

# 硅橡胶阻尼材料研究进展

满忠标, 詹珍珍, 郭 成, 陈月辉

(上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620)

**摘要:** 介绍了高聚物的阻尼原理, 论述了硅橡胶的结构特点及其作为阻尼材料的常用制备方法, 并综述了阻尼硅橡胶的最新研究进展。

**关键词:** 阻尼机理; 硅橡胶; 损耗因子

**中图分类号:** TQ333.93

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1671-8232(2013)01-0015-05

## 0 前言

为了保护设备、仪器免遭振动破坏, 或在各种设施中尽量减少振动噪音, 人们常常利用橡胶的高阻尼特性来减振, 以获得优良的减振效果。阻尼减振技术是利用橡胶特有的黏弹性, 在振动过程中, 将动能转化为热能, 从而达到降低振幅的目的。随着阻尼橡胶的不断开发应用, 阻尼减振技术也取得了长足的发展, 人们在拓宽阻尼材料的使用温度范围及频率范围上进行了不懈的努力<sup>[1]</sup>。各类阻尼材料已被广泛应用于许多领域, 包括导弹、卫星、飞机、舰船和汽车工业中。随着现代工业的不断发展, 对阻尼材料的需求也日益增加。

硅橡胶是分子链由-Si-O-交替排列而成的一类大分子弹性体, 具有优异的耐热老化性能和低温柔顺性。作为特种橡胶, 它的玻璃化转变温度较低(-70 ℃~140 ℃), 室温条件下其性能变化范围较小, 硅氧键结构使硅橡胶在较宽温度区域内(-50 ℃~200 ℃)力学性能较为稳定。因此, 航空领域首选硅橡胶作为其

阻尼材料, 尤其是在大应力、大应变且产生高热量的情况下<sup>[2]</sup>。

## 1 高分子材料的阻尼原理

高聚物在交变应力的作用下, 由于其特有的黏弹性, 形变的变化落后于应力的变化, 发生滞后现象, 有一部分功以热或其他形式消耗掉, 这样就形成阻尼。在玻璃化温度以下, 高聚物在外力作用下的形变主要是由键长、键角的改变引起的小形变, 即弹性形变, 速度很快, 几乎完全跟得上应力的变化, 因此阻尼小; 在高弹态时, 由于链段运动比较自由, 内耗也小。在玻璃化转变区域向高弹态过渡时, 当应力以适中的频率作用于高聚物, 由于链段开始运动, 而体系的黏度还很大, 链段受到的摩擦阻力比较大, 形变落后于应力变化, 阻尼较大。常用形变落后于应力的相位角正切 $\tan\delta$ 表征阻尼值大小<sup>[3]</sup>。

一般的共混或者由于相容性很好(相容性很好的聚合物很少)而表现出均聚物狭窄的玻璃化转变温度区域, 或者由于相容性较差而在动力学上表现为各自狭窄的玻璃化温度单峰, 有效的阻尼温度区域大致为玻璃化温度

**基金项目:** 上海工程技术大学大学生创新活动计划(项目编号: CX1004007)。

T<sub>g</sub>周围的20 ℃~30 ℃, 不能作为实用的阻尼材料使用。而通用型阻尼材料要求至少有60 ℃~80 ℃这样宽广的玻璃化转变区, 同时有较高的阻尼值( $\tan\delta > 0.3$ )<sup>[4]</sup>。

为了加宽玻璃化转变温度范围, 可以在高聚物的侧链上引入大体积的苯基, 或用阻尼系数高的聚合物作为基材, 和另一种玻璃化温度与之相差几十度的聚合物共混、共聚, 来达到扩大阻尼温度区域及满足其他需要的目的。

## 2 阻尼硅橡胶的制备

硅橡胶具有良好的耐高温、低温性能, 且品种繁多, 有甲基、乙烯基、苯基等多种类别, 随着这些基团含量的不同, 玻璃化温度分布较广, 这是它能作为阻尼材料使用的一个主要原因<sup>[5]</sup>。但硅橡胶阻尼系数( $\tan\delta$ )一般为0.05~0.1, 其值比较小, 因此对硅橡胶进行改性可提高其阻尼性能<sup>[6]</sup>。主要采取包括共聚、共混及采用阻尼剂填充等改性方法。

### 2.1 主链结构改性

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)结构对称, 立构规整度高, 对称取代的甲基空间位阻小, 因此损耗因子( $\tan\delta$ )很小, 仅为0.02~0.14, 不能满足阻尼材料的要求。由基团贡献理论可知<sup>[7]</sup>, 材料的内耗与分子结构有关, 当分子链带有体积较大、数量较多的侧基时, 链段运动时受到的阻力增大, 内耗增大。MVQ引入了大体积的侧基, 可以改变其分子链的柔顺性和规整度, 从而改善了动态力学性能<sup>[8]</sup>。

孙全吉等<sup>[9]</sup>研究发现, 低苯基生胶制备的硅橡胶的阻尼性能较甲基乙烯基生胶制备的有显著的提高, 而中苯基生胶制备的硅橡胶的阻尼性能较低苯基生胶制备的提高程度较小。因此, 生胶中含少量的苯基可明显地提高阻尼系数。

苏正涛等<sup>[10]</sup>详细地研究了不同苯基含量硅橡胶的动态性能, 结果表明, 乙烯基硅橡胶在-40 ℃~40 ℃范围内动态弹性模量降低

约1个数量级, 力学损耗因子在0.156~0.335之间; 低苯基硅橡胶在-50 ℃~40 ℃范围内动态弹性模量降低约1个数量级, 力学损耗因子在0.116~0.233之间; 中苯基硅橡胶在-90 ℃~40 ℃范围内动态弹性模量降低约1个数量级, 力学损耗因子在0.092~0.242之间。因此中苯基硅橡胶具有良好的低温动态性能, 适合于制造在低温下长期工作的橡胶减震器。

唐振华等<sup>[11]</sup>在MVQ分子链上引入苯基, 深入地研究了苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶(MVPQ)物理性能、结晶性和动态力学性能的影响。研究表明, MVQ的玻璃化温度(T<sub>g</sub>)约为-108 ℃,  $\tan\delta$ 最大值为0.10; 低苯基含量的MVPQ的T<sub>g</sub>约为-101 ℃,  $\tan\delta$ 最大值增大至0.64, 较MVQ提高显著; 中苯基和高苯基含量MVPQ的T<sub>g</sub>分别为-84.0 ℃和-61.5 ℃,  $\tan\delta$ 最大值分别为1.00和1.08。这说明苯基的引入大幅提高了MVPQ的 $\tan\delta$ 值, 实现了阻尼温域向高温方向的拓展, 且有效阻尼温域增大, 这种趋势随着MVPQ中苯基含量的增大而更加显著。

王强等<sup>[12]</sup>通过阴离子开环聚合的方法, 成功地将苯基侧链引入聚硅氧烷结构中, 制成了一种减振用高阻尼苯基硅橡胶。研究表明, 在-50 ℃~75 ℃范围内, 苯基硅橡胶阻尼值稳定在0.25以上, 是普通硅橡胶的5~6倍。制备的苯基硅橡胶制成的减振器具有固有频率低、共振放大小、中高频加速度降低较快等优点, 在整个频率范围内都取得了良好的减振效果, 硅橡胶在较大温度范围内具有稳定的力学性能、良好的耐高低温性能和耐老化性能。

牟宏博等<sup>[13]</sup>采用阴离子开环聚合的方法, 由含二甲基硅氧链节的环状甲基苯基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷的(D<sub>4</sub><sup>V</sup>)在碱性催化剂的作用下合成出了高分子量的苯基硅橡胶(PVMQ)。测试表明, MVQ的 $\tan\delta$ 最大值为0.21, 低苯基和中苯基PVMQ的 $\tan\delta$ 最大值为0.63和0.72, 苯基的引入大幅提高了硅橡胶的 $\tan\delta$ 值, 实现了阻尼温域向高温方向的拓展, 且有效阻尼温域增大, 这种趋势随着PVMQ中苯基含量的

增大而更加显著。

## 2.2 共混结构改性

共混是加宽阻尼峰宽度的有效方法,选择具有一定相容性和共硫化性的橡胶共混,对提高阻尼特性是有利的。

王雁冰<sup>[14]</sup>采用共混-硫化法制备了甲基乙烯基硅橡胶/丁基橡胶(PMVS/IIR)复合材料,研究表明,通过改变聚合物组分的配比和硫化剂的用量,可得到力学性能较好的复合材料。与硅橡胶相比,复合材料的阻尼温域从0℃拓宽到近150℃(-50℃~100℃),阻尼因子从0.12提高到0.69。

刘宇等<sup>[15]</sup>将苯基硅橡胶与PU混炼胶进行物理共混,研究了PU含量及苯基硅橡胶中苯基的含量对共混胶力学性能、阻尼性能的影响。与纯苯基硅橡胶相比,PU混炼胶质量分数为30%的中苯基硅橡胶(苯基的摩尔分数为10.0%),共混胶拉伸强度提高了35%、撕裂强度提高了45%,在有效阻尼温域区间的损耗角正切大于纯苯基硅橡胶,且峰值达到了0.67,综合性能最好。

丁国芳等<sup>[16]</sup>以硅橡胶和丁基橡胶为基体材料,成功制备出高阻尼宽温域黏弹性硅橡胶复合材料,最大损耗因子 $\tan\delta_{\max}\geq 0.7$ ,损耗因子大于0.3的温度范围 $\Delta T_{\tan\delta>0.3}\geq 100$ ℃。因此,在硅橡胶基质中加入具有一定相容性的高阻尼丁基橡胶材料,可以显著提高体系的阻尼因子,拓宽了有效的阻尼温度范围。

S. Puhou<sup>[17]</sup>等对聚硅氧烷/环氧树脂/聚丙二醇接枝共聚物的DMA研究表明,通过改变聚硅氧烷/聚丙二醇的比例,可以显著提高各组分的相容性,使环氧树脂和聚氨酯的玻璃化转变温度移向低温,在室温附近出现一个宽广的玻璃化转变区域,表明该材料具有较强的阻尼吸收能力。

程青民等<sup>[18]</sup>采用机械共混法制备了硅橡胶/丁基橡胶共混体系。研究表明,随着丁基橡胶用量的增加,共混体系的力学性能和热稳定性出现降低的现象,但阻尼性能有显著提高。当丁基橡胶用量为100份时,与纯硅橡胶相比,共混体系的有效阻尼温域从0℃拓宽

到近75℃,最大损耗因子从0.11提高到0.80,玻璃化转变温度向高温方向偏移了8℃左右。

## 2.3 互穿网络(IPN)结构改性

由于硅橡胶阻尼系数不高,需要和其他阻尼性能好的橡胶,如丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、丁基橡胶等并用或形成IPN互穿网络结构,才能得到较理想的阻尼材料<sup>[19]</sup>。

G.S.Huang<sup>[20]</sup>通过对SIN材料的相容性分析及选择合适的交联剂用量, $\tan\delta_{\max}$ 可达1.4, $\tan\delta\geq 0.3$ 的温度范围最高达170℃。

H.T. Chiu<sup>[21]</sup>对硅橡胶/聚氨酯/环氧树脂共混物的DMA研究表明,该三相共混物存在一个半IPN结构,三相中每2种聚合物之间均发生相互反应,使聚氨酯和环氧树脂的阻尼峰移向低温。该共聚物低温阻尼性能较好,适于低温使用。

钟发春<sup>[22]</sup>室温催化合成了一系列不同结构、不同组分比例的聚氨酯/聚硅氧烷IPN阻尼材料。DMA测试表明,含中量苯(16%)的聚二甲基硅氧烷具有最佳的阻尼性能。 $\tan\delta_{\max}$ 为0.38~0.79,阻尼温域-57℃~48℃。

F. Abbasi<sup>[23]</sup>用序列分步法合成了聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚甲基丙烯酸2-乙氧基酯(PHEMA)的互穿网络结构聚合物。通过测试得到IPN的动态力学参数和结构成分不同,并将结果与PDMS/PHEMA的物理共混物进行对比。结果显示,与共混物相比,IPN的拉伸强度、拉断伸长率要高,2种组分聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 的位移相互靠近程度要大一些。

## 2.4 添加阻尼剂改性

添加阻尼剂是制备阻尼硅橡胶最常用的方法之一,通常以具有阻尼效应的片状填料,如云母粉、石墨、硅石等与白炭黑并用作硅橡胶的填料,白炭黑主要起增强作用,同时硅橡胶与其他高分子材料并用可得到较好的阻尼效果<sup>[24]</sup>。

黄庙由<sup>[25]</sup>对填料填充硅橡胶的研究表明,经过硅烷偶联剂处理后的填料云母作为填料可获得较好的阻尼性能,阻尼系数 $\tan\delta$ 随白炭黑用量增至为一定用量时出现一个最大值。

孙全吉等<sup>[26]</sup>研究了不同阻尼剂对硅橡胶性能的影响,结果表明,加入阻尼剂DA-3可对硅橡胶主链进行改性,明显提高了硅橡胶阻尼系数,其峰值是0.25,阻尼峰所在温度是39℃,阻尼峰高且窄。加入阻尼剂DA-1/DA-3的配比为15/5时,硅橡胶阻尼性能最优,综合性能最好。

程青民等<sup>[27]</sup>研究了晶须改性硅橡胶复合材料的力学性能、热稳定性及阻尼性能。研究表明,随着氧化锌晶须填充量的增加,硅橡胶的力学性能降低,热稳定性和阻尼性能有明显的提高。当填充量为20份时,与纯硅橡胶相比,复合材料的热分解温度提高了近

10℃,最大损耗因子提高了21%,有效阻尼温域向高温偏移了约15℃。

### 3 结 语

硅橡胶优良的高低温性能、在较宽的温度和频率范围内动态性能变化不大的特性,使其在许多特殊减振场合中占有十分重要的地位。随着社会的发展,人们对硅橡胶阻尼材料的要求也越来越高。改变其主链结构或进行综合改性,开发阻尼性能高、力学性能优良,尤其是成本低廉的硅橡胶将成为今后研究的重点。

## Researches Progress on Silicone Rubber Damping Materials

Man Zhongbiao, Zhan Zhenzhen, Guo Cheng, Chen Yuehui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Damping mechanism for polymer was introduced. The structure characteristic of silicone rubber and in common used methods as damping materials were discussed. The latest researches progress on damping silicone rubber was reviewed.

**Keywords:** damping mechanism; silicone rubber; loss factor

### 参考文献:

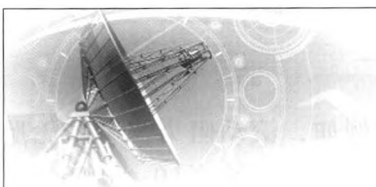
- [1] 胡小锋,魏伯荣. 阻尼橡胶[J]. 特种橡胶制品,2002,23(5):20-23.
- [2] 孙全吉,黄艳华,王恒芝,等. 阻尼剂提高硅橡胶阻尼性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2010,31(2):39-41.
- [3] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2000.247.
- [4] 张殿荣,辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社,2001.284.
- [5] 王雁冰,黄志雄,张联盟. 硅橡胶阻尼材料的研究进展[J]. 材料导报,2004,18(10): 50-53.
- [6] 中村勉. 硅橡胶的粘弹性和在减振橡胶中的应用[J]. 橡胶参考资料,1998,28(5):15-16.
- [7] W. M. Davis, J. P. Szabo. Group contribution analysis applied to the Havriliak-Negami model for polyurethanes[J]. Computational and Theoretical Polymer Science,2001,38(11):9-15.
- [8] 陈宏,胡文军,高洁,等. 硅橡胶泡沫材料硫化特性分析[J]. 橡胶工业,2002,49(8):459-461.
- [9] 孙全吉,范召东,黄艳华,等. 影响阻尼硅橡胶性能的因素[J]. 弹性体,2006,16(5):54-56.
- [10] 苏正涛,钱黄海,米志安,等. 苯基硅橡胶的动态性能研究[J].世界橡胶工业,2005,32(8):3-4,31.
- [11] 唐振华,谢志坚,曲亮靓,等. 苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2007,54(10):610-612.
- [12] 王强,黄光速,于连江,等.减振用高性能阻尼硅橡胶的制备和应用[J].世界橡胶工业,2008,35(6):20-23.
- [13] 牟宏博,吴战鹏,武德珍. 单苯基硅橡胶的合成与性能表征[J].北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(5):73-77.
- [14] 王雁冰,黄志雄,张联盟. 甲基乙烯基硅橡胶/丁基橡胶的阻尼性能与热稳定性研究[J].材料导报,2007,21(8):148-157.
- [15] 刘宇,唐小斗,周远建. 苯基硅橡胶-聚氨酯共混体系阻尼性能的研究[J]. 有机硅材料, 2009, 23 (3):135-139.



- [16] 丁国芳,罗世凯,程青民,等.高阻尼宽温域粘弹性硅橡胶复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2009,37(8):53-56.
- [17] S. Puhou. Polysiloxane modified epoxy polymer network-II dynamic mechanical behavior of multicomponent graft-IPNs(epoxy/polysiloxane/polyglylene glycol) [J]. Eur. Polym. J.,1997,33(3):231-239.
- [18] 程青民,丁国芳,罗世凯. 硅橡胶和丁基橡胶共混体系的阻尼特性研究[J]. 中国塑料,2009,23(9):36-39.
- [19] 王雁冰,黄志雄,张联盟. 硅橡胶阻尼材料的研究进展[J].材料导报,2004,18(10):50-53.
- [20] G. S. Huang, L. X. Jiang, Q. Li. Molecular design of damping rubber based on polyacrylate-containing silicone[J]. J. Appl. Polym. Sci,2002,85(4):746-751.
- [21] H. T. Chiu. Study on mechanical properties and inter-molecular interaction of silicone rubber/olyurethane/epoxy blends[J]. J. Appl. Polym. Sci,2003,89:959-962.
- [22] 钟发春. MDI聚氨酯/聚硅氧烷IPN的结构与力学性能[J]. 材料研究学报,2003,17(4):415-420.
- [23] F. Abbasi, H. Mirzadeh, A. A. Katbab. Comparison of polydimethylsiloxane/poly(2-hydroxyethyl methacrylate)IPNs with their physical blends[J]. J. Appl. Polym. Sci,2002,86:3 480-3 485.
- [24] 万里鹰. 高聚物力学阻尼材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(2):1-5.
- [25] 黄庙由. 云母粉在高阻尼减震橡胶中配合中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,1984,(6):11-15.
- [26] 孙全吉,黄艳华,赵艳芬,等. 高阻尼硅橡胶的研制[J]. 弹性体,2009,19(2):15-23.
- [27] 程青民,丁国芳,罗世凯. 四针状氧化锌晶须改性硅橡胶的性能[J]. 化工进展,2009,28(11):1 974-1 977.

[责任编辑: 朱 胤]

收稿日期: 2011-02-14



## 信息传真

### Marketing Information

#### 专业挤出机生产商贝尔斯托夫为未来增加投资

贝尔斯托夫公司为加强其全球市场的竞争力,在其母公司克劳斯-马费(Krauss-Maffei)的支持下,改变管理方式,为未来投资。贝尔斯托夫公司采取的举措有三:一是在其德国本土的汉诺威投资建设新的技术中心;二是扩充工程技术人员队伍,新招收了15名工程师充实挤出机业务领域;三是在中国上海附近投资扩大其制造空间,占地面积拟扩大一倍,以使其上海中心增加中端和低端设备的生产能力,以便在上海外围就能制造可以取代在德国巴伐利亚州和黑森州制造的机器,降低制造成本,使贝尔斯托夫上海基地

成为具有竞争力的低成本制造中心。

贝尔斯托夫公司认为,中国的客户不少,但中国客户大多数想购买的是低端和中端设备,也有一些中国客户准备接受高技术含量、高价格的贝尔斯托夫设备。非常重要的一点是,中国客户无论是想购中端、低端设备,还是想购高端设备,都希望贝尔斯托夫公司在当地生产的设备用贝尔斯托夫自己品牌的名称。除了希望降低成本外,客户还希望贝尔斯托夫公司加强售后培训和技术交流。

(谢立)