

ZN-1 阻尼橡胶材料的老化机理研究

张 凯, 马 艳, 谭 云, 梅 军

(中国工程物理研究院总体工程研究所, 四川绵阳 621900)

[摘要] 采用加速老化试验方法对 ZN-1 阻尼橡胶材料的热氧老化性能进行了研究, 获得了不同老化温度及老化时间对硅橡胶泡沫材料力学性能及阻尼性能的影响规律。研究表明, 随着老化温度的升高及老化时间的延长, ZN-1 的拉伸强度出现了先下降后升高的现象, 而扯断伸长率则表现为单调下降的趋势。同时, 还研究了 ZN-1 阻尼橡胶材料在热氧老化条件下微观结构与性能变化之间的关系, 得到了 ZN-1 阻尼橡胶材料的热老化机理。

[关键词] ZN-1 阻尼橡胶材料; 老化性能; 微观结构; 老化机理

[中图分类号] TQ330 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2009)02-0048-05

1 前言

现代军事工业技术的飞速发展促进了阻尼减振技术的发展和广泛应用, 20 世纪 60 年代以来, 以黏弹性阻尼材料为基础的阻尼减振技术得到了长足的发展。黏弹性阻尼材料及其制品设计技术已广泛应用于各种火箭、导弹、卫星、军用及民用飞机、舰船和车辆的仪器仪表、导航设备和电子系统等的振动控制及噪声控制, 已成为军事工业中必不可少的关键技术之一^[1~3]。

黏弹性阻尼材料是一种以高分子聚合物为基体的功能材料, 由于其优良的阻尼性能和灵活的可设计性, 黏弹性材料及其制品已成为目前应用最为广泛的一种阻尼材料。但在实际应用过程中, 作为高分子材料的共性问题之一, 黏弹性阻尼材料的老化非常突出, 使得其减振效果难以评估和预测。迄今为止, 人们对于此类材料的老化机理知之甚少, 一些研究也主要集中在应用效果评估上, 较少涉及其老化机理^[1~3]。

ZN-1 阻尼橡胶材料(以下简称 ZN-1)是北京航天材料及工艺研究所于 20 世纪 80 年代初开发成功的黏弹性阻尼材料, 采用丁基橡胶(IIR)与酚醛树

脂(PF)共混而成。该材料具有损耗系数高、使用温度区域宽、转变峰的峰值温度在室温附近、抗老化性能优异等特点, 而且与金属件, 如铝合金、钢材等的黏接容易, 适合做各种阻尼夹层结构^[4]。笔者以 ZN-1 为研究对象, 通过考察该材料在热氧老化前后的力学性能及阻尼性能的变化, 并将性能变化与微观结构相结合, 得到了 ZN-1 的热老化机理。

2 试验部分

2.1 试验条件

试验材料: ZN-1, 由北京航天材料及工艺研究所提供。

老化条件: 分别选取 30 °C, 50 °C, 70 °C 和 90 °C 进行热氧老化试验。

老化时间: 分别选取老化时间为 3 d, 7 d, 10 d 和 15 d。

试样数量: 每个试验点的试样不少于 3 件。

试样状态: 无破损、无缺陷、表面无油污。

2.2 性能测试

用 INSTRON-1196 材料试验机测试老化前后试样的拉伸性能(拉伸强度和扯断伸长率), 试验加载速度为 50 mm/min, 试验温度为 25 °C, 相对湿度为

[收稿日期] 2008-07-18

[基金项目] 武器装备预研基金资助项目(9140A190509ZW0401)

[作者简介] 张 凯(1973-), 男, 重庆市人, 中国工程物理研究院总体工程研究所高级工程师, 博士, 主要从事功能高分子材料的研制与应用; E-mail: zhangkaiwzp@163.com

54 %。用 Seiko EXSTAR 6000 型动态力学热分析仪测试老化前后试样的动态力学性能(储能模量、耗能模量及损耗因子),测试温度为 $-60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率为 20 Hz 。将老化前后试样在液氮下进行脆断,断口经超声波洗涤后,采用 DMRM/ I 型金相显微镜观察其断口形貌。

3 结果与讨论

3.1 热氧老化对 ZN-1 拉伸性能的影响

图 1 为 ZN-1 的拉伸强度随老化温度及老化时间的变化曲线,从中可以看出,ZN-1 在热氧老化条件下拉伸强度的变化规律不同于常用的丁基橡胶密封材料。一般来说,常用的丁基橡胶密封材料的拉伸强度随着老化温度及老化时间的增加呈现下降的趋势。ZN-1 在老化温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着老化时间的延长,其拉伸强度有减小的趋势,但变化幅度不大。当老化温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,ZN-1 的拉伸强度随着老化时间的延长先减小后增大,这一现象在老化温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时更加明显,当老化时间为 3 d 时,拉伸强度有所减小,当老化时间达到 7 d 后,拉伸强度开始增大,随着老化温度的提高和老化时间的延长,ZN-1 的邵氏硬度和拉伸强度明显地增大。这是由于 ZN-1 是以欠硫状态投入使用的,表面发黏,有利于在夹层结构阻尼板中与金属的黏接。在较低温度($T\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)环境中,外界无法提供足够的热量促使 ZN-1 发生二次交联反应,材料更多体现为链段的缓慢松弛和老化,拉伸强度略有减小;而在较高温度($T\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)环境中,外界提供的热量已经足以使体系中未硫化完全的基团再次引发交联反应,使交联密度变大,从而导致拉伸强度增大,材料变硬变脆。这一点也可以从图 2 中得到证明,随着老化温度的升高和老化时间的延长,ZN-1 的扯断伸长率呈单调下降的趋势(即脆性单调增大的趋势),并未出现拉伸强度先减小后增大的现象。

3.2 热氧老化对 ZN-1 阻尼性能的影响

图 3 为 ZN-1 的最大损耗因子 β_{\max} 随老化温度及老化时间的变化曲线。从图 3 可以看出,随着老化温度的升高及老化时间的延长,ZN-1 的损耗因子逐渐下降。如果仅从材料交联度提高的观点来看,这似乎是一个矛盾的结果,因为交联度升高,对分子链中可运动单元的动性束缚能力增强,黏弹性材料损耗因子应该变大,所以,笔者认为此类材料在热老化后有新的内耗机制出现。

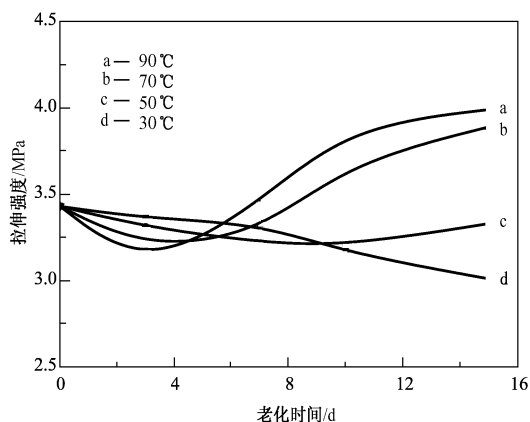


图 1 ZN-1 的拉伸强度随老化温度及老化时间的变化曲线

Fig. 1 Influence of thermal-oxidative ageing conditions on the tensile strength of ZN-1

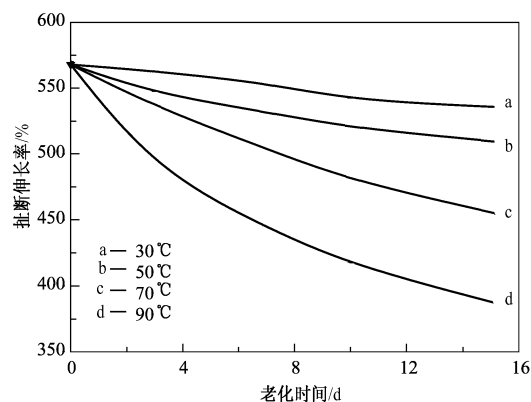


图 2 ZN-1 的扯断伸长率随老化温度及老化时间的变化曲线

Fig. 2 Influence of thermal-oxidative ageing conditions on the tensile elongation of ZN-1

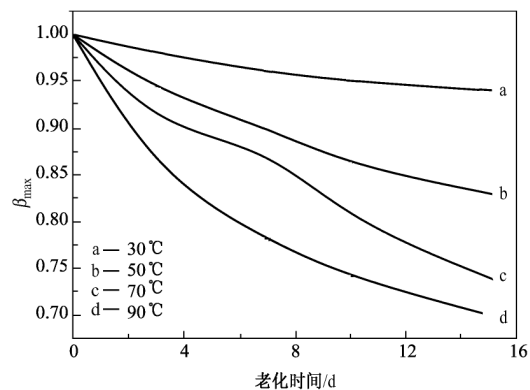


图 3 ZN-1 的最大损耗因子 β_{\max} 随老化温度及老化时间的变化曲线

Fig. 3 Influence of thermal-oxidative ageing conditions on the maximal dissipation factor of ZN-1

3.3 ZN-1 的热氧老化机理

图 4(a)~图 4(d)分别为 ZN-1 经历了不同老化温度、老化时间后,断口形貌的显微照片,从图可见,ZN-1 内部存在着两种主要的组成相,即黑色的连续相和呈星云状的白色分散相,其他填料、助剂以及空隙则弥散分布于两个主要相中,此共混相体系

为典型的“海-岛”结构。老化前主要两相之间可观察到模糊的界面过渡层,这表明此共混体系相容性较好,处于宏观均相而微观相分离的状态,如图 4(a)所示;而老化后一些模糊的界面过渡层消失,相界变得清晰,如图 4(b)~图 4(d)所示,这表明热老化对此材料各共混相之间的相容性产生破坏,老化

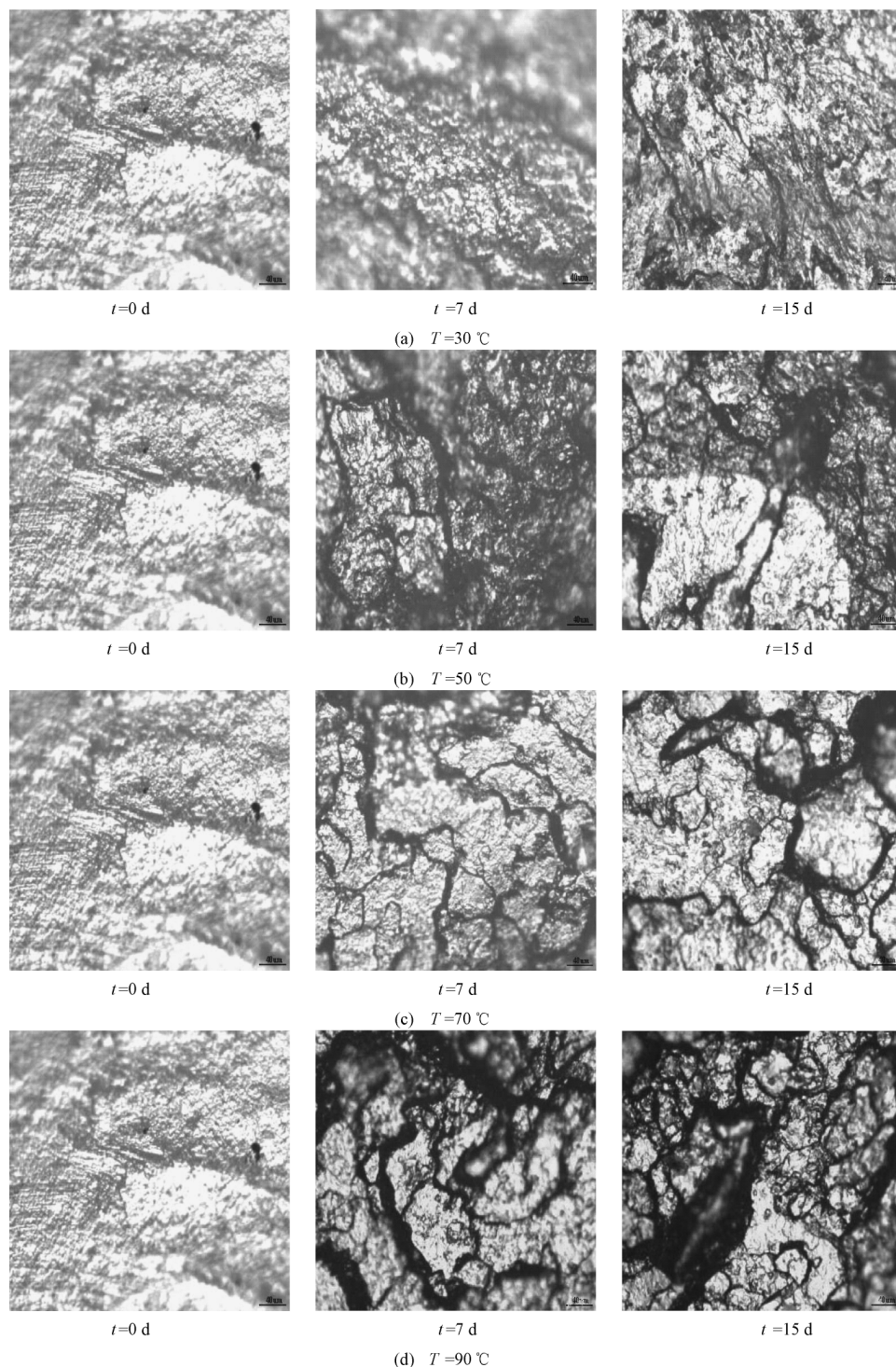


图 4 不同老化温度、不同老化时间的 ZN-1 的断口形貌演变

Fig.4 The fracture morphology of ZN-1 under different thermal-oxidative ageing conditions

后相间结合变差。

一般的纯橡胶阻尼材料在热老化后,主要表现为分子链的局部断裂和降解,从而导致交联度下降,链与链之间的束缚及摩擦力减小,阻尼性能下降;而ZN-1为丁基橡胶(IIR)与酚醛树脂(PF)共混而成,以欠硫状态投入使用,经历热老化后,各相内部交联度均得到提高,自由体积缩小,这相当于在相界过渡层两侧产生拉效应,有助于产生明显的相界面。此外,在热老化情况下,存在不同相热膨胀系数匹配问题(即相界面处的热失配)。丁基橡胶及酚醛树脂的膨胀系数分别为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $4.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,两者几乎相差一个数量级,这相当于在界面两侧出现切变形效应,因而降低界面结合强度^[5,6]。

图5为热老化对ZN-1相界面结合状况破坏的示意图,在上述模型中,交联度升高产生的拉形变效应会由界面两侧材料的热膨胀得到一定程度的平衡,而热失配造成的界面应力破坏则不容忽视。由

以下两式可估算出当温度由室温上升至老化温度时,界面处因热失配造成的热应变 ϵ 和热应力 σ 分别为:

$$\epsilon = (\alpha_{IR} - \alpha_{PF})\Delta t = \Delta \alpha \Delta t$$

$$\sigma = E\epsilon$$

式中, $\Delta \alpha$ 为两相热膨胀系数之差; Δt 为试样老化过程中的温度变化; E 为弹性模量。取 $\Delta \alpha$ 为 $1.45 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, Δt 为 $60 \text{ } ^\circ\text{C}$,可得 ϵ 为0.0087。酚醛树脂的弹性模量取为6.0 GPa时,热失配在酚醛树脂一侧造成的热应力最高可达52.5 MPa。这一应力值已超过试样中任一相的拉伸强度(丁基橡胶和酚醛树脂的拉伸强度分别为17.6~22.5 MPa和45.2~50.1 MPa),因此当界面两侧的材料来不及通过形变的协调和改变来缓解这一过高的应力时,界面处便会产生分相破坏。这种丁基橡胶和酚醛树脂的相界面结合状态的减弱,使得热老化后试样的内耗机制发生变化,即交联度虽然提高,但是阻尼性能却下降。

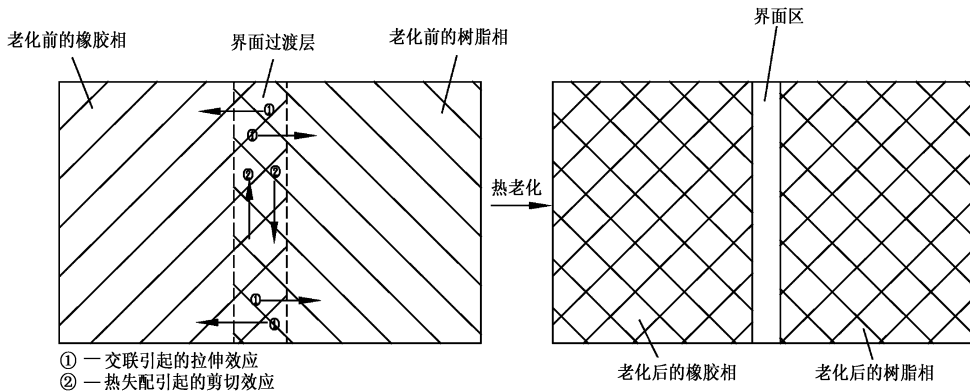


图5 热老化对ZN-1相界面的影响示意图

Fig.5 Influence illustration of thermal-oxidative ageing on the phase interface of ZN-1

由于热老化对于ZN-1的相界面结合状况的破坏作用很严重,因此可以通过提高共混相体系的界面相容性来提高ZN-1的耐热性。除了考虑共混相界面两相的化学相容性外,还应考虑相界面的热膨胀匹配问题,尽量避免体系内部出现过多的空隙,从而保证共混相的性能稳定。

4 结语

1)随着老化温度的升高及老化时间的延长,ZN-1的拉伸强度出现了先减小后增大的现象,而扯断伸长率则表现为单调下降的趋势,这是由于体系发生二次硫化反应导致交联密度增大的结果。

2)随着老化温度的升高及老化时间的延长,ZN-1的损耗因子逐渐下降,这是由于热老化促使各

相内部交联度提高,自由体积缩小,破坏了共混相之间的相容性,导致体系内部出现过多的空隙,从而引起各相阻尼性能的失配的缘故。

参考文献

- [1] 陈兵勇,马国富,阮家声.宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J].世界橡胶工业,2004,31(11):33-38
- [2] 何显儒,黄光速,李强.丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J].合成橡胶工业,2003,26(3):181-184
- [3] 潘坚.ZN-1阻尼材料的特殊性能[J].宇航材料工艺,1998,(5):34-36
- [4] 赵云峰.ZN系列黏弹性阻尼材料的性能及应用[J].宇航材料工艺,2001,(2):19-23
- [5] 谢文心,郭李有,蒋云峰.高分子物理[M].北京:国防工业出版社,1989:42-58

Study on thermal-oxidative ageing mechanisms of ZN-1 damping rubber materials

Zhang Kai, Ma Yan, Tan Yun, Mei Jun

(*Institute of System Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China*)

[**Abstract**] The thermal-oxidative ageing properties of ZN-1 damping rubber materials were investigated by using accelerated ageing test, then the relations between different ageing temperatures and ageing time and mechanical properties and damping properties of ZN-1 damping rubber materials were obtained. The results showed that with increasing ageing temperature and time, the tensile strength of ZN-1 damping rubber materials firstly decreases to a certain value and then increases; the tensile elongation of ZN-1 damping rubber materials decreased. Finally, the ageing mechanisms of ZN-1 damping rubber materials were deduced from some analyses of the relation between macroscopical properties and microstructure.

[**Key words**] ZN-1 damping rubber materials; ageing properties; microstructure; ageing mechanisms

(上接 47 页)

Study on indepth filtration mechanism and characteristics of the long fiber efficient filter

Wang Shihe, Zhou Fei, Yan Lu

(*Departement of Municipal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China*)

[**Abstract**] Through long-time filtering experiment in water treatment plant, indepth filtration mechanism and characteristics of the long fiber efficient filter, which has been patented with national invention, was studied in this paper. The bed structure characteristics of perfect filtering layer was showed in characteristics of the pore structure, filtrate water concentration, deposit in each layer and loss of filtering pressure along the depth of filtering bed. It was found that deposit lapse with depth of filter bed until exhaustion. It presents research direction for development of filter technique.

[**Key words**] long fiber efficient filter; indepth filtration; mechanism