

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.011

PVC/丁基再生胶磁性阻尼材料的制备与性能

臧亚南,孙鹏,仲启坤,徐云慧,徐冬梅

(徐州工业职业技术学院,江苏徐州 221140)

摘要: 为了制备宽温域、高阻尼、阻燃、易加工且性价比高的阻尼材料,以聚氯乙烯(PVC)作为塑料组分,以环保丁基再生胶作为橡胶组分,采用动态硫化的方法制备了PVC/丁基再生胶热塑性弹性体阻尼材料。研究了PVC改性剂及磁粉等填料用量对热塑性弹性体性能的影响,并进行了力学性能、耐热性、阻燃性和阻尼等性能测试。结果表明,使用氯化聚乙烯(CPE)、氯化聚氯乙烯(CPVC)改性PVC时,CPE的综合改性效果优于CPVC。当CPE用量为20份时,所制得的热塑性弹性体综合性能最优。当磁粉等填料用量为120份时,热塑性弹性体的综合性能最佳;动态热机械分析结果表明,在-55~100℃,热塑性弹性体的阻尼因子($\tan\delta$) ≥ 0.3 ,阻尼温域范围达到155℃,阻尼性能良好,尤其是在-9℃左右 $\tan\delta$ 达到了0.66,阻尼性能最佳。

关键词: 聚氯乙烯;环保丁基再生胶;热塑性弹性体;磁性阻尼材料

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0054-05

Preparation and Properties of PVC/Reclaimed Butyl Rubber Magnetic Damping Materials

Zang Yanan, Sun Peng, Zhong Qikun, Xu Yunhui, Xu Dongmei

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: In order to prepare damping materials with wide temperature range, high damping, flame retardant, easy processing and high cost performance ratio, the thermoplastic elastomer damping materials of polyvinyl chloride(PVC)/reclaimed butyl rubber were prepared by dynamic vulcanization with environmentally friendly reclaimed butyl rubber as rubber component and PVC as plastic component. The effects of PVC modifiers and the amount of magnetic powder and other fillers on the properties of thermoplastic elastomer were studied. The mechanical properties, heat resistance, flame retardancy and damping properties were tested. The results showed that when CPE and CPVC were used to modify PVC, the comprehensive modification effect of CPE was better than that of CPVC. When the amount of CPE was 20 phr, the comprehensive properties of the thermoplastic elastomer were the best. When the amount of magnetic powder and other fillers was 120 phr, the comprehensive properties of thermoplastic elastomer were the best. The results of dynamic thermomechanical analysis showed that the damping temperature range was 155℃ and the damping performance was good from -55℃ to 100℃, and damping factor $\tan\delta \geq 0.3$. Especially at -9℃, the damping factor reached 0.66, and the damping capacity was the best.

Keywords: polyvinyl chloride; environmentally friendly reclaimed butyl rubber; thermoplastic elastomer; magnetic damping material

阻尼材料能通过将振动和噪音转化成热能耗散,其应用能够降低机械、建筑、航空航天和交通运输等行业带来的振动和噪音影响^[1-2]。对于单一组分的高分子材料,其阻尼温度范围一般比较窄,产生有效阻尼的温度范围大致在玻璃化转变温度附近

$\pm(10 \sim 15)^\circ\text{C}$ 。传统橡胶阻尼降噪材料的阻尼温度偏低,塑料阻尼降噪材料的阻尼温度较高,阻尼温域均较窄难以满足材料的使用要求。与传统的橡胶、塑料阻尼降噪材料相比,热塑性弹性体阻尼降噪材料具有阻尼温域宽、力学性能优异、耐老化性和耐溶

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB610019),徐州工业职业技术学院科技创新团队项目(KJCXTD201801)

通讯作者: 臧亚南,副教授,主要研究方向为高分子材料加工和改性 E-mail: ynzang@126.com

收稿日期: 2019-02-16

引用格式: 臧亚南,孙鹏,仲启坤,等. PVC/丁基再生胶磁性阻尼材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):54-58.

Zang Yanan, Sun Peng, Zhong Qikun, et al. Preparation and properties of PVC/reclaimed butyl rubber magnetic damping materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5): 54-58.

剂等性能好、易加工、易回收利用、质轻、环保等优点而成为研究热点^[3],但也存在价格高、易燃、阻尼性能不佳等缺点,影响其推广应用。

笔者采用聚氯乙烯(PVC)、丁基再生胶作为主体材料制备热塑性弹性体阻尼降噪材料。PVC具有良好的力学性能、阻燃性能,且易加工,但存在脆性大、熔体黏度高、耐老化性能较差等缺点,因而添加了氯化聚乙烯(CPE)、氯化聚氯乙烯(CPVC)与苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物(SEPS)并用对其进行改性。其中CPE能够提高PVC的韧性和耐低温性能^[4];CPVC能提高体系的耐热性;SEPS能提高体系的耐热性、耐候性、耐酸碱性、耐磨性以及柔韧性等。丁基再生胶具有良好的耐热、耐老化、吸振、耐磨和稳定性,但是其弹性模量低、抗蠕变性能差、力学性能较低,故加入氯化丁基橡胶(CIIR)、氯磺化聚乙烯(CSM)与丁基再生胶并用^[5-7]。为了改善传统热塑性弹性体易燃、阻尼性能差等缺点,在体系中采用无毒环保的膨胀型阻燃剂(聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇、膨胀石墨等)^[10-12],提高材料的阻燃性;采用白炭黑、硅藻土、凹凸棒土和磁性材料提高热塑性弹性体的阻尼性能。制备的热塑性弹性体阻尼材料具有宽温域(阻尼温域范围大于60℃)、高阻尼(阻尼因子 $\tan\delta > 0.3$)、阻燃、性价比高的特点,能够满足多个行业性能要求,对废旧橡胶的回收再利用、降低黑色污染、推动阻尼降噪材料的发展均有重要的意义^[8-9]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-3,中国石化青岛炼化化工有限责任公司;

CPE:135A,潍坊亚星化工厂;

CPVC:H829,日本钟渊公司;

SEPS:1701,美国科腾公司;

环保丁基再生胶:河北鸿运再生胶公司;

CIIR:1066,美国埃克森公司;

CSM:3304,中国石油吉林石化公司;

膨胀石墨:青岛金涛石墨有限公司;

聚乙二醇(PEG):PEG20000,上海倍科化工有限公司;

偶联剂:Si-69,广州市中杰化工有限公司;

锆铁氧体:徐州明润磁材有限公司;

钕铁硼磁铁:东莞市金域磁材有限公司;

硅藻土:江阴盈成化工有限公司;

凹凸棒土:江苏玖川纳米材料科技有限公司;
其他配合剂均为市售工业品。

1.2 主要仪器与设备

开炼机:XK-160型,无锡第一橡塑机械有限公司;

高速混合机:SHR-50型,张家港市亿利机械有限公司;

平板硫化机:QLB-50D/Q型,无锡第一橡塑机械有限公司;

电子拉力试验机:AT-7000M型,台湾高铁科技股份有限公司;

耐老化试验箱:GT-7017-EMI型,台湾高铁科技股份有限公司;

动态热机械分析仪:242E型,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

(1) 填料改性。

按比例称取无机填料(白炭黑、硅藻土和凹凸棒土等)、聚磷酸铵、三聚氰胺等于100℃烘6h,冷却后投入高速混合机并加入偶联剂和PEG进行搅拌混合,同时缓慢升温,待物料温度上升至90℃恒温搅拌,再加入季戊四醇、磷酸三辛酯等,相同转速下继续混合30min出料,冷却至室温后密封保存即得改性填料。

(2) 混炼胶制备。

利用开放式炼胶机制备混炼胶,加料顺序依次为:CIIR,CSM→环保丁基再生胶→软化剂和防老剂→氧化锌、硬脂酸→改性填料→促进剂、硫黄、201树脂;胶料在室温下停放12h以上,即得混炼胶。

(3) 热塑性弹性体制备。

取上述混炼胶、PVC、增塑剂、PVC改性剂、液体钙锌热稳定剂和抗氧剂在高速混合机中进行预混,再将预混料加入到双螺杆挤出机料筒中挤出造粒。挤出机一~六段的温度依次为130,135,140,145,150,165℃,模头温度165℃,螺杆转速35r/min,即可得PVC/丁基再生胶热塑性弹性体。

将所得热塑性弹性体称重并置于模板中,在平板硫化机上进行模压制备试样。

1.4 性能测试

硬度按照GB/T531.1-2008测试;

拉伸性能按照GB/T528-2009测试;

撕裂性能按照GB/T529-2008测试;

耐老化性能按照GB/T3512-2014测试;

密度按照GB/T533-2008测试;

压缩永久变形按照 GB/T 7759.1-2015 测试,
70℃ × 24 h;

氧指数按照 GB/T 2406.2-2009 测试;

动态热机械分析温度范围为 -60 ~ 100℃,升温
速率 5℃/min,频率 10 Hz。

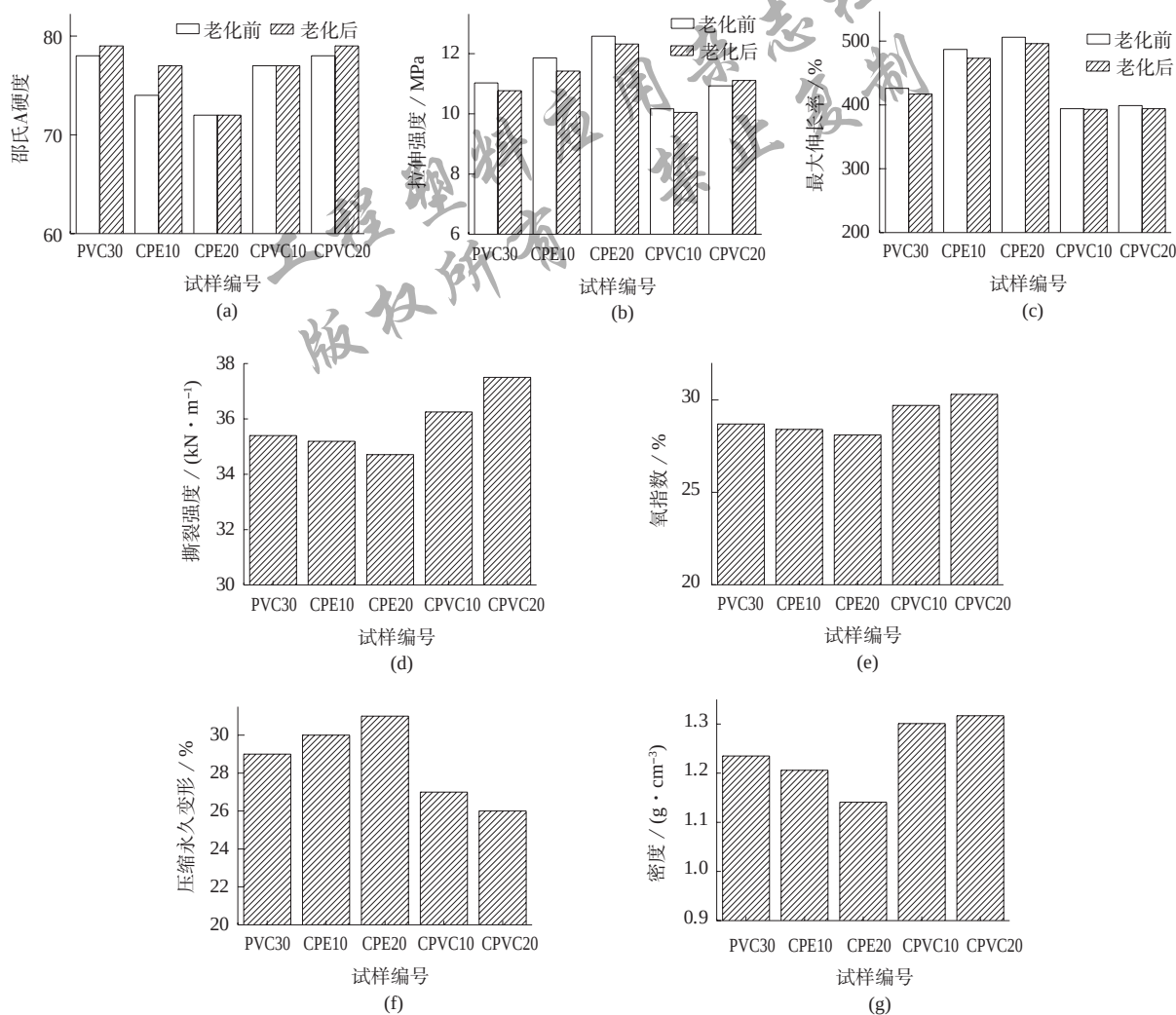
2 结果与讨论

2.1 PVC 改性剂对热塑性弹性体性能的影响

实验在固定 SEPS 用量为 10 份的基础上,研究 CPE 和 CPVC 用量对 PVC / 丁基再生胶热塑性弹性体性能的影响。所使用改性填料的基本质量配方为经过改性的白炭黑 50 份、聚磷酸铵和三聚氰胺共 20 份、膨胀石墨 5 份,并加入季戊四醇 3 份、磷酸三辛酯 5 份、环烷油 5 份。其他主要成分为环保丁基再生胶 40 份,CIIR 20 份,CSM 10 份,PVC 10 ~ 30 份。

塑料成分全使用 PVC,使用 10 份、20 份 CPE 替代 PVC 及使用 10 份、20 份 CPVC 替代 PVC 所制得的热塑性弹性体分别以编号 PVC30, CPE10, CPE20, CPVC10, CPVC20 表示,其性能测试结果见图 1。

由图 1 可以看出,与未添加 PVC 改性剂时相比,使用 CPE 改性 PVC 所制备的热塑性弹性体的邵氏 A 硬度、撕裂强度、氧指数和密度下降,拉伸强度、最大伸长率和压缩永久变形提高。随着 CPE 用量的增加,热塑性弹性体的邵氏 A 硬度、撕裂强度、氧指数和密度减小,拉伸强度、最大伸长率和压缩永久变形增大。可以看出,CPE 的加入能够增韧 PVC;由于 CPE 的密度低于 PVC,所制备热塑性弹性体的密度下降;由于 CPE 的氯化度低于 PVC,在使用相同阻燃剂的前提下,阻燃性能略有下降,但总体仍具有



a—邵氏 A 硬度; b—拉伸强度; c—最大伸长率; d—撕裂强度; e—氧指数; f—压缩永久变形; g—密度

图 1 PVC 改性剂对 PVC / 环保丁基再生胶热塑性弹性体的性能影响

良好的阻燃效果。

与未添加 PVC 改性剂时相比,使用 CPVC 改性 PVC 所制备的热塑性弹性体的邵氏 A 硬度相差不大,拉伸强度、最大伸长率、压缩永久变形有所下降,撕裂强度、氧指数和密度有所提高。随着 CPVC 用量的增加,热塑性弹性体的邵氏 A 硬度、撕裂强度、氧指数和密度增大,拉伸强度和最大伸长率先减小后增加,压缩永久变形减小。由于 CPVC 的密度大于 PVC,所制备的热塑性弹性体的密度增加;CPVC 的氯化度高于 PVC,在使用相同阻燃剂的前提下,阻燃性能提高。

由图 1 还可以看出,老化后热塑性弹性体的邵氏 A 硬度增加,拉伸强度和最大伸长率呈下降趋势。

综合来看,使用 20 份 CPE 时所制备热塑性弹性体的性能更佳。

2.2 磁粉等填料用量对热塑性弹性体性能的影响

为了提高热塑性弹性体的阻尼性能,改变配方体系中的无机填料组成,添加了磁粉且用硅藻土和凹凸棒土并用替代白炭黑。

所选用的磁粉为锆铁氧体和钕铁硼磁铁,经过磁化后的热塑性弹性体具有磁性,可以直接依靠磁性作用吸附在钢铁振动源上,磁性材料间的相互摩擦力能够吸收部分振动能,从而达到减振降噪的作用。锆铁氧体具有良好的化学稳定性、低密度、适宜的磁特性、良好的耐化学药品性和机械特性以及低廉的价格,是应用最广泛的永磁性材料之一^[13]。钕铁硼磁铁是市场上应用前景最好的永磁材料,具有超高的磁性能,但价格较高^[14]。在锆铁氧体中添加少量的钕铁硼磁铁能够提高所制备的热塑性弹性体的磁性,同时不大幅度增加制造成本。

在选用磁性材料的基础上采用硅藻土和凹凸棒土替代白炭黑。硅藻土表面极性大,多孔,将其加入到高分子材料中具有补强(强于白炭黑)、吸声作用,能够降低振动所带来的噪声污染^[15]。凹凸棒土具有良好的阻燃性、热稳定性和吸附性,其表面有大量的极性基团,也能够提高材料的阻尼性能^[16]。

制得的磁粉等填料基本配方为锆铁氧体/钕铁硼磁铁 100 份、硅藻土 21.4 份、凹凸棒土 14.3 份、聚磷酸铵和三聚氰胺共 28.6 份、膨胀石墨 7.1 份、偶联剂 2.6 份、PEG 3.4 份、季戊四醇 4.3 份、增容剂 22.8 份,软化剂 14.2 份。其余主体成分配方与 CPE20 相同。研究磁粉等填料用量对热塑性弹性体性能的影响,结果见表 1。

表 1 磁粉等填料用量对热塑性弹性体的性能影响

项目	磁粉等填料用量 / 份				
	80	100	120	140	160
邵氏 A 硬度	70	71	73	75	80
拉伸强度 / MPa	10.52	10.04	9.73	7.98	7.15
最大伸长率 / %	535	500	450	396	332
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	35.75	39.18	40.01	42.60	44.78
密度 / (g · cm ⁻³)	1.373	1.468	1.565	1.632	1.705
氧指数 / %	28.75	29.66	31.40	32.01	33.91
压缩永久变形 / %	27	26	25	23	21

从表 1 可以看出,随着磁粉等填料用量的增加,热塑性弹性体的邵氏 A 硬度、撕裂强度、密度和氧指数提高,拉伸强度、最大伸长率和压缩永久变形下降。尤其是当磁粉等填料的用量从 120 份增大到 140 份时,热塑性弹性体的拉伸强度和最大伸长率显著降低。

综合考虑热塑性弹性体的性能和价格等因素,当磁粉等填料用量为 120 份时,热塑性弹性体的综合性能最佳。对此热塑性弹性体充磁后进行动态热机械分析,结果见图 2。

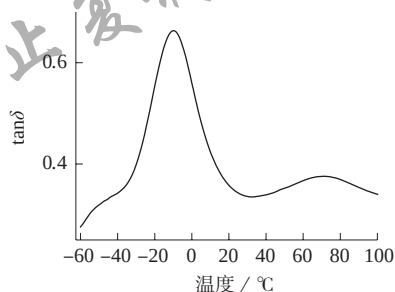


图 2 动态热机械分析图

从图 2 可以看出,图中有两个明显的玻璃化转变峰,说明所选用的橡胶原材料和塑料原材料间形成了部分相容体系,玻璃化转变温度变宽,有利于所制备的热塑性弹性体阻尼材料在更广泛的温度范围内使用。从阻尼因子的数值上分析,在 -60 ~ -55 °C, $\tan \delta < 0.3$,热塑性弹性体的阻尼性能稍差;在 -55 ~ 100 °C, $\tan \delta \geq 0.3$,阻尼温度范围达到 155 °C,阻尼性能良好。尤其是在 -9 °C 左右,阻尼因子达到了 0.66,阻尼性能最佳。能够实现宽温域、高阻尼、阻燃、易加工且易回收利用的目标,综合性能优异。

3 结论

(1) 使用 CPE 和 CPVC 改性 PVC 时,CPE 的综合改性效果优于 CPVC。当 CPE 用量为 20 份时,所制得的热塑性弹性体综合性能最优。

(2) 当磁粉等填料用量为 120 份时,热塑性弹性

体的综合性能最佳。对其进行动态热机械分析,结果表明在 $-55 \sim 100^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta \geq 0.3$, 阻尼温域范围达到 155°C , 阻尼性能良好。尤其是在 -9°C 左右, 阻尼因子达到了0.66, 阻尼性能最佳。

参考文献

- [1] 张保岗. 宽温域高阻尼材料的制备与研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
Zhang Baogang. Preparation and study on the damping composites with broad temperature range and high damping performance[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [2] 何强, 林琳, 卢纯义, 等. 降噪材料的研究进展[J]. 智能电网, 2016, 4(10): 966-971.
He Qiang, Lin Lin, Lu Chunyi, et al. Research development of noise reduction materials[J]. Smart Grid, 2016, 4(10): 966-971.
- [3] 沈伟. 聚合物基阻尼材料的结构与性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
Shen Wei. Study on structure and properties of polymer based damping materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [4] 郭峰. 硬质PVC低温增韧改性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
Guo Feng. The studies on toughening of rigid PVC at low temperature[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [5] 韩兆芳. 氯化丁基橡胶压电阻尼复合材料的研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2005.
Han Zhaofang. Study of piezoelectric damping composites by base with chlorobutyl rubber[D]. Xi'an: Xidian University, 2005.
- [6] 王卫婷. 氯磺化聚乙烯橡胶阻燃发泡材料的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2013.
Wang Weiting. Study on flame retardant chlorosulfonated polyethylene rubber foams[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2013.
- [7] 吴登杰. 废旧丁基橡胶脱硫工艺及丁基再生胶应用性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
Wu Dengjie. Study on desulfurization process of waste butyl rubber and application of the reclaimed butyl rubber[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [8] 张榕. 氯化丁基橡胶阻尼材料的制备及性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
Zhang Rong. Study on the preparation and the properties of chlorobutyl rubber damping materials[D]. Suzhou: Soochow University, 2009.
- [9] El-Aasser M S, Hu R, Dimonie V L, et al. Morphology, design and characterization of IPN-containing structured latex particles for damping applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 153(1-3): 241-253.
- [10] 张琪, 刘娟, 孙立婧, 等. TMM的合成及TMM/APP对PUI泡沫阻燃性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8): 98-102.
Zhang Qi, Liu Juan, Sun Lijing, et al. Synthesis of TMM and effect of TMM / APP on flame retardancy of polyurethane-imide foams[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8): 98-102.
- [11] 黄涛, 何敏, 刘渝, 等. 膨胀型阻燃剂PEPA/MPP阻燃LGFPF性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3): 35-39.
Huang Tao, He Min, Liu Yu, et al. Study on intumescent PEPA / MPP flame retardant on properties of LGFPF[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3): 35-39.
- [12] 白静兰, 张琪, 孙立婧, 等. 可膨胀石墨/聚磷酸铵协效阻燃PUI泡沫塑料研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3): 30-34.
Bai Jinglan, Zhang Qi, Sun Lijing, et al. Study on expandable graphite / ammonium polyphosphate synergistic flame retardant polyurethane-imide[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3): 30-34.
- [13] 翟广阳. 锶铁氧体对橡胶材料性能的影响[J]. 橡胶参考资料, 2016, 46(4): 10-14.
Zhai Guangyang. Effect of strontium ferrite on properties of rubber materials[J]. Rubber Reference Materials, 2016, 46(4): 10-14.
- [14] 刘卫强, 查善顺, 岳明, 等. 高矫顽力烧结钕铁硼永磁研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2017, 43(10): 1569-1581.
Liu Weiqiang, Zha Shanshun, Yue Ming, et al. Research progress of sintered Nd-Fe-B permanent magnets with high coercivity[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2017, 43(10): 1569-1581.
- [15] 马晓, 肖大玲, 储民, 等. 硅藻土的处理及其在橡胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2014(10): 14-18.
Ma Xiao, Xiao Daling, Chu Min, et al. Modification of diatomite and its application in rubber[J]. Rubber Technology, 2014(10): 14-18.
- [16] 江峰, 郭子民, 刘艳丽, 等. 凹凸棒土改性PA6纤维的制备及其结构与性能研究[J]. 河南工程学院学报: 自然科学版, 2016, 26(2): 1-5.
Jiang Feng, Guo Zimin, Liu Yanli, et al. A study of preparation and its structure and performance on attapulgite modified PA6 fibers[J]. Journal of Henan Institute of Engineering: Natural Science Edition, 2016, 26(2): 1-5.