

Study on the Property of Hydroacoustic Butyl Rubber

Yu-liang Ma, Bing Wang, Lei Chen, Xin-zhi Lin

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang, 471039, China)

Email: mayuliangqd@163.com

Abstract: In this paper, the rheology property, general mechanical property, damping property as well as hydroacoustic property of IIR301, CIIR1066, CIIR1068, BIIR2244, BIIR2255 rubber are investigated. The result showed that bromized butyl rubber has the highest vulcanization speed. These five type of butyl rubber reveal the similar mechanical property. By adding functional filler, the hydroacoustic absorption property can be obviously improved.

Keywords: butyl; damp; sound absorption

丁基类阻尼吸声橡胶材料性能研究

马玉亮, 王兵, 陈磊, 林新志

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南洛阳 471039)

Email: mayuliangqd@163.com

摘要: 分析了 IIR301、CIIR1066、CIIR1068、BIIR2244、BIIR2255 五种丁基类橡胶的流变特性、常规力学性能、阻尼性能及吸声性能, 结果表明, 溴化丁基橡胶具有最高的硫化活性, 门尼粘度最高的丁基橡胶具有最好的常规力学性能。添加功能性填料, 可明显提升材料在低频段的吸声性能。

关键词: 丁基; 阻尼; 吸声

1 引言

目前, 粘弹性阻尼吸声材料仍以橡胶型基材为主, 其中丁基橡胶由于分子链上带有许多侧甲基, 弹性滞后较大, 有明显的耗能作用, 是一种良好的阻尼吸声材料。丁基橡胶经氯化或溴化后, 分子极性提高, 除了具有与丁基橡胶类似的优良性能外, 还具有反应性高、硫化速度快和粘合性能好等特点, 因而工程上常用丁基橡胶的改性胶种, 即氯化丁基橡胶或溴化丁基橡胶代替丁基橡胶制备阻尼吸声材料^[1]。该材料还可广泛应用于车辆、舰船的减振降噪, 具有良好的应用前景。当前, 对丁基橡胶的研究已相对成熟, 对改性丁基橡胶虽然也进行了一定的研究, 但对丁基类橡胶的系统研究报道较少。本文主要对比研究了丁基橡胶 IIR301, 氯化丁基 1066、1068, 溴化丁基 2244、2255 几种常用的丁基类橡胶的流变特性、力学性能、阻尼性能、声学性能等, 并对相关的影响因素进行了分析。

2 实验

2.1 原材料

丁基橡胶 IIR301, 德国拜耳公司产品。氯化丁基 CIIR1066、CIIR1068, 溴化丁基 BIIR2244、BIIR2255 均为美国埃克森公司产品; 硫化剂等其他助剂均为市售。

2.2 主要仪器设备

开放式炼胶机, XK-160, 上海橡胶机械一厂; X(s) N-3/7-70 捏炼机, 大连第二橡塑机械有限公司产品; XLB-D350-350/250KN 平板硫化机, 青岛橡胶塑料设备厂产品; GT-2000A 无转子硫化仪, 高铁检测仪器产品; GT-7080CS2 门尼粘度计, 高铁检测仪器产品; QT / 25 电子拉力试验机美国 MTS 公司产品; DMA+450 动态热机械分析仪, 法国 01dB 公司产品; 水声无源材料声脉冲管法测试系统, 杭州应用声学研究所产品。

2.3 试样制备

先将生胶在 XK-160 开炼机上薄通、软化, 再放入 X(s) N-3/7-70 捏炼机中塑炼 2 分钟, 然后将炭黑、配合剂混炼料加入到捏炼机中, 混炼 5 分钟后, 加入填料及硫磺, 继续混炼 2 分钟, 然后出料, 在开炼机上下片, 备用。

将上述胶料裁剪成合适尺寸后放入模具中，在 XLB-D350-350/250KN 平板硫化机上进行硫化成型。

2.4 性能测试及标准

门尼特性按 GB/T 1232.1-2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计测定 第1部分门尼粘度的测定》；硫化特性按 GB/T 16584-1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试；材料的拉伸强度和扯断伸长率按 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》测试；硬度按 GB/T 531-1999《硫化橡胶邵尔A硬度试验方法测试》；阻尼性能按 GJB 981-90《粘弹阻尼材料强迫共振型动态测试方法》测试；吸声性能按 GB/T 14369-1993《声学水声材料样品插入损失和回声降低的测量方法》测试。

3 结果与讨论

3.1 丁基类橡胶材料的流变特性

试验分别选用了丁基 IIR301，氯化丁基 CIIR1066、CIIR1068，溴化丁基 BIIR2244、BIIR2255 五种丁基类橡胶，考察了生胶的门尼特性及混炼胶的硫化特性。

3.1.1 生胶的门尼特性

门尼粘度是表征未硫化橡胶加工性能的一个重要指标。门尼粘度值高，胶料不容易混炼均匀，其分子量高，分子量分布宽。门尼粘度低则胶料易粘辊，分子量低，分子量分布窄。门尼粘度还影响到材料的力学性能，门尼粘度值过低会造成材料硫化后强度过低。为了系统考察丁基类生胶的流变性能，本文采用 GT-7080CS2 门尼粘度计研究了五种丁基类生胶的门尼特性，测试结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出，在 ML1+8（125℃）相同的测试

Table 1. The Mooney property of butyl raw rubber

表 1 丁基类橡胶生胶的门尼特性

胶种	转子	测试温度	预热时间	测试时间	门尼值
IIR301	L	125℃	1 min	8 min	53.5
CIIR1066	L	125℃	1 min	8 min	37.8
CIIR1068	L	125℃	1 min	8 min	51.6
BIIR2244	L	125℃	1 min	8 min	48.7
BIIR2255	L	125℃	1 min	8 min	48.4

条件下，丁基橡胶 IIR301 的门尼粘度值最大为 53.5，说明丁基橡胶生胶具有更高的分子量。CIIR1066 和 CIIR1068 两种氯化丁基胶种具有不同的门尼特性，门尼值分别为 37.8 和 51.6，说明两种胶种相比，CIIR1068 分子量更高，其分子量分布也宽。但从加工性能上，CIIR1066 混炼性更好，具有良好的包辊性能。BIIR2244、BIIR2255 两种溴化丁基胶种具有近似的门尼粘度，分别为 48.7 和 48.4，在此门尼范围内材料具有良好的加工型及力学性能。

3.1.2 混炼胶的硫化特性

丁基橡胶是以异丁烯与少量异戊二烯采用离子型聚合生产的一种线型无凝胶的共聚物，其硫化速度慢，一般需要高温或长时间硫化，而且自粘性和互粘性差，与高不饱和度橡胶的相容性差。氯化及溴化丁基橡胶在烯丙基位置引入卤原子而具有极性，因此除了通过双键进行交联外，还能通过卤原子进行交联，克服了丁基橡胶硫化速度慢、粘结性能差等缺点^[2]。为了进一步考察丁基类橡胶的硫化性能，本文以五种丁基类生胶为基体材料，采用表 2 的基本配方研究了丁基类橡胶混炼胶的硫化特性，试验结果如表 3。

由表 3 可知，由于丁基橡胶（IIR301）的低不饱和度及聚异丁烯链的不活泼性，其硫化速度较慢，焦烧时间（ts1）、正硫化时间（tc90）比卤化丁基橡胶长，对应的最小扭矩（ML）和最大扭矩（MH）均在合理范围内，但比卤化丁基橡胶大。而氯化及溴化丁基橡胶由于取代卤原子的存在，使烯丙基位的双键被活化，可以进行多种交联反应，提高了硫化速度。其硫化速

Table 2. The basic prescription of butyl mixing rubber

表 2 丁基类橡胶混炼胶的基本配方

配方	质量份
生胶	100
氧化锌	5
硬脂酸	1.5
防老剂 4010	1
炭黑	45
促进剂 TT	2
硫磺	2

Table 3. The vulcanization property of five type
of butyl mixing rubber

表 3 丁基类橡胶混炼胶的硫化特性

胶种	测试温度	ML/ dN · m	MH/ d · Nm	ts1/ m:s	tc90/ m:s
IIR301	155℃	3.07	17.12	2:07	29:51
CIIR1066	155℃	2.69	15.24	1:02	23:12
CIIR1068	155℃	3.39	16.32	0:59	27:06
BIIR2244	155℃	3.28	12.82	0:54	6:58
BIIR2255	155℃	3.21	13.07	0:44	7:22

度均比丁基橡胶快。氯化丁基橡胶中C-Cl键能为331 kJ / mol, 溴化丁基橡胶中C—Br键能为276 kJ。C-Br键的活性明显比C-Cl键活性高。因此, 溴化丁基橡胶又比氯化丁基橡胶具有更高的硫化活性^[3]。从表2中也看出溴化丁基胶硫化速度快, 焦烧时间短。因此在配方设计时要合理控制硫化体系及硫化工艺, 防止焦烧。

3.2 丁基类橡胶硫化胶的常规力学性能

丁基类橡胶属结晶性橡胶, 不经补强的纯硫化胶也有较高的强度。但工程上大多仍添加补强剂, 以完善其力学性能和加工性能, 本研究采用表2的基本配方以及表3的硫化条件硫化制备了五种丁基类胶种的试样, 测试了材料的力学性能, 结果如表4。

由于采用了相同的基本配方, 因此材料的力学性能和生胶本身的特性密切相关, 由表4中可以看出, 丁基橡胶301强度更高, 拉伸强度为16.56MPa, 扯断伸长为772%。这和生胶的门尼特性测试结果一致, 其较

Table 4. The general mechanical properties of five type
of butyl vulcanization rubber

表 4 五种丁基类橡胶硫化胶的常规力学性能

胶种	拉伸强度 MPa	拉伸伸长 率%	硬度 (邵 A)
IIR301	16.56	772	48
CIIR1066	14.84	540	54
CIIR1068	15.16	556	53
BIIR2244	13.97	524	50
BIIR2255	15.14	536	52

高的力学特性是由其较高的分子量造成的。CIIR1066和CIIR1068是两种氯含量相同, 门尼粘度不同的氯化丁基胶种, 由于CIIR1068具有更高的门尼值, 其分子量也相对较高, 因此相比之下具有更好的力学性能。BIIR2244和BIIR2255为两种门尼粘度相同, 溴含量不同的胶种(溴含量分别为2.1%、2.0%), 从表3中可以看出, 溴含量较低的BIIR2255常规力学性能要优于BIIR2244。这可能与溴含量提高后, 焦烧时间短, 影响了其加工性能有关, 从表3中硫化特性的数据也可以发现, 硫化时的最高扭矩值BIIR2255也高于BIIR2244。

3.3 丁基类橡胶硫化胶的阻尼性能

丁基类橡胶分子链上带有很多甲基, 其具有优越的阻尼性能, 是应用最广的阻尼橡胶之一。材料在一定温度下, 受到某种交变应力作用时, 它的阻尼效果, 即把动能(声能或振动能)转变为热能的能力随外加应力的频率而变化。本文采用定温扫频法测试了五种丁基类橡胶硫化胶的阻尼性能, 测试温度为室温20℃, 扫描频率点为7.8Hz、15.6Hz、31.2Hz、62.5Hz、100Hz、150Hz、200Hz、300Hz, 试验结果如图1所示。

从图1中可以看出, 在7.8Hz-100Hz范围内的5各频率测试点, 五种丁基类橡胶的阻尼性能相差不大, 分布在0.2-0.4之间。由于丁基类橡胶玻璃化转变温度较低, 其具有较高阻尼值的有效阻尼功能区主要集中在低温部分, 在0℃以上, 阻尼性能明显下降^[4], 因此样品在室温20℃下测得的损耗因子较低。根据室温等效原理, 高频率对于材料的作用效果等同于低温, 因此

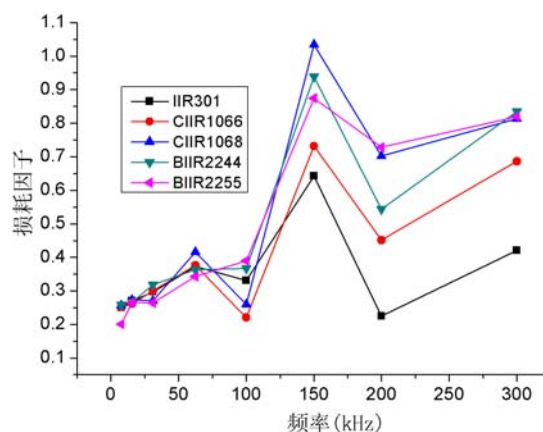


图 1 五种丁基类橡胶硫化胶损耗因子随频率变化曲线

Figure 1. Curve of relationship between loss factor and frequency
of five type of butyl vulcanization rubber

随着频率的升高材料的阻尼性能升高,但当低温区越过玻璃化转变温度区间后,分子链运动冻结,此时材料的损耗将会降低。单从频率方面来讲,低频时分子链运动能够完全响应外界激励的频率,损耗较小。随着频率的升高,分子链运动滞后于外界激励的频率变化,因此产生滞后损失,此时损耗能力强,而后随着频率的继续升高,分子链运动完全跟不上振动频率,滞后损失变小。因此。随后随着频率的升高,损耗因子有所下降。从图1中也可以看出,随着频率的逐渐升高,在150Hz时,损耗因子最大,以后随频率继续升高材料损耗因子下降。对比几种丁基类橡胶材料,卤化丁基橡胶阻尼性能高于纯丁基橡胶。

3.4 丁基类橡胶硫化胶的声学性能

粘弹性高分子材料在声波作用下发生形变时,由于材料的粘性内摩擦作用和材料的弹性弛豫过程作用,可将声能转变为热能而损耗。丁基类橡胶由于其特殊的分子结构在水声材料领域也得到了广泛研究^[5]。本研究硫化制作了五种丁基类橡胶的声学试样,在 $\Phi 57\text{mm}$ 脉冲声管中测试了其常压下的水声吸声性能,结果如图2所示。

图2所示的为未添加功能填料的五种丁基类橡胶的吸声性能,从图中可以看出,五种丁基类橡胶相比,丁基橡胶 IIR301 在 2-3kHz 的低频段具有较好的吸声性能,在 3K 以上的中高频段,吸声性能随频率的升高逐渐增加。而卤化后丁基橡胶在低频段的吸声性能较差,在 6kHz 以上的高频段显示出较好的吸声性能,吸声系数均在 90%以上。材料在高频段优良的吸声性

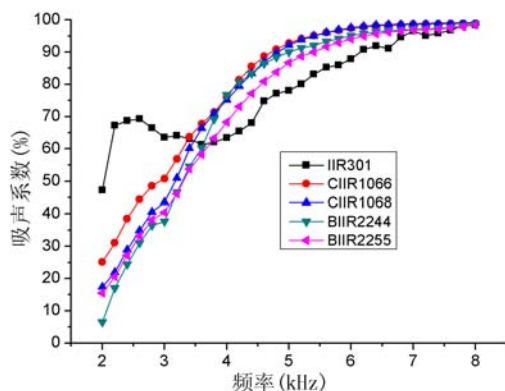


图2 五种丁基类橡胶硫化胶常压下的水声吸声性能

Figure 2. Hydroacoustic property of five type of butyl vulcanization rubber under atmospheric pressure

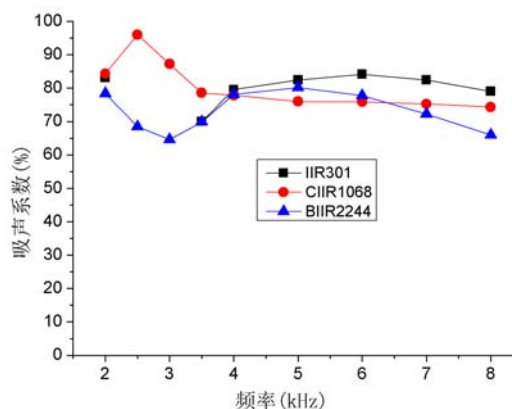


图3 添加金属填料后丁基类橡胶硫化胶常压下的水声吸声性能

Figure 3. Hydroacoustic property of butyl vulcanization rubber after adding metal filler under atmospheric pressure

能也与分子链运动有关,在高频声波激励时,分子链运动能力和声波激励的频率差别较大,滞后损失较大,对应的吸声性能也较高。

为了改善材料在低频段的吸声性能,添加功能性填料是一种有效的办法。本研究选择了丁基橡胶 IIR301、氯化丁基 CIIR1068、溴化丁基 BIIR2244 三种代表性的丁基类胶种,添加了金属微球,在 $\Phi 57\text{mm}$ 脉冲声管中测试了其常压下的水声吸声性能,结果如图3所示。

从图3中可以看出,橡胶中加入金属微球后,材料在低频段的吸声性能明显增加,说明金属微粒在低频段具有较好的声波散射能力。当橡胶中存在大量重金属粒子时,散射的总功率增加,透过微球群的声能密度减小,导致声波强度的衰减,从而提高了材料在某一频段的吸声性能。但重金属填料的加入也会改变材料的声阻抗,可能会对材料的整体吸声性能造成一定影响,从图3中也可以看出,添加金属微球后材料在高频段的吸声性能有所下降。因此在配方调整时应根据材料对频段的吸声要求进行合理设计。

3 结论:

- (1) 丁基橡胶硫化速度较慢,而氯化及溴化丁基橡胶硫化速度均比丁基橡胶快。BIIR 又比 CIIR 具有更高的硫化活性,硫化速度快,焦烧时间短。
- (2) 生胶的门尼粘度值和材料的常规力学性能密

切相关。门尼粘度最高的丁基橡胶IIR301具有最好的常规力学性能。

- (3) 丁基类硫化胶在低频下损耗因子较小，随着频率的升高在材料出现一阻尼峰值，之后随频率继续升高，阻尼性能下降。对比几种丁基类橡胶材料，卤化丁基橡胶阻尼性能高于纯丁基橡胶。
- (4) 未添加功能填料时丁基类硫化胶在中高频段具有较好的吸声性能，低频吸声性能不良。通过添加金属微球功能填料，材料在低频段的吸声性能明显增加，但中高频段的吸声性能有所下降。

References (参考文献)

- [1] Zhiyong Sun, Weidong Ma, Study on the affecting factors of dynamic mechanical property of CIIR damping material e[J]. *World Rubber Industry*.2009,36(1): 18-20
- [2] Shunxiang He, Quankun Luo. Influence of Factors on the Mechanical Property of IIR / CIIR[J]. *Special Purpose Rubber Products*. 1999,20(6): 1-5
何顺雄 罗权焜.影响IIR / CIIR并用体系力学性能的几个因素[J].*特种橡胶制品*.1999,20(6): 1-53
- [3] Zhang Jian. Properties and Development of Butyl Rubber and Halogenated Butyl Rubber[J]. *Petrochemical Industry Technology* 2009, 16(1): 64-68
张键.丁基与卤化丁基橡胶的性能用途及研发[J].*石化技术*, 2009, 16(1): 64-68
- [4] Xianru He. Investigation on the Damping Behavior of C II R/PMAC Blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*. 2005(1): 108-112
何显儒等.氯化丁基橡胶 / 聚(甲基)丙烯酸酯共混物阻尼性能研究[J]. *高分子学报*.2005(1): 108-112
- [5] Xinzhi Lin , Wei Cheng, Yupu Ma. Influence of Functional Fillers on the Hydroacoustic Properties of IIR[J]. *Equipment environmental Engineering*.2009, 6 (4) : 49-52
林新志 程伟 马玉璞.功能填充剂对丁基橡胶吸声性能的影响[J]. *装备环境工程*, 2009, 6 (4) : 49-52