 刘俊杰, 赵秀英, 等. 聚合物基阻尼材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2): 121-127.
- [4] 刘云路, 曾竟成, 杨金水. 橡胶水下吸声材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2016, 63(8): 506-510.
- [5] 丁国芳, 周安伟, 石耀刚, 等. 丁基橡胶阻尼材料的耐热空气老化性能及老化机理研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(4): 202-205.
- [6] 杜华太, 李斌, 刘萍, 等. 声学功能橡胶研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2013, 34(6): 78-81.
- [7] Chen Y. Acoustics Functional Rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 25(1): 55-62.
- [8] Benkreira H, Khan A, Horoshenkov K. Impact Sound Transmission

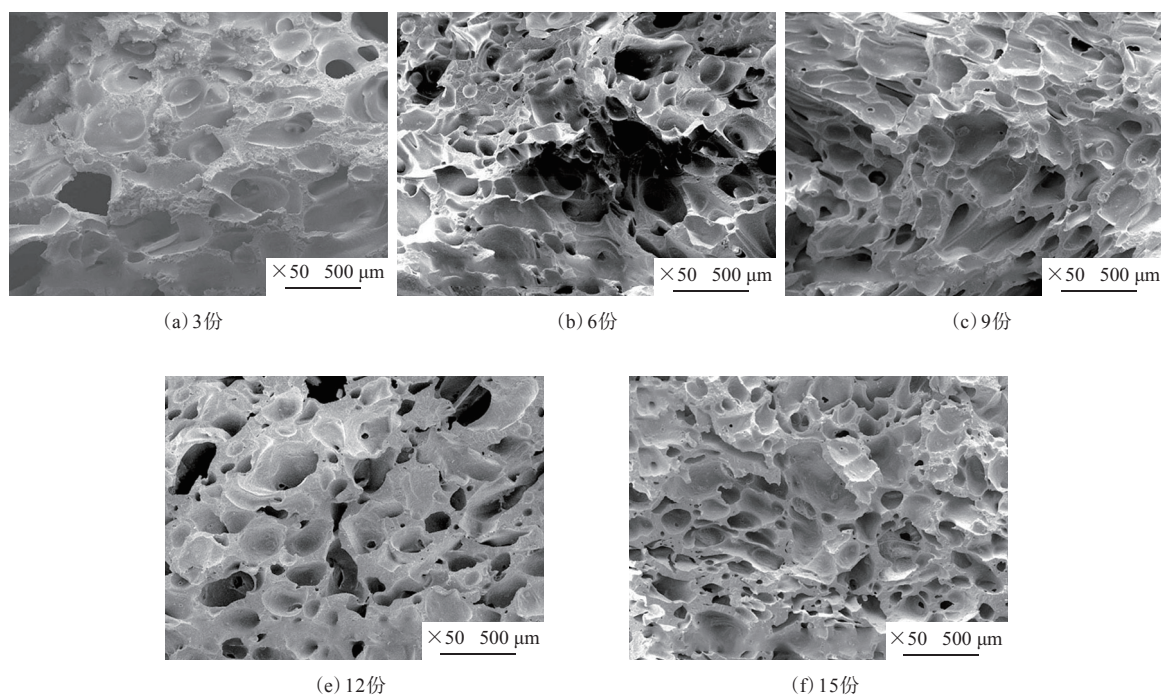


图6 不同发泡剂用量下2 mm厚发泡丁基橡胶的SEM照片

- Provided by Concrete Layers Incorporating Cork Granules[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66 (18) : 4157-4171.
- [9] 钱军民, 李旭祥. 橡塑型泡沫吸声材料的研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13 (3) : 309-311.
- [10] 黄勇. 介孔二氧化硅改性硅橡胶及吸声性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2014.
- [11] Zhao X, Xiang P, Tian M, etc. Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Nanocomposites with Improved Strength and High Damping Performance[J]. Polymer, 2007, 48 (20) : 6056-6063.
- 收稿日期: 2017-04-02

Effects of Foaming Process and Amount of Foaming Agent on Damping and Sound Absorption Performance of Butyl Rubber Foam

OUYANG Wenyi, LIU Song, YAO Chu, CAO Guoguo, YOU Feng, JIANG Xueliang

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: The effects of vulcanizing time, vulcanizing temperature and amount of foaming agent AC on damping and sound absorption performance of IIR foam were investigated. The results showed that, the damping property of the foam cured at $165\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ foaming process was the best and the sound absorption performance of the foam cured at $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 50\text{ min}$ was the best. With the addition of foaming agent AC, the damping and sound absorption performance of the foam were improved significantly. With the addition of a little foaming agent AC, the damping performance of the foam was good. While the sound absorption performance of the foam was good at 6 phr foaming agent AC.

Key words: butyl rubber; foaming process; amount of foaming agent; damping property; sound absorption performance