

高分子力学阻尼材料的研究

I. 填料对氯化丁基橡胶的力学阻尼行为的影响*

何天白 刘景江 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了填料对氯化丁基橡胶在玻璃化转变温度以上的温度范围里的力学阻尼行为的影响。在 $T_g < T < -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 填充橡胶中因其橡胶的有效体积减少, 降低了它的力学损耗。在 $T > -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 通过测定填料表面吸附的结合橡胶和填料的表面积, 用填料-橡胶界面积函数和单位重量橡胶在填料表面占据的表面积等参数, 研究了填料-橡胶相互作用对氯化丁基橡胶的力学阻尼行为的影响; 用界面积函数和填充胶中填料的体积份数之积研究填料-填料相互摩擦对它的力学阻尼行为的影响。发现在填料浓度低时, 氯化丁基橡胶的力学阻尼行为主要受填料-橡胶相互作用的影响, 高浓度时, 填料-填料相互摩擦显著地改善了它的力学阻尼行为。

高分子材料的粘弹性质, 使其具有良好的力学阻尼行为。已经知道固体填料影响聚合物的粘弹性质, 因此填料对聚合物的力学阻尼行为也有影响。填充填料的聚合物, 比如填充炭黑的橡胶, 其力学阻尼行为来自三部分的贡献: 一是聚合物分子链的内摩擦; 二是填料-聚合物的相互作用; 三是填料间的相互摩擦。本文通过动态力学性质的研究, 讨论填料对氯化丁基橡胶力学阻尼行为的影响。

实 验 部 分

样品

氯化丁基橡胶是日本产的 ET 1066, 氯含量 1.1—1.3wt.%, 不饱和度 1.1—1.7mole%。把通用炉黑、白炭黑、氧化铝和氧化铁等粉末状无机填料, 在开炼机上与氯化丁基橡胶在常温下混合。按照动态力学等性能的要求, 把混合后的样品在 150°C 下模压成型。

动态力学试验

用动态扭摆仪^[1]测定不同温度下样品的力学损耗, 试样尺寸为 $20 \times 1.8 \times 0.4\text{mm}$ 。室温 (15°C) 下样品的杨氏损耗模量由日本产 DDV-II 型粘弹谱仪测定的数据算得。测试

* 1983年10月25日收到。

频率为 3.5Hz.

力学试验

用国产 DL-1000B 型电子拉力机测定样品在室温下的断裂强度. 拉伸速率为 500mm/min.

玻璃化转变温度的测定

用自制的线膨胀仪测定样品的玻璃化转变温度.

结合橡胶的测定^[2]

把约 0.5 克样品装入定量滤纸做成的口袋里, 室温下在甲苯中浸泡 7 天后, 取出干燥称重, 扣除填料的重量, 得到未被抽提的橡胶的重量. 纯氯化丁基橡胶也按同样步骤测定它的凝胶含量. 未抽提的橡胶里减去凝胶量, 则为试样中的结合橡胶量.

密度测定

氯化丁基橡胶的密度是用密度梯度管在 20℃ 下测定的. 填料的密度用容量瓶法测定. 把填料和乙醇装入容量瓶中, 加热除去填料表面微孔里的空气, 通过称量容量瓶中乙醇和填料的重量, 算出填料在 15℃ 下的密度.

比面积的测定

用 ST-03 型仪器测定填料的比表面积.

结果和讨论

图 1 是动态扭摆仪测定的每 100 克橡胶填充 20 克 (20phr) 氧化铁、氧化铝、白炭黑

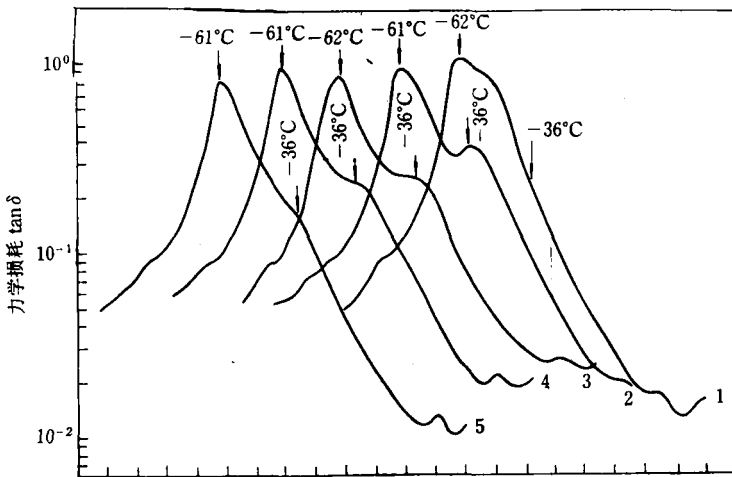


图 1 填充不同填料的氯化丁基橡胶的动态力学谱图

1. 纯胶 2. 20phr 炭黑 3. 白炭黑 4. 氧化铝 5. 氧化铁

和通用炉黑的氯化丁基橡胶和纯氯化丁基橡胶的动态力学谱图. 在温度高于动态力学转变温度(阻尼峰温度) T_g 的温度范围里, 力学损耗 $\tan \delta$ 可分成两部分. 在 $T_g < T < -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 纯氯化丁基橡胶的 $\tan \delta$ 值高于填充胶. 在 $T > -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 除氧化铁外, 其它填料填充的样品的 $\tan \delta$ 值, 高于纯胶. 这是典型的填充填料的橡胶的动态力

学谱图。

如果填料不影响聚合物的力学损耗,则填充聚合物的力学损耗值正比于其中的聚合物的体积分数^[3]。分子链段在应力作用下发生形变,贮存能量。因聚合物的粘弹行为,使作用其上的应力减少。因而贮存的部分能量随之以热的形式耗散,表现出力学阻尼行为^[4]。填充橡胶中因橡胶的有效体积减少,即减少了参与形变的分子链段的数目,从而降低了力学损耗。这就是所谓的体积效应。对橡胶有补强作用的填料,同时也改善了橡胶的力学阻尼行为^[5]。比较表1中在远高于玻璃化转变温度(15°C)下各种填充橡胶的对比力学损耗 $(\tan \delta)_f / (\tan \delta)_r$, 和对比断裂强度 $(\sigma_b)_f / (\sigma_b)_r$ 的关系(下标 f 和 r 分别指填充样品和纯胶样品),发现凡是对氯化丁基橡胶有补强作用的填料,都增大了它的力学损耗(图2)。同时表1中结合橡胶的数据也表明,填料重量相同的填充样品中,填料表面粘附的橡胶(结合橡胶)越多,填充样品的断裂强度越大,同时 $\tan \delta$ 值也增加。因此有必要考察填料与橡胶的粘附。

表1 各种填料填充的氯化丁基橡胶的物性

填料 (重量份数)	纯氯化丁基 橡胶	氧化铁 (20phr)	通用炉黑 (20phr)	氧化铝 (20phr)	白炭黑 (20phr)	通用炉黑 (60phr)
杨氏损耗模量(15°C) $E'' \times 10^{-7}$ (dyn/cm ²)	0.52	0.50	0.69	0.76	0.88	1.39
断裂强度 σ_b (kg/cm ²)	4.0	3.4	5.8	5.4	15.1	22.3
力学损耗(15°C) $\tan \delta$	0.014	0.010	0.018	0.018	0.024	—
动态力学转变温度 T_d (°C)	-62	-61	-61	-61	-62	—
结合橡胶(%)	—	0	8.7	6.0	18.7	15.7

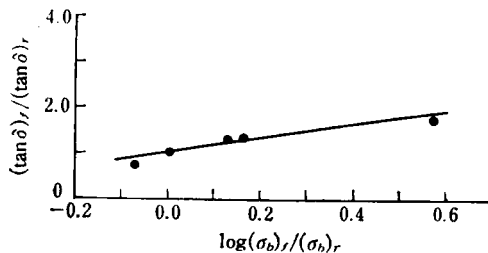


图2 不同填料填充的氯化丁基橡胶的对比力学损耗与对比断裂强度的关系

填充橡胶中填料作为分散相分布在橡胶中,因橡胶分子在填料表面的物理和化学吸附,生成所谓结合橡胶。橡胶分子链粘附在填料表面,把一定范围里的填料联系在一起^[6]。这种联系可以是一根分子链粘附在几个填料颗粒的表面,也可以是粘附在不同的填料表面上的若干分子链的相互缠结,形成链状和网状结构。玻璃化转变温度附近,主要是分子链段的局部的小范围的运动,填料的网状结构不妨碍这种运动。图3中填充各种填料的样品的玻璃化转变温度保持不变,也证实了这点^[7]。因此图1中 $T_g < T < -36^\circ\text{C}$

的范围里, 填充橡胶的力学损耗小于纯胶, 应归结于前述的体积效应。在远高于玻璃化转变温度的范围里, 分子链的大范围里的运动受到填料的网状结构的阻碍, 摩擦增加, 阻尼增大。图 1 中 $T > -36^{\circ}\text{C}$ 的范围里, 填充橡胶的力学损耗大于纯胶, 则归结为这种摩擦效应。

已经知道填充橡胶中有两种摩擦作用影响它的力学阻尼行为, 即填料-橡胶的相互作用和填料-填料的相互摩擦。文献^[8]定义了填料-橡胶界面函数 $\psi = \rho p \varphi$ 。其中 ρ 是填料密度 (g/cm^3), p 是填料的比表面积 (m^2/g), φ 是填料的体积分数。界面函数 ψ 的物理意义是单位体积橡胶中与填料接触的界面面积 (cm^2/cm^3), 表征填料-橡胶的相互作用。填充橡胶中以热的形式耗散的能量, 可用能流密度 $H = \pi E'' \Delta \epsilon_0^2$ 表示。其中 E'' 是杨氏损耗模量, $\Delta \epsilon_0$ 是实验中施加于样品的最大拉伸比^[4]。能流密度表示一个振动周期里从单位体积橡胶中耗散的能量 (erg/cm^3)。从表 2 中样品的界面函数 ψ 和能流密度 H 得到图 4。氧化铁对氯化丁基橡胶没有补强作用, 是所谓惰性填料(图 2), 它也不增加氯化丁基橡胶的力学阻尼(图 4)。对于通用炉黑等活性填料, 随着界面函数的增加, 橡胶的力学阻尼随之加大。然而例外的是填充 60phr 通用炉黑的样品, 尽管它的界面函数不大,

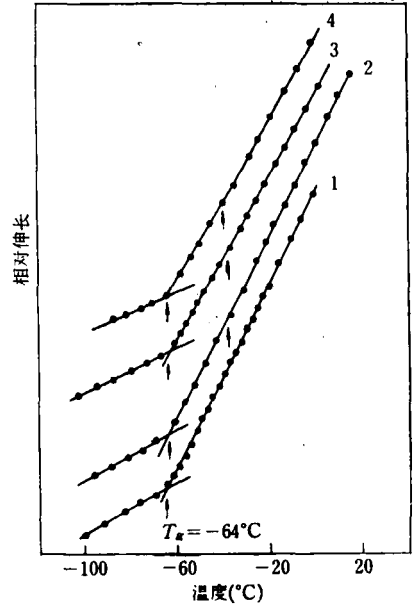


图 3 填充各种填料的氯化丁基橡胶的玻璃化转变温度

1. 纯胶 2. 白炭黑 3. 20phr 炭黑 4. 氧化铝

表 2 氯化丁基橡胶与填料相互作用的参数

填料 (重量份数)	氧化铁 (20phr)	通用炉黑 (20phr)	氧化铝 (20phr)	白炭黑 (20phr)	通用炉黑 (60phr)
密度, ρ (g/cm^3)	5.77	1.84	3.28	2.18	1.84
比表面积 p (m^2/g)	4.0	21.9	84.9	110.0	21.9
界面函数 ψ (cm^2/cm^3)	0.7	3.7	14.9	19.0	11.1
单位重量聚合物占据 填料的表面积 $c p$ (cm^2/g)	0.8	4.4	17.0	22.0	13.1
$\psi \varphi$	0.02	0.34	0.79	1.59	3.04
能流密度 H (15°C) (erg/cm^3)	36.3	52.7	58.8	66.4	99.5

但却使橡胶的力学阻尼行为有明显的改进。这可从结合橡胶理论进一步讨论。

根据 Meissner 的结合橡胶理论^[9], 用吸附指数 $MCP/A_0 N_A$ 来表示吸附在填料颗粒表面上的橡胶分子的结构单元数。其中 M 是橡胶的分子量, c 是填料的浓度(重量比), p

是填料的比表面积, A_0 是填料表面上每个活性部位占据的表面积, N_A 是 Avogadro 常数。这个吸附指数是结合橡胶量的函数。参数 cp/A_0 表示单位重量橡胶吸附在填料表面上的结构单元的数目。根据结合橡胶理论的假定, 填料表面的每个活性部位, 只能吸附橡胶分子中的一个结构单元, 因此 $cp/A_0 \cdot A_0 = cp$ 则为单位重量橡胶在填料表面占据的表面积, 即 cp 与前述的界面积函数 ψ 的意义相同, 而后者是用单位体积来度量的。这就解释了图 4 中 cp 对 H 的曲线形状与 ψ 对 H 的相同的现象。至于图 4 中加入 60phr 通用炉黑的样品, 其阻尼行为的明显改善, 应归结为填料间的相互摩擦。若填料在橡胶中均匀分散, 随填料量增加, 其结合橡胶量也增加。因此可把结合橡胶量作为填料在橡胶中的分散程度的度量^[10]。比较表 2 中的填充 60phr 和 20phr 通用炉黑的样品, 它们的结合橡胶量与填料量不成比例。加入过多的炉黑, 它们在橡胶中分布不均匀, 形成所谓附聚体。在

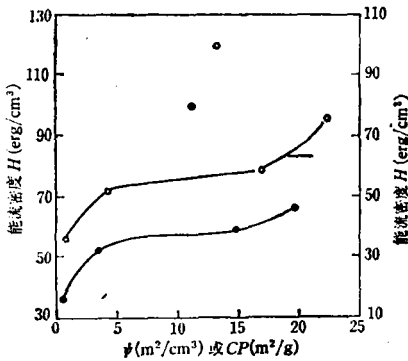


图 4 填料-橡胶界面函数 ψ 和单位重量橡胶在填料表面占据的表面积 cp 与填充氯化丁基橡胶的能流密度 H 的关系 (15°C)

● ψ , ○ cp .

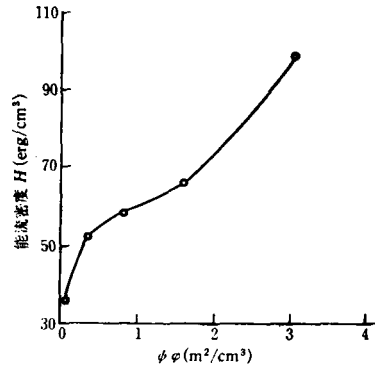


图 5 不同填料填充的氯化丁基橡胶的 $\phi\phi$ 对能流密度 H 的关系 (15°C)

应力作用下, 填料间相互摩擦, 附聚体被破坏或附聚体之间的距离增加, 从而影响橡胶的力学阻尼行为。按照文献^[8]用界面函数和填料体积份数的乘积 $\phi\phi$ 表征填料-橡胶的相互作用和填料间相互摩擦的总和。图 5 是不同填充胶的 $\phi\phi$ 对 H 的关系。在填料浓度低时, 图 5 中曲线形状与图 4 中的相同, 说明低浓度时填充胶的力学阻尼行为主要来自填料与橡胶的相互作用。填料浓度大时, 图 4 中偏离曲线的点合乎规律地显示在图 5 的曲线上, 说明此时填料间的相互摩擦显著地影响了填充胶的力学阻尼行为。综上所述, 填充活性填料的氯化丁基橡胶的力学阻尼行为, 在 $T_g < T < -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 因体积效应降低了它的力学损耗。在 $T > -36^\circ\text{C}$ 的范围里, 则因填料-橡胶的相互作用和填料-填料间的相互摩擦增大了它的力学损耗, 在填料浓度大时, 填料间的相互摩擦的贡献尤为显著。

参 考 文 献

- [1] 范世林, 冯之榴, 田禾, 高分子通讯, 1965(5), 336.
- [2] Diaz-Barrios, A. and Paredes, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4387.
- [3] Nielsen, L. E., *Trans. Soc. Rheol.*, 1969, 13, 141.
- [4] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers and Composite", Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, Chap. 4.

- [5] Gregory, M. J., Metherell, C. and Smith, J. F., *Plastics and Rubbers Mater. Appl.*, 1978, 3(1), 37.
- [6] Rigbi, Z., *Adv. Polym. Sci.*, 1980, 36, 21.
- [7] Kraus, G. and Gruver, J. T., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1970, 8, 571.
- [8] Caruthers, J. M., and Cohem, R. E., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 49, 1076.
- [9] Meissner, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 2483.
- [10] Payen, A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 2273.

STUDIES ON THE HIGH POLYMERIC MECHANICAL DAMPING MATERIAL—THE EFFECT OF FILLERS ON MECHANICAL DAMPING OF CHLORINATED BUTYL RUBBER

HE Tianbai, LIU Jingjiang and YU Fusheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

This paper presents our study on the effect of fillers on mechanical damping of chlorinated butyl rubber above its glass transition temperature, T_g . In the temperature range of $T_g < T < -36^\circ\text{C}$, the loss factor of filled rubber decreased as the effective volume fraction of rubber in the filled rubber was decreased. At temperatures $T > -36^\circ\text{C}$, the effect of interaction between rubber and fillers on mechanical damping of chlorinated butyl rubber was studied and discussed in terms of several parameters such as the content of combined rubber absorbed on the surface of fillers, surface area of fillers, the interfacial function Ψ , and the surface area of fillers occupied by rubber of unit weight.

The effect of interfiller friction on mechanical damping of the filled rubber was described with the parameters Ψ and Φ . Φ is the volume fraction of fillers.

It is shown by the results that when the content of the fillers is low, the mechanical damping of filled rubber depends on the interaction between the fillers and rubber.

On the other hand, the mechanical damping of the filled rubber was improved notably by the friction between the filler particles.