

氯化丁基橡胶/聚(甲基)丙烯酸酯共混物阻尼性能研究*

何显儒¹ 黄光速^{1**} 周洪¹ 江璐霞¹ 赵小东² 张俊² 王建华²

(¹四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

(²中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 制备了一系列氯化丁基橡胶(CIIR)/聚(甲基)丙烯酸酯(PMAc)共混复合物. DMA, DSC 对这些共混物的研究表明, 无论是共交联体系还是非共交联体系, CIIR/PMAc 共混物均能将 CIIR 有效阻尼功能区移向高温; FTIR 分析及抽提实验证明了前一体系 CIIR/PMAc 共混物中共交联结构的存在; TEM 研究发现, 共交联改变了 CIIR/PMAc 共混物的微观形貌. 研究表明, 不同组成和结构的 PMAc 的引入, 导致共混物中 CIIR 的 T_{01} 转变和 T_g 转变受到不同程度的抑制, 因此引起由共交联体系和非共交联体系制得的 CIIR/PMAc 共混物显示出不同的阻尼行为.

关键词 氯化丁基橡胶, 共混, (甲基)丙烯酸酯共聚物, 阻尼性能

丁基橡胶由于其特有的液-液转变(T_{01} 转变)和其玻璃化转变(T_g 转变)一起构成了一个高强度的阻尼耗散区, 本身具有较好的阻尼性能^[1-4]. 但在该转变区中, 高阻尼值的有效阻尼功能区主要集中在低温部分, 0℃以上, 阻尼值偏低; +15℃以上, 几近丧失阻尼功能. 为拓宽丁基橡胶的有效阻尼功能区, 国内外学者做了大量研究, 其主要研究结果可概括为(1)和其它弹性体并用^[5,6], 由于为橡胶-橡胶并用体系, T_g 相差不大, 这种方法不能改进丁基橡胶的高温阻尼性能, 仅限于对丁基橡胶低温阻尼性能及其它综合性能的改进; (2)与塑料通过动态硫化进行共混, 台湾学者廖福生等^[7]对丁基橡胶与聚丙烯动态硫化共混物的动态力学性能进行研究后指出, 随着聚丙烯的加入, 由于“热应力”效应, 丁基橡胶的 T_{01} 将向低温移动, 同时其转变强度大幅下降, 加之受聚丙烯自身阻尼性能的限制, 最终导致材料在高温部分阻尼值仍较低, 在 +15℃以上, $\tan \delta_{\max} < 0.3$; (3)增容共混, Kimura 等^[8]加入丁基橡胶-酚醛树脂-聚酰胺的嵌段共聚物(IIR-PR-PA)作增容剂, 将丁基橡胶和聚酰胺共混. 加入共聚物作增容剂后, 共混物的物理机械性能大为提高, 高温阻尼性能得以改善. 但是由于聚酰胺本身阻尼值不高, 导致 IIR/PA 共混复合物的高温阻尼值仍然偏低, 在 10℃以上 $\tan \delta_{\max} < 0.15$. 以上工作虽然在一定程度上拓宽

了丁基橡胶高温阻尼功能区, 但其高温部分阻尼值仍然偏低, 不能满足实际工程需要. 氯化丁基橡胶(CIIR)是一种经氯化改性的丁基橡胶, 在保持丁基橡胶阻尼特性的同时, 硫化活性更高, 极性较大, 与其它聚合物相容性相对较好. (甲基)丙烯酸酯类聚合物(PMAc)大多具有较好的阻尼性能, 且单体种类多, 价格低, 通过调整单体的种类和配比可以合成多种丙烯酸酯共聚物. 本文选取 CIIR 为基体材料, 将其与 PMAc 进行共混复合, 将 CIIR 有效阻尼功能区向高温拓展, 提高了其高温阻尼性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

氯化丁基橡胶(CIIR, 工业级), 丙烯酸乙酯(EA, 聚合级), 甲基丙烯酸丁酯(BMA, 聚合级), 活性单体, 丙烯酸环氧酯(聚合级), 酚醛树脂(PR, 工业级), 其它硫化配合剂(化学纯).

1.2 丙烯酸酯共聚物的合成

将去离子水, 引发剂、乳化剂、PH 缓冲剂、链转移剂和丙烯酸酯混合单体加入 1000 mL 三颈瓶, 在氮气保护下, 升温至反应温度进行聚合反应, 反应结束后, 经破乳, 洗涤, 干燥, 得到固体生胶.

1.3 共混物的制备

将一定比例的氯化丁基橡胶和聚丙烯酸酯在

* 2003-11-26 收稿, 2004-06-06 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 10276025); ** 通讯联系人

双辊混炼机上加热混炼,制得共混胶;加入硫化剂、硫化活性剂和填料后,再将混炼好的胶片置入模具中,于 160 ~ 180℃,5 ~ 10 MPa 下,在平板硫化机上硫化 10 ~ 25 min,制得共混橡胶试片。

1.4 测试与表征

共混物力学性能测试,采用英国 Instron 4302 型万能材料试验机按 GB/T1040-92 测试试样的拉伸强度、断裂伸长率及杨氏模量。TEM 测试,通过液氮冷冻超薄切片,四氧化钨染色制得样品,采用 JEM100-CX 型透射电镜对 IPN 微相结构进行分析。DSC 测试,采用美国 TA 公司 DSC 2910 测试,升温速度 10 K/min。DMA 测试,采用美国 TA 公司的 2980 DMA V1.40 型动态力学谱仪测试,采用单悬臂模式。测试条件,升温速度 2 K/min;测试频率 1 Hz, 10 Hz, 40 Hz, 80 Hz, 125 Hz, 采用 10 Hz 的测试结果进行讨论。FTIR 测试,样品分别经丙酮和环己烷交替抽提 72 h,除去可溶物后,进行红外测试。采用 Nicolet 360 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 非共硫化的 CIIR/PMAc 共混物阻尼性能研究

根据 Sperling 提出的基团贡献分析法^[9],聚丙烯酸乙酯 (PEA) 和聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 均具有较好的阻尼性能。同时,因为两种丙烯酸酯类聚合物间良好的相容性,其无规共聚物 PMAc 可呈现出相容性聚合物的特征,即由它们以不同比例所制得的共聚物,只出现一个内耗转变峰,且其 T_g 可以在两种均聚物的 T_g 之间调节。由于两种丙烯酸酯的侧酯基上碳原子数不同及 BMA 带有甲基,由不同结构的 PMAc 和 CIIR 制得的共混物的阻尼性能将发生变化。

IIR (CIIR) 具有两个转变^[1-4],一是 -55℃ 左右的 T_g 转变;二是 -30 ~ -20℃ 左右的 T_{II} 转变。 T_{II} 转变最早由 Boyer 利用线性回归的方法发现,后来经许多高分子物理学家利用 DMA,介电松弛谱及 C^{13} -NMR 等得到进一步证实。但是,对 T_{II} 转变的确切机理目前尚无确切的解释。一般认为它是聚异丁烯 (PIB) 在松弛过程中大分子链段的短程有序被破坏或局部解缠的慢松弛所致。 T_{II} 转变对于 IIR (CIIR) 及其复合材料的阻尼性能的重要性在于它的转变峰强度达 1.4 以上,远远高于 IIR

(CIIR) 的 T_g 转变。

图 1 是在非共交联体系中将不同第二组分的 PMAc 与 CIIR 共混之后,其 CIIR/PMAc 共混物的 $\tan\delta$ - T 曲线。在此 3 条曲线上均可见 CIIR/PMAc 共混物内耗峰上的 3 个转变,-40℃ 左右为共混物中 CIIR 组分所对应的 T_g 转变,-20℃ 左右为 CIIR 组分所对应的 T_{II} 转变,而 0 ~ 20℃ 范围内的峰则对应于 PMAc 组分的 T_g 转变。比较 3 条曲线可以发现,在保持 CIIR 与 PMAc 共混比率不变的情况下,当第二组分为 PEA 均聚物时,低温肩峰高度低于高温肩峰。随着第二组分 PMAc 中 BMA 摩尔分数增加,CIIR/PMAc 共混物内耗峰上的高温肩峰移向高温。且低温肩峰高度上升,高温肩峰高度下降。当 PMAc 中 BMA 摩尔分数达到 0.32 时,高温肩峰高度与低温肩峰持平,两肩峰之间形成一个有浅谷的耗散平台。进一步增加 BMA 的摩尔分数,高温和低温肩峰均下降,两肩峰高度保持相等,两肩峰之间峰谷加深。这是因为当第二组分 PMAc 为 PEA 均聚物时,极性较小,和 CIIR 相容性较好,且其 T_g 转变与 CIIR 的 T_{II} 转变温位接近,可以认为部分 CIIR 溶入 PEA 相中,使 PEA 组分所对应的高温肩峰相对上升,CIIR 组分所对应的低温肩峰相对下降;也可以认为在没有交联剂的强迫互容的条件下,由 PEA 均聚物构成的 PMAc 比由 P(EA-BMA) 构成的 PMAc 与 CIIR 的相容性更好,所以在 $\tan\delta$ - T 图上显示出 PEA 对 CIIR T_{II} 转变的抑制作用更大。随着 BMA 结构单元的引入,第二组分 PMAc 的极性增加,两组分间的相容性下降,且 PMAc T_g 转变的温位和 CIIR T_{II} 转变的温位的间距增大,PMAc 开始显示出自身独立的转变行为。这一方面表现为在该共混物中,PMAc 组分对 CIIR T_{II} 转变的抑制作用减弱,使 CIIR 组分

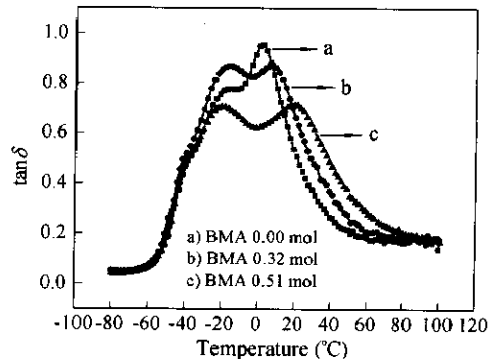


Fig. 1 The $\tan\delta$ versus temperature curve of CIIR/PMAc blends

的 T_{11} 转变强度比它与 PEA 混合时有所上升;另一方面反映出 CIIR 在 PMAc 中溶解度降低,导致对应于 PMAc T_g 转变的高温肩峰有一定下降.进一步增加第二组分 PMAc 中 BMA 的摩尔比率,随着共混物组分间相容性进一步下降,其协同作用减弱,峰谷加深,PMAc 组分 T_g 转变的温位升高,两肩峰之间距离增大,耗散平台的温度范围增大.由此可知,共混物的阻尼功能区主要由 PMAc 的 T_g 转变与 CIIR T_{11} 转变决定,在非共交联的情况下,阻尼功能区的形状在一定程度上取决于两相的相容性.

2.2 共硫化 CIIR/PMAc 共混物阻尼性能研究

图 2 为带有活性交联点且由不同摩尔比率的 EA 和 BMA 合成的 PMAc 与 CIIR 共混制得的共混物的 $\tan\delta-T$ 曲线.由图 2 可见,在保持其它条件不变的情况下,当第二组分为 PEA 均聚物时, $\tan\delta-T$ 曲线形成一个观察不到明显分峰现象的转变峰,随着第二组分 PMAc 中 BMA 摩尔比率增加,该转变峰加宽,高度降低.当 BMA 摩尔分数达到 0.17 时,转变峰出现高温和低温两个肩峰,对应于 CIIR T_{11} 转变的低温肩峰向低温移动.随着 BMA 摩尔比率进一步增加, PMAc 的 T_g 转变峰所对应的高温肩峰向高温移动,它与低温肩峰所对应的 CIIR T_{11} 转变峰之间的宽度增加.同时,随着 BMA 摩尔比率增加,共混物中 CIIR 组分所对应的 T_{11} 转变强度陡然下降.显然,与非共交联体系相比较,在共交联情况下, BMA 摩尔比率越高, CIIR T_{11} 转变受到的抑制越大.这个规律似乎与非共交联的情况相异.事实上,当第二组分为由 PEA 均聚物构成的 PMAc 时,如前所述, PEA 本身与 CIIR 有较大的相容性,再加之共交联效应,两组分之间因

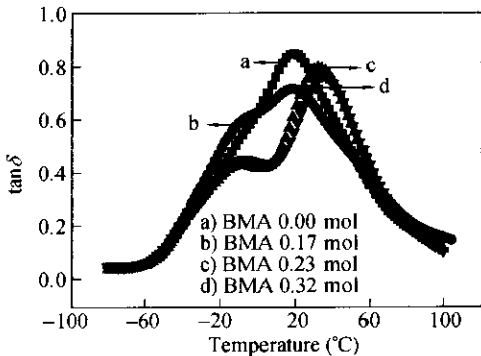


Fig. 2 The $\tan\delta$ versus temperature curves of CIIR/PMAc blends

较大的界面结合强度形成较厚的界面层,两相相容性进一步增加, CIIR T_{11} 转变及 T_g 转变的特征峰几乎完全消失,与 PMAc 合并为一个观察不到明显分峰现象的转变峰.当 P(EA-BMA) 共聚物中 BMA 摩尔比率增加时,第二组分 PMAc 共聚物的 T_g 升高,但在共交联体系中, CIIR 与 PMAc 之间由交联产生的强迫互容效应不允许 PMAc 与 CIIR 产生较大相分离.

在亲密接触的条件下,随着温度上升, PMAc 膨胀系数与 CIIR 膨胀系数的差别增大,溶于 PMAc 中的 CIIR 在温度变化时受到的“热应力”增大,致使 CIIR 的 T_{11} 转变强度下降,对应的低温肩峰降低,这种现象随着 BMA 摩尔比率增加愈加明显.图 3 为 CIIR 和几种带活性交联点的丙烯酸酯共聚物(C-PMAc)的共混物的 DSC 曲线.由该曲线可见,共混物均出现两个转变,第一个转变与 CIIR 组分的 T_g 转变相对应,而第二个转变分别与由 Fox 方程计算得到的丙烯酸酯共聚物的 T_g 值相近似,但两转变点之间观察不到第三个转变.这表明 DMA 图上对阻尼功能贡献最大的 CIIR T_{11} 转变是一种由“慢松弛”行为引起的比较弱的液-液转变.

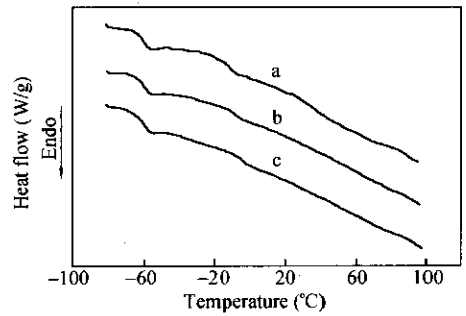


Fig. 3 The DSC curves of CIIR/PMAc blends
a) P(EA-BMA) (BMA 0.00 mol); b) P(EA-BMA) (BMA 0.17 mol); c) P(EA-BMA) (BMA 0.32 mol)

2.3 CIIR/PMAc 共混物的交联结构和阻尼性能

图 4、图 5 分别为 CIIR/PEA、CIIR/P(EA-BMA) (其中 BMA 摩尔分率为 0.32) 共混物的 $\tan\delta-T$ 曲线,由图 4 可见,当 PEA 带上活性交联点(C-PEA)并参与交联后,共交联共混物的转变峰几乎合并为一个峰,移向高温,强度出现下降.

从图 5 同样也可以看到,在相同 BMA 摩尔分数的 PMAc 中引入交联活性点产生共交联后, PMAc 组分对应的高温肩峰向高温移动,其高温肩峰及

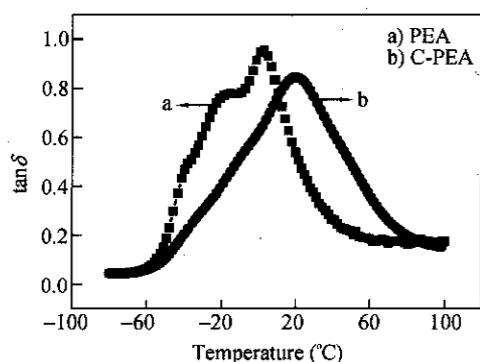


Fig. 4 The $\tan\delta$ versus temperature curve of CIIR/PEA blends

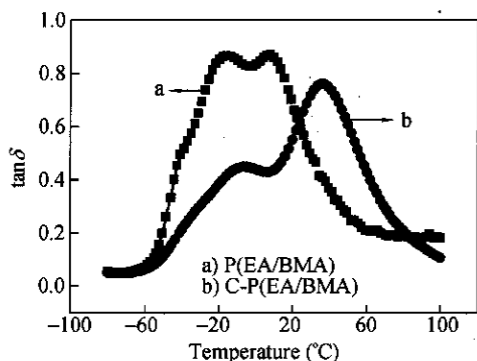


Fig. 5 The $\tan\delta$ versus temperature curve of CIIR/P(EA/BMA) blends

低温肩峰的高度均出现下降,且低温肩峰的下降幅度大于高温肩峰.出现上述现象的原因是由于随着第二组分 PMAc 参与交联,其 T_g 温位升高,对应于 PMAc 的高温肩峰移向高温,同时,随着第二组分 PMAc 参与交联,共混物中的大分子链段运动受到抑制,转变峰强度下降;而低温肩峰强度下降更多则反应了在共交联体系中 CIIR T_{11} 链段松弛对共交联产生的抑制作用似乎更加敏感.

共交联和非共交联的 PEA/CIIR 共混物的透射电镜(TEM)照片分别如图 6、图 7 所示.根据染色原理,TEM 照片中的黑相为被着色的 PMAc 相,而白相为未被着色的 CIIR 相.由图 6 可见,非共交联的 CIIR/PMAc 共混物为典型的单相连续形貌,其中 PMAc 为分散相,CIIR 为连续相,相畴为 100~200 nm.而由图 7 可见,当两组分发生共交联后,部分 CIIR 与 PEA 形成过渡层而进入 PEA 相,使黑相体积分数明显增加.在 CIIR/PMAc 比率不变的情况下,相形貌发生畸变,形成一种类似于双相连续的相态结构.同时由于这种两相之间界面层增厚,两相相容性的增加,使 PMAc 对 CIIR 的

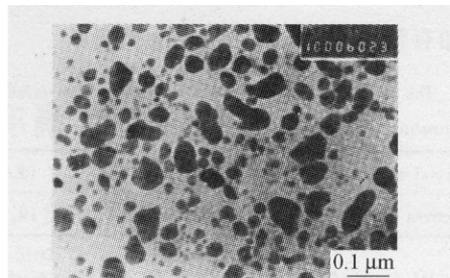


Fig. 6 The TEM image of CIIR/PEA blend

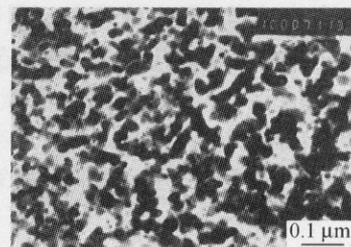


Fig. 7 The TEM image of CIIR/c-PEA blend

“热应力”效应增强^[4], T_{11} 转变受到一定抑制;而大量的 CIIR 进入界面层,使 CIIR 相体积分数下降,二者共同作用使 CIIR 所对应的低温转变肩峰的高度较大幅度下降.经 PMAc 的良溶剂丙酮和 CIIR 的良溶剂环己烷交替抽提 72 h 的共硫化 CIIR/PMAc 共混物样品和硫化的 CIIR 和 PMAc 样品的 FTIR 谱图如图 8 所示.

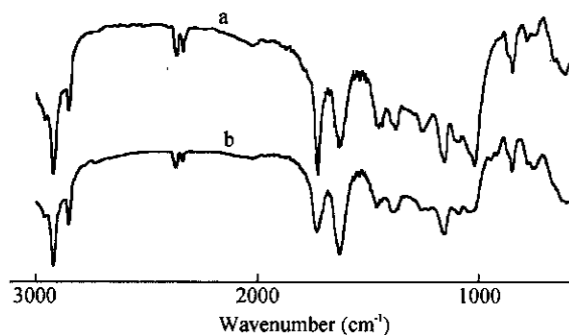


Fig. 8 The FTIR spectra of PEA and CIIR/PEA blend
a) PEA; b) CIIR/PEA blend

对比 PEA 及 CIIR/PEA 共混物的 FTIR 可见,在共混物谱图中,1730 cm^{-1} 左右 PEA 的羰基特征吸收峰依然存在,而在 1390 cm^{-1} 及 1367 cm^{-1} 处 CIIR 中季碳原子上甲基 C—H 对称弯曲振动的特征双峰和在 1381 cm^{-1} 处 PEA 侧链甲基 C—H 对称弯曲振动特征吸收峰重叠,形成一个宽峰.由此可知,经抽提后,共交联共混物中 CIIR 和 PMAc 两种组分均存在,表明两组分形成了共交联结构.

表 1 为在 CIIR/PMAc 共交联和非共交联的共混物中对 PEA 进行抽提所得到的结果,它进一步

证明加有活性点的 C-PEA 参与了交联。

Table 1 The extractives content in CIIR/PEA blends *co*-crosslinked and non-*co*-crosslinked

Second composition	C-PEA	PEA
Extractives content (%)	0.06	19.7

由以上实验结果可知,在共交联体系中,由于 PMAc 和 CIIR 均参与了交联反应,使两组分之间的结合强度大为改善,相容性增加;同时使组分间的混合程度及相形貌发生变化.合乎逻辑地,共交联抑制了 CIIR 的 T_{11} 转变及 PMAc 的 T_g 转变,

导致共交联 CIIR/PMAc 共混物相对于非共交联的 CIIR/PMAc 共混物的分峰现象减轻,但阻尼值降低,产生不同的阻尼行为。

通过将 CIIR/PMAc 共混复合,制得一种新型阻尼材料.无论是共交联体系还是非共交联体系,CIIR/PMAc 共混物均能将 CIIR 阻尼功能区移向高温;而在前一体系中,CIIR 和 PMAc 形成共交联结构,改善了两相的相容性,导致其微相结构发生很大的变化,且导致它和非共交联体系的 CIIR/PMA 呈现不同的阻尼行为。

REFERENCES

- 1 Dutta N K, Tripathy D K. *Poly Degrad Stab*, 1990, 30: 231 ~ 239
- 2 Sanders J F, Ferry J D. *Macromolecules*, 1975, 7: 681 ~ 672
- 3 Boyer R F. *Order in the Amorphous State of Polymers*. New York: Plenum, 1987. 135 ~ 156
- 4 Wang Zuoling (王作龄). *World Rubber Industry (世界橡胶工业)*, 1999, 26(5): 2 ~ 9
- 5 Botros S H. *Poly Degrad Stab*, 1998, 62: 471 ~ 477
- 6 Botros S H, Abdel-Nour K N. *Poly Degrad Stab*, 1998, 62: 479 ~ 845
- 7 Liao Fu Sen, Su Annm chung, Tzu Chien. *Polymer*, 1994, 35(12): 2579 ~ 2586
- 8 Kimura Kenzo, Goto Shin-Ichiro, Yamamoto Tohel. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 3548 ~ 3552
- 9 Chang M C O, Thmas D A, Sperling L H. *J Polym Sci Polym Physics*, 1988, 21: 1627 ~ 1640

INVESTIGATION ON THE DAMPING BEHAVIOR OF CIIR/PMAc BLENDS

HE Xianru¹, HUANG Guangsu¹, ZHOU Hong¹, JIANG Luxia¹, ZHAO Xiaodong²,
ZHANG Jun², WANG Jianhua²

(¹ College of Polymer Science and Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Institute of Chemical Materials, China Academy Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract A novel blend composition was prepared based on chlorinated butyl rubber (CIIR) and poly(meth)acrylate (PMAc). The results obtained from DMA, DSC measurements show that it is possible to shift the effective damping functional region of CIIR toward higher temperature region whether the blend composition was prepared with a *co*-crosslinking system or a non-*co*-crosslinking one. FTIR analysis and extractive experiments demonstrate the existence of a *co*-crosslinking structure between CIIR and PMAc in the blend and TEM discovers that it is the *co*-crosslinking between CIIR and PMAc that varies the microcopic morphology of CIIR/PMAc blends. All the facts show that mixing PMAc of different composition and structure with CIIR results in the suppression of the T_g and T_{11} transition of CIIR, and consequently, CIIR/PMAc blends exhibit different damping behavior according to whether they are in a *co*-crosslinking system or in a non-*co*-crosslinking system.

Key words Chlorinated butyl rubber, Blend, (Methyl)acrylate copolymer, Damping properties