

聚丙烯酸酯复合阻尼材料研究进展

陈喜荣 王晏研 郑 静 黄光速

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘 要 介绍了高分子材料阻尼机理的研究情况;评述了宽温宽频聚丙烯酸酯复合阻尼材料的制备方法对聚丙烯酸酯复合材料的结构与阻尼性能的影响,并对聚丙烯酸酯复合阻尼材料的最新研究进展做了介绍。

关键词 阻尼,聚丙烯酸酯,共聚,聚合物互贯网络

Development in Polyacrylate Damping Materials

Chen Xirong Wang Yanyan Zheng Jing Huang Guangsu

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Researches on the damping mechanism of polymer materials are described in this paper. The preparing ways and its influence on the structures and damping properties of resulted polyacrylate composite are reviewed. In addition, the latest research on polyacrylate damping materials is also introduced.

Key words Damping, Polyacrylate material, Copolymerization, IPN

1 引言

随着现代工业的发展,振动带来的危害日益突出,高分子阻尼材料优越的减震、降噪功能受到人们越来越多的关注^[1]。在研究高分子阻尼材料制备—结构—阻尼性能关系的同时,人们对高分子材料的阻尼机理做了大量研究,为制备高性能阻尼材料提供了强有力的理论根据。聚丙烯酸酯阻尼材料在室温附近的阻尼性能优越,同时具有良好的粘接性能和力学性能、耐热、耐油、耐老化等优点^[2],在减震和吸声等领域渐渐受到关注。但是聚丙烯酸酯的低温阻尼性能较差,不能完全满足工程应用的需要,因此以其它高分子材料对其进行改性成为研发聚丙烯酸酯阻尼材料的重要方向。本文对高分子材料阻尼机理和聚丙烯酸酯复合阻尼材料研究进展做一简单综述。

2 关于高分子材料阻尼机理的研究

高分子材料的阻尼机理直接和高聚物的动力学松弛性质相关^[3]。当高分子材料在周期性外力作用下,产生一定的变形,正是在变形—恢复循环变化过程中大分子通过克服链段间内摩擦而产生内耗,将机械能以热能的形式耗散掉,起到阻尼作用。高分子材料阻尼能力的大小和其分子结构及使用温度、频率等密切相关。而大分子链上较多数目的大侧基、强极性取代基都会使链段运动的内摩擦增加,使阻尼能力增强。另外,测试频率越高,阻尼峰值越高^[4]。

一般衡量高分子材料阻尼性能是否优良,可从其阻尼峰的高低、所在位置以及有效阻尼功能区温域宽窄三个方面加以考虑^[5]。阻尼峰高、有效阻尼功能区宽的阻尼材料的阻尼效果好,但是一些高分子材料如聚氨酯阻尼材料^[6,7],其阻尼峰高随着阻尼温域加宽而降低即其阻尼功能区温域的调整不能

收稿日期:2003-10-24

陈喜荣,1978年出生,硕士研究生,从事橡胶复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第2期

— 17 —

独立于阻尼峰高度的变化。传统的 Zener 模型^[8]解释了一些高分子材料阻尼峰高和阻尼温域宽成反比的原因。据此,很多学者认为高分子材料的阻尼峰高和阻尼温域宽应成反比。但是,随着阻尼材料种类的增多,研究工作者发现并非所有的都成反比,也有成正比的。改进的 Zener 模型解释了高聚物的这种线性粘弹行为^[9~11],认为最大损耗因子和阻尼温域宽是通过模量分布和损耗因子变化频率相关联的。该模型能很好地解释高分子阻尼材料阻尼峰高和阻尼温域宽成正比或成反比的原因。具体的数学模型如下:

$$\eta_m = \frac{c-1}{2\sqrt{c}} \cdot \frac{\sin(\alpha/2)}{1 + [(c+1)/2\sqrt{c}]\cos(\alpha/2)}$$

$$W = \lg\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) = \frac{1}{\lg} \lg \frac{B + \sqrt{B^2 - 1}}{B - \sqrt{B^2 - 1}}$$

$$B = 4\sqrt{c + (c+1)\cos(\alpha/2)}$$

$$c = G / G_0$$

式中, η_m 为最大阻尼损耗因子; W 为阻尼峰温域宽; G 为最大频率模量; G_0 为静态模量; η_1 、 η_2 为 η_m 一半时所对应的频率; α 为频率变化因子, $0 < \alpha < 1$ 。

由该模型可以得知, η_m 和 W 可通过 c 和 α 相关联,因此可将二者联系起来作图,得到图 1。

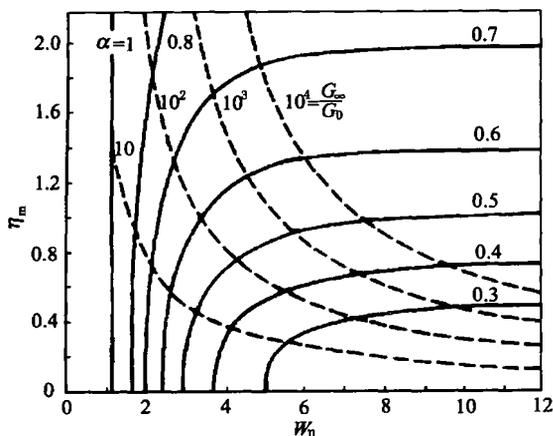


图 1 Zener 模型预测的损耗因子峰高与峰域半宽之间的关系

Fig. 1 The plot of Zener model predicting the relation between the maximum and half-width of the loss factor peak

由图 1 可知,如果材料的 G / G_0 为常量, η_m 为变量,那么 η_m 和 W 成正比;反之,成反比。由此证明了高聚物阻尼材料的 η_m 和 W 之间确实存在成正比或成反比的两种现象。据此,在提高高分子材料阻尼峰值的同时,也可以拓宽材料的阻尼温域,这为制备宽温宽频高分子阻尼材料提供了一个强有力的理论依据^[15]。

L. H. Sperling 等人^[12~16]对高分子阻尼材料,特别是聚丙烯酸类阻尼材料的阻尼机理进行了大量研究。认为阻尼材料的阻尼性能直接和材料自身分子结构有关,并提出基团贡献分析法,其要点可以概括如下:(1)高分子材料的阻尼峰可以理解为大分子不同结构单元的松弛运动;(2)大分子中各基团都对材料阻尼性能有贡献;(3)由损耗模量对温度的积分得到的损耗面积(LA):

$$LA = \sum_{i=1}^n \frac{(LA)_i M_i}{M} = \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{M}$$

式中, M_i 为重复单元中亚结构单位的分子量; M 为整个重复结构单元的分子量; G_i 为第 i 个亚结构单元的摩尔损耗常数; $(LA)_i$ 为第 i 个亚结构单元贡献的损耗面积; n 为重复结构单元中亚结构单位的数目。

根据 LA 的计算结果,各基团对阻尼性能的贡献大小为苯基 > 酯基 > 甲氧基 > 甲基等,此法与实验数据吻合,能很好地预测高分子阻尼材料阻尼性能的好坏。

目前对于高分子阻尼材料的阻尼机理还缺乏深入研究,不同材料的阻尼性能往往采用不同的阻尼机理加以解释,因此有必要对高分子材料阻尼机理进行深入研究。

3 对宽温宽频聚丙烯酸酯阻尼材料的研究

丙烯酸酯均聚物玻璃化温度转变区只有 20 ~ 30 °C,有效阻尼功能区狭窄。目前对拓宽聚丙烯酸酯阻尼功能区的研究主要集中在用其它高分子材料与聚丙烯酸酯或其单体共聚、共混和互穿聚合物网络等方面。

3.1 共聚、共混型聚丙烯酸酯复合阻尼材料

共混是制备高分子阻尼材料最常用的方法。要求作为共混组分的高聚物部分互容,共混物玻璃化转变区能够达到适当重叠。

苗传威等^[17]将丙烯酸酯单体和苯乙烯等单体宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

合成乳液聚合物,将乳液共混后测试其阻尼性能,研究表明:通过将具有梯度玻璃化转变温度的乳液聚合物共混,可以制得性能优良的阻尼材料。Kattimuttathu I. Suresh 等^[18]在研究丙烯酸酯和丁腈共聚物的阻尼性能时发现:随着聚丙烯酸酯含量增加,共聚物的阻尼值相应提高。台湾学者 Hour Hsein Chu 等^[19]报道了乙烯醇缩醛和丙烯酸丁酯共聚物的最大 $\tan \delta$ 值可以控制在 1.76~1.80 之间,阻尼温域也较宽,且体系的阻尼值随着乙烯醇缩醛含量的增加而提高。

丙烯酸酯橡胶和硅橡胶的共混是改进丙烯酸酯橡胶阻尼性能的一个新方法。硅橡胶具有优良的耐高低温性能和耐水性能,但其阻尼值很低,将丙烯酸酯橡胶和硅橡胶共混,可以拓宽丙烯酸酯橡胶的低温阻尼温域,提高硅橡胶高温阻尼值,扩大丙烯酸酯橡胶阻尼材料的应用范围。黄光速等^[20]将丙烯酸酯橡胶和硅橡胶共混,制备出了宽温宽频有机硅/聚丙烯酸酯复合橡胶阻尼材料,其阻尼温区可以拓宽到 150 °C 左右,在 1 Hz 的测试频率下,阻尼值可以控制在 0.7~1.1 之间,且该共混复合物的阻尼温域宽窄和阻尼值高低可根据需要进行调整。

3.2 互穿聚合物网络型(IPN)聚丙烯酸酯复合阻尼材料

互穿聚合物网络是制备高分子复合阻尼材料研究的一个热点。互穿聚合物网络阻尼材料是通过双网络之间相互交叉渗透、机械缠结而产生强迫互容和协同效应作用形成的一类综合性能良好的高分子材料。J. A. 曼森^[21]认为,当受到外力作用时,聚合物互穿网络阻尼材料中聚合物网络紧密或疏松程度的涨落即聚合物网络的形变和恢复是产生阻尼的主要原因。

(1) 合成丙烯酸酯 IPN 阻尼材料时,合成方法对材料的阻尼性能影响很大。P. Nagarajan 等^[22]在合成聚丙烯酸酯和聚苯乙烯胶乳 LIPN 体系时,对合成方法与材料阻尼性能关系进行了研究。结果表明,合成方法不同及组分中甲基丙烯酸(MMA)含量不同对体系 T_g 范围的影响是不同的。溶胀法加入第二网络合成的 LPIN 体系 T_g 范围较宽,当体系中 MMA 的含量达到 6% 时,可以得到 T_g 范围为 0~65 °C 的阻尼材料。

(2) 交联剂的种类和用量对 IPN 材料的阻尼性

能影响也很大。交联剂的引入,可以减小材料的相尺寸、细化材料的微观相畴,从而提高材料的阻尼性能。J. K. Yeo 等人^[23]合成了一系列聚丙烯酸正丁酯/聚苯乙烯的 IPN 和半 IPN。研究表明,在较低交联程度下,该 IPN 阻尼材料的玻璃化转变温域得到加宽;在较高的交联程度下,则形成介于两组分 T_g 之间的一个单一的玻璃化温度转变峰。通过选择合适的交联程度,可以在较宽的温度范围内获得较高的阻尼值。

(3) 组分材料之间相容性是制备互穿聚合物网络阻尼材料的一个非常重要的因素。体系组分间相容性好,粘接力强,相应材料的综合性能优良。黄光速等^[24]制得了聚苯基硅氧烷(PMPS)和聚丙烯酸酯(PMAc)同步互穿聚合物网络(SIN)阻尼材料,对其相容性与阻尼性能之间的关系研究表明:由相容性好的组分制备的 SIN 材料阻尼值最高, $\tan \delta_{\max}$ 可达 1.4。只有一个玻璃化温度转变峰,其微观相结构为双相连续;当组分介于相容与不相容之间时,所形成的 SIN 样品的 $\tan \delta$ 0.3 的温度区间最宽,可达 170 °C,微观相结构为单相连续。由相容性较差的组分制得的 SIN 阻尼材料的内耗峰分裂为两个区间,PMPS/PMAc SIN 材料阻尼性能可以通过调节组分的相容性进行控制。

4 新型聚丙烯酸酯阻尼材料的研究

4.1 聚丙烯酸酯压电阻尼材料

聚丙烯酸酯压电阻尼材料是新近发展起来的一种智能阻尼材料。压电阻尼材料是在高分子阻尼材料中加入压电陶瓷粒子。高分子压电材料产生阻尼效应的机理可概述以下:(1)通过高分子粘弹材料产生的力学损耗作用,将振动能转变为热能;(2)通过大分子与压电陶瓷粒子的相互摩擦,陶瓷粒子间的相互摩擦,复合材料与金属板间的粘粘界面层约束作用消耗一部分振动能;(3)通过压电阻尼效应,即当受到振动波的交变施力时,压电陶瓷粒子产生压电电荷,将机械能转变为电能,进而转变为热能耗散掉。这种材料结合了高分子材料的粘弹性和压电陶瓷的压电效应,阻尼效果优异。成国祥等^[25]以压电陶瓷微粒为填料,与丙烯酸酯共聚物复合制得了压电阻尼材料。结果表明,在聚丙烯酸酯中加入压电粒子,使其极化,产生压电性,使材料的阻尼性能增加。

4.2 有机杂化小分子型聚丙烯酸酯阻尼材料

在共混改性中,采用有机小分子与高分子阻尼材料构成小分子/大分子杂化体系是目前提高聚丙烯酸酯阻尼材料阻尼性能的一种颇为新颖的方法。采用有机杂化小分子可以改善共混物之间的相容性,该有机杂化体系结合基体聚合物结构和有机小分子的优点,使体系阻尼性能得到改善。在制备有机杂化体系时,应充分考虑到有机小分子和聚合物之间的相容性。Hajime Kaneko 等^[26]对氯化聚乙烯/N—N—二环己基苯并噻唑基次酰胺/丙烯酸酯橡胶(CPE/DBS/AR)有机杂化体系进行了研究。结果表明,丙烯酸酯橡胶分布在氯化聚乙烯中,呈现“海岛结构”。AR/CPE/DBS体系相对于AR/CPE体系的阻尼性能有很大的改善。阻尼赋予剂制备高分子阻尼材料是旅日学者吴弛飞等提出的一个新概念:^[27]它是将一种小分子添加到聚合物当中,调节工艺参数,形成均匀分散的分子复合体系。利用小分子和高聚物形成的氢键作用,提高聚合物的阻尼值。主要是在丙烯酸酯橡胶和氯化聚乙烯共混体系中添加小分子AO-80,获得体系的最大内耗峰值>3.5的复合阻尼材料。主要原因是AO-80的加入和体系形成了较多氢键所致。有机小分子杂化体系的提出对今后阻尼材料的研究提供了一个新思路。

5 结语

随着现代工业的发展,人们对阻尼材料的阻尼性能要求愈来愈高,聚丙烯酸酯阻尼材料作为一种综合性能优良的阻尼材料,将在航空航天、航海和民用等领域有广泛的应用前景;另外,高聚物阻尼机理的深入研究也为聚丙烯酸酯阻尼材料的改性研究提供理论基础。

参考文献

- 1 邱庆文,李树才.互穿聚合物网络阻尼材料.合成树脂及塑料,1999;16(5):52~54
- 2 王作龄编译.丙烯酸酯橡胶及其配方技术.世界橡胶工业,1999;26(5):50~60
- 3 何曼君,陈维孝,董西狭.高分子物理(修订版).复旦大学出版社,1990
- 4 万勇军,谢美丽,顾宜.高分子阻尼材料进展.材料导报,1998;12(2):43~47
- 5 Pritz T. Loss factor peak of viscoelastic materials: magnitude to width relations. Journal of Sound and Vibration, 2001; 246(2):265~280

- 6 Payne A R, Scott J R. Engineering design with rubber. London: Maclaren, 1960:34~40
- 7 Hartmann B, Duffy J V, Lee G F, Balizer E. Thermal and dynamic mechanical properties of polyurethaneureas. Journal of Applied Polymer Science, 1988; 35(7):1829~1852
- 8 Duffy J V, Lee G F, Lee J D, Hartmann B. Dynamic mechanical properties of poly(tetramethylene ether) glycol polyurethanes. In: Corsaro R D, Sperling L H eds. Sound and vibration damping with polymers. ACS Symposium Series 424, 1990: 218~300
- 9 Pritz T. Analysis of four-parameter fractional derivative model of real solid materials. Journal of Sound and vibration, 1996; 195(1):103~115
- 10 Rogers L. Operators and fractional derivatives for viscoelastic constitutive equations. Journal of Rheology, 1983; 27(4):351~372
- 11 Bagley R L, Torvik P J. On fractional calculus model of viscoelastic behaviour. Journal of Rheology, 1986; 30(1):133~135
- 12 Chang M C, Thomas D A, Sperling L H. Characterization of the area under loss modulus and Tan δ -temperature curves: acrylic polymers and their sequential interpenetrating polymer networks. Journal of Applied Polymer Science, 1987; 34(1):409~422
- 13 Hourston D J. Latex interpenetrating polymer networks based on acrylic polymers I. predicted and observed compatibilities. Journal of Applied Polymer Science, 1984; 29(10):2969~2970
- 14 Chang M C O, Thomas D A, Sperling L H. Group contribution analysis of the damping behavior of homopolymers, statistical copolymers, and interpenetrating polymer networks based on acrylic, vinyl, and styrene mers. Journal of Applied polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1988; 26(8):1627~1640
- 15 Fay J, Thomas D A, Sperling L H. Evaluation of the area under linear loss modulus-temperature curves. Journal of Applied polymer Science, 1991; 43(9):1617~1623
- 16 Chang M C O, Thomas D A, Sperling L H. Group contribution analysis of the damping behavior of homopolymers, statistical copolymers, and interpenetrating polymer networks. Polymer Preprint, 1987; 28(2):171~172
- 17 苗传威,夏宇正,石淑先,焦书科.乳液共混法制备丙烯酸酯系阻尼材料.北京化工大学学报(自然科学版), 2002; 29(5):42~48
- 18 Suresh K I, Bhamidipati S. Effect of copolymer composition on the dynamic mechanical and thermal behaviour of butyl acrylate-acrylonitrile copolymers. Macromolecular Materials and Engineering, 2003; 288(12):980~988

(下转第 25 页)

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

light-emitting diodes. Applied. Physics. Letters, 2003 ;82 (25) :4 587 ~ 4 589

9 Tada K, Onoda M. Nanostructured conjugated polymer film by electrophoretic deposition. Advanced Functional Materials, 2002 ; 12(6,7) :420 ~ 424

10 Chandrasekhar P, Zay B J, Bircer G C, Rawal S et al. Large, switchable electrochromism in the visible through far-infrared in conducting polymer devices. Adv. Funct. Mater. ,2002 ;12 (2) : 95 ~ 99

11 Chandrasekhar P. Conducting polymer infrared electrochromism devices. US patent 5995273 ,1999

12 Chandrasekhar P. Conducting polymer infrared electrochromism devices. US patent 6033592 ,2000

13 Waldo J E B, Janssen A J J. Photoinduced electron transfer in heterosupramolecular assemblies of TiO₂ nanoparticles and terthiophene carboxylic acid in apolar solvents. Advanced Functional Materials, 2002 ;12(8) :519 ~ 525

14 Christoph J B, Christoph W et al. A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes. Advanced Functional Materials, 2002 ;12(10) :709 ~ 712

15 Chandrasekhar P, Birur G C, Stevens P, Rawal S et al. Far. infrared. electrochromism in unique conducting polymer sys-

tems. Synthetic Metals, 2001 ;119 :293 ~ 294

16 Meskers S C J, Van. Duren J K J, Janssen R A J. Thermally induced transient absorption of light by poly (3, 4-ethenedioxythiophene) :poly (styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) film : a way to probe charge-carrier thermalization processes. Adv. Funct. Mater. ,2003 ;13(10) :805 ~ 810

17 吴效光, 车晔秋. 国外微波吸收材料. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992

18 卢志环. 智能材料系统的原理和应用. 宇航材料工艺, 1998 ;28(5) :45

19 秦嵘, 陈雷. 隐身技术的研究进展. 宇航材料工艺, 1997 ;27(4) :17

20 张建艺. 光纤智能复合材料的应用展望. 宇航材料工艺, 1998 ;28(4) :18

21 蒋宇平, 秦嵘, 朱林崎. 智能结构的发展和应用. 宇航材料工艺, 1998 ;25(4) :15

22 刘列, 张明雪, 于翹. 吸波涂层材料技术的现状和发展. 宇航材料工艺, 1997 ;24(1) :1

23 秦嵘. 隐身技术研究进展. 宇航材料工艺, 1997 ;24(4) :20

24 万梅香. 导电高分子. 高分子通报, 1999 ;9(3) :47

(编辑 李洪泉)

(上接第 20 页)

19 Chu Houhsein, Lee Chiming, Guang W G. Damping of vinyl acetate-*n*-butyl acrylate copolymers. Journal of Applied Polymer Science, 2004 ; 91(3) :1 396 ~ 1 403

20 Huang Guangsu, Jiang Luxia, Li Qiang. Molecular design of damping rubber based on polyacrylate-containing silicone. Journal of Applied Polymer Science, 2002 ;85(4) :746 ~ 751

21 曼森 J A, 斯柏林 L H. 聚合物共混物及复合材料. 北京: 化学工业出版社, 1976

22 Nagarajan P, Mital C K, Trivedi M K. Latex interpenetrating polymer networks based on polyacrylates and polystyrene. II. Effect of methacrylic acid concentration in the seed. Journal of Applied Polymer Science, 1996 ;59(1) :191 ~ 209

23 Yeo J K, Sperling L H, Thomas D A. The critical prediction of domain size in IPN 's and related materials. Polymer, 1983 ;24

(5) :307 ~ 313

24 李强, 黄光速, 江璐霞. PMPS/PMAC 相容性与同步互贯聚合物网络的阻尼性能研究. 高分子学报, 2003 ;6(3) :409 ~ 413

25 成国祥等. 锆钛酸铅/高分子复合膜的吸声特性. 高分子材料科学与工程, 1999 ;15(3) :133 ~ 135

26 Hajime Kaneko, Kiyohiro Inoue, Yoichi Tomimaga, Shigeo Asai, Masao Sumita. Damping performance of polymer blend /organic filler hybrid materials with selective compatibility. Materials Letters, 2002 ;52(1 ~ 2) :96 ~ 99

27 Wu Chifei. Effects of a hindered phenol compound on the dynamic mechanical properties of chlorinated polyethylene, acrylic rubber, and their blend. Journal of Applied Polymer Science, 2001 ; 80(13) :2 468 ~ 2 473

(编辑 李洪泉)