

A Brief Study about the Influence of Specific Fillers upon the Properties of the Urethane/Chlorobutyl Rubber Blends

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

Luoyang Ship Material Research Institute Luoyang, China

Email:wangbing@725.com.cn

Abstract: The influence of fillers, such as metal powder, silicate fillers with sheet and ball form, porous pottery powder, on the mechanic properties and hydroacoustic properties of the urethane/chlorobutyl rubber blends is studied in this paper. And how to improve the hydroacoustic properties of the blends by fillers and test the microstructure are also studied.

Keywords: urethanes;chlorobutyl rubber; blend; fillers.

特种声学填料对聚氨酯/氯化丁基共混胶性能影响

王兵, 陈磊, 马玉亮, 林新志

中国船舶重工集团公司第七二五研究所.洛阳.中国.471039

Email:wangbing@725.com.cn

摘要: 本文探讨了金属粉、硅酸盐类片状填料、硅酸盐类球状填料以及多孔陶瓷等声学填料对聚氨酯/氯化丁基共混胶的常规力学性能及声学性能的影响。并从微观结构检测以及填料配合角度,对改善共混胶的吸声性能进行了研究。

关键词: 聚氨酯; 氯化丁基; 共混; 填料

1 引言

水下消声覆盖层是提高舰艇隐蔽性的主要装备,也是既能够有效降低主动目标强度又能抑制辐射噪声的一项综合性的关键技术。添加填料是改善消声覆盖层吸声性能常用的方法,其声学耗散机理主要有共振、摩擦以及波形转换等。声波入射到含有填料的材料时,会引起材料微孔中空气的运动,由于空气的粘滞性和孔壁与空气间的热传导作用,使声能衰减。此外,气泡(或空腔)还可将其周围介质的体积压缩形变转变为剪切形变,增加了材料的内耗,也有助于提高材料的吸声性能。但添加填料一般会降低材料的力学性能,尤其在添加大量粒度较大的填料会大大降低材料的强度。在水声材料研发过程中,良好的配方往往需要兼顾材料力学强度和声学性能。德国最早应用聚异丁烯橡胶填充石墨和含气泡的填料如木屑等来制造吸声材料,美国用铝粉作为吸声填料混入到橡胶中而制成水声吸声橡胶^[1-2]。国内学者也探索了不同填料对材料的

声学性能的影响^[3-5]。

本文主要探讨了不同填料对聚氨酯/氯化丁基共混胶力学性能及声学性能的影响。

2 试验部分

2.1 主要原材料

氯化丁基 1068, 美国 Exxon 公司产品; 聚氨酯, 广州华工百川; 其他助剂均为市售。

2.2 试验及样品制作

参照 GB/T 6038-1993 进行生胶塑炼、混炼、停放和硫化试样,用于材料样品的力学性能、微观结构及声学性能等测试。

2.3 测试仪器与条件

材料的常规力学性能检测采用 QT/25 电子拉力机及 LX-A 邵氏硬度计,按照 GB528-1998 和 GJB 531-1999 标准测试。

声学样品的水声性能测试参照 GB/T14369-1993 进行,采用脉冲声管测试系统。

微观结构检测采用 Quanta600 扫描电子显微镜及 GenesisXM2 X-射线能谱仪。

3 试验数据与结果分析

按照聚氨酯/氯化丁基橡胶共混比为 70: 30 的情况下, 设计金属粉 A 的添加量分别为 40 份、50 份和 60 份; 硅酸盐类片状填料的添加量分别为 0 份、10 份、20 份和 30 份; 硅酸盐类球状填料的添加量分别为 0 份、10 份和 20 份; 多孔陶瓷粉和金属粉 B 的添加量均为 60 份。考察填料种类、添加量以及填料之间的配合使用对聚氨酯/氯化丁基共混胶力学性能以及声学性能的影响。

3.1 填料添加对材料力学性能的影响

设计不同含量的金属粉 A、硅酸盐类片状填料和硅酸盐类球状填料如 5#配方至 8#配方所示, 其中, 6#配方添加的上述三种填料为 60 份、7#配方为 70 份、5#配方为 80 份、8#配方为 90 份, 测试其拉伸强度如图 2 所示:

从图 1 中可以看出, 随着填料份数的增加, 材料的力学强度下降。

添加填料总份数相同的情况下, 不同填料类型对材料力学强度的影响如表 2 所示。填料添加量均为 60 份。

从表 2 中可以看出, 相对而言, 1#多孔陶瓷粉的添加明显降低拉伸强度和拉断伸长率。而其他多孔陶瓷粉和金属粉 B 对共混胶常规力学性能影响程度相近。与金属粉 B 相比, 多孔陶瓷粉会明显提高材料的硬度, 降低拉断伸长率。

对比 2#配方、3#配方和 7#配方, 填料的添加均为 70 份, 对应的拉伸强度分别为 9.09MPa、7.47MPa 和

Table 1. Fillers adding list

表 1 填料添加情况表

配方编号	金属粉 A 添加量	硅酸盐类片状填料添加量	硅酸盐类球状填料添加量
1#	40	20	0
2#	50	0	20
3#	40	30	0
4#	50	10	20
5#	50	30	0
6#	50	10	0
7#	50	10	10
8#	60	10	20
9#	60	20	0
10#	60 份 1#多孔陶瓷		
11#	60 份 2#多孔陶瓷		
12#	60 份 3#多孔陶瓷		
13#	60 份金属粉 B		

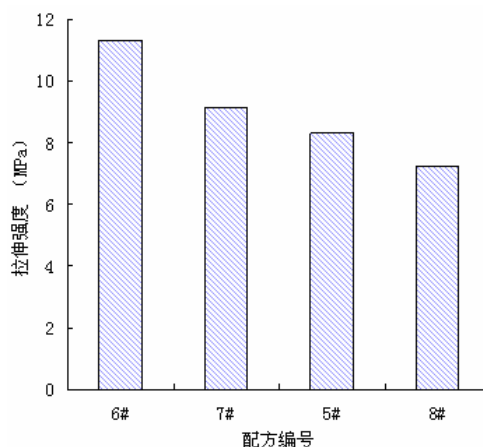


Figure 1. Effect of fillers amount on tensile strength

图 1 填料添加总量对材料拉伸强度的影响

Table 2 Effect of fillers on mechanical properties

表 2 填料添加对材料力学性能的影响

配方编号	拉伸强度 (MPa)	硬度 (邵氏 A)	拉断伸长率 (%)
10#	7.96	71	456
11#	9.82	69	500
12#	9.72	72	481
13#	9.77	67	516

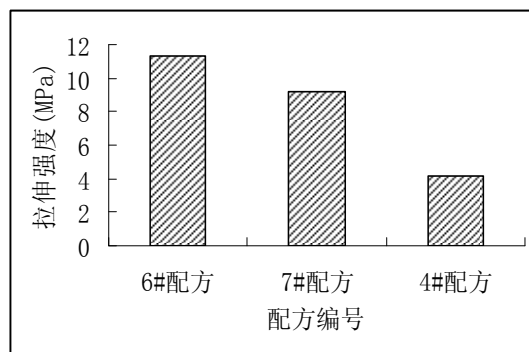


Figure 2. Effect of silicate fillers with ball form on tensile strength

图 2 硅酸盐类球状填料对材料拉伸强度的影响

9.17MPa, 填料类型对共混胶力学强度的影响较为明显。

在其他填料种类和份数不变的情况下, 硅酸盐类球状填料含量对力学强度的影响如图 2 所示, 6#配方、7#配方和 4#配方对应的硅酸盐类球状填料份数分别为 0 份、10 份和 20 份。

从图 2 中可以看出, 硅酸盐类球状填料对共混胶力学强度影响非常显著, 添加量由 0 份增加到 20 份, 拉伸强度从 11.33MPa 下降到 4.12MPa, 下降幅度达

60%以上。

为进一步探索填料对材料力学性能影响的微观结构因素，利用扫描电镜观测填料在橡胶基体中的分散情况，如图3至图5所示。

通过扫描照片结果可以看出，金属粉A呈粒状，颗粒跟橡胶间的接触缝隙形成孔洞，跟橡胶基体材料的相容性不好，这可能是造成材料强度低的一个重要原因。而相对而言，硅酸盐类片状填料呈长条状，跟橡胶基体的相容性较好，通过电镜可以看出观测到硅酸盐类片状填料能够与橡胶基体材料很好的结合。图5为X-射线能谱分析照片，通过能谱分析中元素含量和电镜微观结构分析，可以得到上图中左图为硅酸盐类片状填料，而右图为金属粉A。

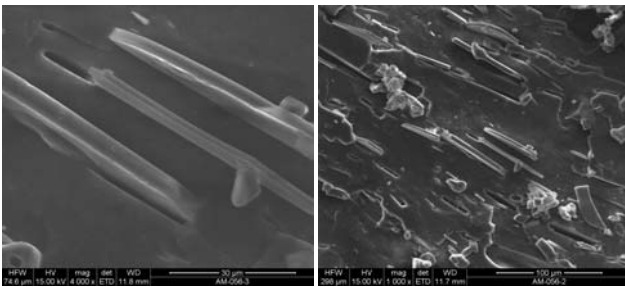


Figure 3. SEM picture of dispersion of silicate fillers with sheet form in rubber

图3 硅酸盐类片状填料在橡胶中的分布情况扫描照片

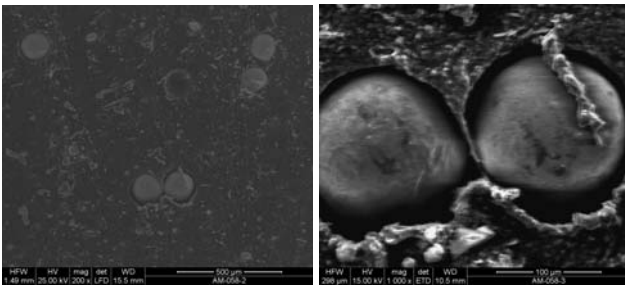


Figure 4. SEM picture of dispersion of A fillers in rubber

图4 金属粉A在橡胶中的分布情况扫描照片

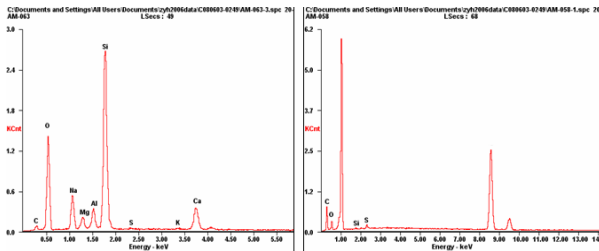


Figure 5. Picture of X-ray energy spectrum

图5 X-射线能谱照片

3.2 填料对声学性能的影响

声学填料是消声覆盖层基体材料研究中一个重要的部分。从吸声机理上分析，硅酸盐类球状填料为含有微小空气空腔，在入射声波作用下产生振动从而消耗掉一部分能量，起到吸声作用。当声波入射材料内部时，硅酸盐类片状填料发生内摩擦消耗能量，从而产生吸声作用。金属粉A与金属粉B吸声机理与硅酸盐类片状填料类似，但前者为片状结构，声波在界面的散射和波形转换对吸声性能影响较为明显，而球状填料的共振吸收和散射作用更为明显。填料对共混橡胶材料的吸声性能影响如图6至图9所示。

从上图中可以看出，硅酸盐片状填料和金属粉A填充量的增加，显著提高了共混胶的低频吸声性能，共混胶低频吸声性能显著改善，吸声峰呈现向低频移动的现象。但随着填料的大量添加，低频吸声性能提升的同时，往往会产生中频段吸声性能的降低，而且材料的力学性能可能产生显著的下降。而由于材料中已经有金属粉A存在，10份硅酸盐球状填料的添加，

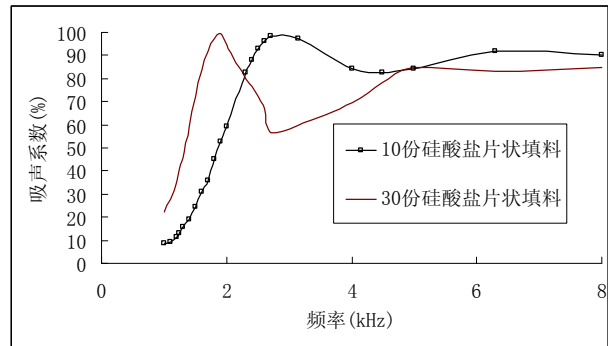


Figure 6. Effect of silicate fillers with sheet form on hydroacoustic properties of rubber blend

图6 硅酸盐片状填料对共混胶声学性能影响

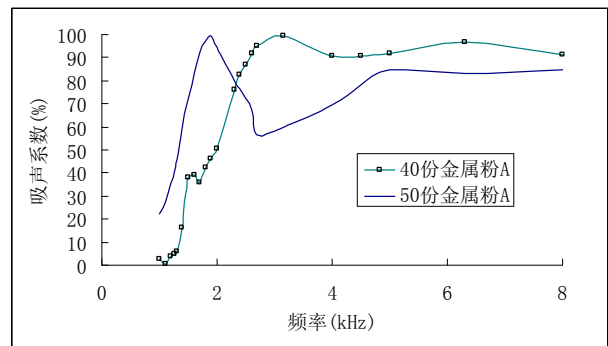


Figure 7. Effect of A filler on hydroacoustic properties of rubber blend

图7 金属粉A对共混胶声学性能影响

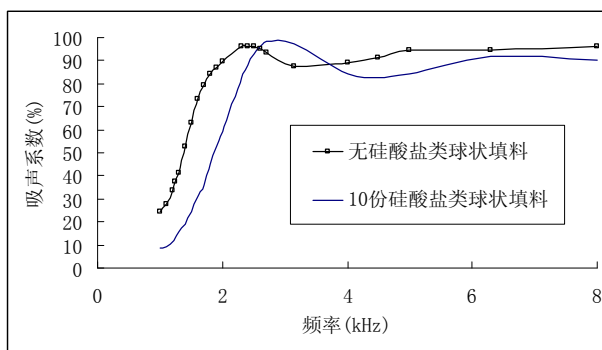


Figure 8. Effect of silicate fillers with ball form on hydroacoustic properties of rubber blend

图 8 硅酸盐球状填料对共混胶声学性能影响

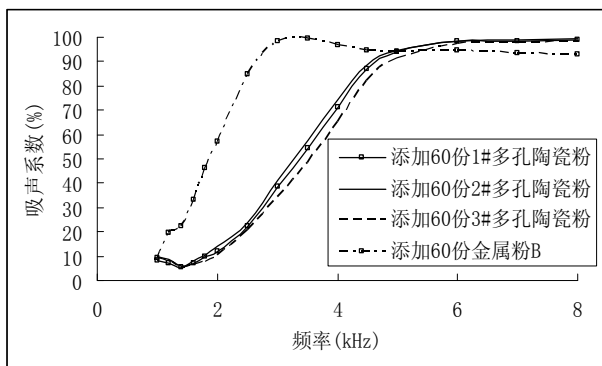


Figure 9. Effect of B filler and porous pottery powder on hydroacoustic properties of atmospheric pressure for rubber blend

图 9 添加金属粉 B 和多孔陶瓷粉样品的常压吸声性能

并没有使共混胶的吸声性能提升，反而低频吸声性能有所下降。因此，多种填料同时添加，需要对用量进行优化，并非填充量越多，声学性能越好。

图 9 显示的为填充金属粉 B 和多孔陶瓷粉样品的常压吸声性能。

从上图中可以看出，在研究的多孔陶瓷中，不同种类的多孔陶瓷粉对吸声性能影响可以忽略，而金属粉 B 的添加，显著提高了低频性能。

4 结论

本文探讨了特种填料对聚氨酯/氯化丁基共混胶力学性能以及声学性能的影响。

1) 填料的大量添加一般会降低共混胶的力学性能，但提高材料的低频下的声学性能，在材料的配方设计中，必须要综合考虑填料对力学性能和声学性能的影响；

2) 在研究的填料中，硅酸盐类球状填料对共混胶力学强度影响最为显著，而金属粉 B 的添加，在提高声学性能的同时，力学性能也保持了较高的水平。

3) 采用扫描电镜对填料在共混胶中的分散情况的分析结果表明，填料与基体材料的结合情况，对材料力学性能影响较大。

References (参考文献)

- [1] Rongjin Wang, et al. Handbook of Hydroacoustic materials [M]. Beijing: Science Press, 1983, 3-4
王荣津等. 水声材料手册[M]. 北京: 科学出版社, 1983, 3-4
- [2] Rongxing Miao, et al. Technical summaries of passive hydroacoustic materials. [M]. Hangzhou: Zhangjiang University Press, 1995
缪荣兴等. 无源水声材料技术概要[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1995.
- [3] Hang Ding. Behavior of underwater sound absorbent rubber. [J]. Special Purpose Rubber Products, 2004, 25, 21-23, 29
丁航, 水下吸声橡胶的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25, 21-23, 29
- [4] Lingge Chen, et al. Effect of fillers on water insertion loss of sound isolation rubber material. [J]. Development and Application of Materials. 2002, 17 (5): 10-12
陈灵鸽等. 填料对阻尼隔声材料的水中插入损失影响[J]. 材料开发与应用, 2002, 17 (5): 10-12
- [5] Xinzhi Lin, Wei Cheng, Yupu Ma. Influence of functional fillers on the hydroacoustic properties of IIR. [J]. 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