

有机杂化阻尼材料研究进展

张 林^{1*}, 周俊波¹, 樊小强², 蔡振兵³, 朱旻昊²

(1. 成都理工大学机电工程学院, 成都 610058; 2. 西南交通大学材料科学与工程学院, 成都 610031;

3. 西南交通大学机械工程学院摩擦学研究所, 成都 610031)

摘要:有机杂化阻尼材料是近年来发展的具有高阻尼性能的复合材料, 其高阻尼主要来源于添加的受阻酚小分子与极性基体之间的氢键作用, 材料除了具有高阻尼性能之外, 还兼具高强度, 高耐候性等优良工程特性, 具有广阔的应用前景。本文从性能影响因素、制备工艺、研究方法等方面讨论了有机杂化阻尼材料的研究现状, 并介绍了近年来该种阻尼材料体系的研究实例, 分析了有机杂化阻尼材料现有的重要问题, 并对该种材料的发展方向做出了一定的展望。

关键词:有机杂化阻尼; 复合材料; 研究进展

引言

随着现代工业的进步, 机械设备高速化与自动化引起的振动、噪声与设备疲劳老化失效问题愈加突出, 噪声会对作业环境中的人们身心造成严重损害, 而振动则会对设备的精度, 运行的稳定造成影响^[1,2]。因此, 对机械振动与噪声进行有效控制是我国现代工业发展面临的重大课题。高分子阻尼材料以其优异的性能被广泛应用于机械的减振降噪领域^[3]。传统高分子阻尼材料通常在玻璃化转变温度附近出现阻尼峰值, 其玻璃化转变温域较窄, 影响了阻尼材料的使用^[4]。近年来, 通过添加有机小分子与聚合物形成杂化体系, 得到具有超高阻尼性能材料的做法, 被认为是开创了制备高性能阻尼材料的新概念、新方法^[5]。本文在介绍有机杂化阻尼材料的基本体系与主要机理的基础上, 总结了其近年来的研究进展, 并对其发展方向做出展望。

1 阻尼性能影响因素研究

Wu 等^[6,7]在有机杂化阻尼机理方面作了一些研究, 并提出了有机杂化高阻尼的理论模型, 在高于基体与小分子熔点的温度时, 受阻酚小分子中的极性基团与基体中的 α -氢原子形成氢键, 在材料淬火后, 受阻酚小分子的分散状态被保持了下来, 在一定的温度下, 受阻酚小分子与基体之间形成的氢键会不断重复断键-成键-断键的过程, 在这个过程中会消耗能量, 如图 1 所示。而氢键相对于范德华力具有较强的相互作用力, 意味着在反复断键-成键过程中消耗的能量要比分子链间相互摩擦大得多, 这也就是该体系阻尼峰值很高的原因。而随着受阻酚小分子含量的增加, 由于基体中 α -氢原子已消耗完, 体系中存在多余的未形成氢键的受阻酚小分子, 这些未参与反应的小分子主要以聚集态存在, 进而在体系中形成结晶体, 导致材料体系阻尼性能的下降。Yin 等^[8~10]从受阻酚小分子特性出发, 发现在材料体系中, 小分子形成氢键基团的数量、小分子结构、小分子结晶形态方面都对体系的性能有很大影响, 在材料体系中小分子之间也会形成氢键, 而这种氢键会促进小分子之间的聚集, 从而导致结晶。而刘志远等^[11,12]则从基体聚合物的角度研究其形成氢键的基团数量, 分子链结构出发研究其与阻尼性能的关系, 研究了聚合物基体功

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.11.002

收稿: 2020-08-11; 修回: 2021-08-02;

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51805454);

* 通讯联系人: 张林(1989-), 男, 云南昆明人, 博士后, 师承朱旻昊教授, 从事纳米复合材料研究。E-mail: zllz19891@163.com.

能基团、小分子在基体中相容性差异所导致的杂化体系性能差异,取得了一定的进展。Zuo 等^[13]则从填料形态角度,阐述了纤维类、炭黑类与片状石墨类不同填料形态对有机杂化阻尼材料性能的影响。

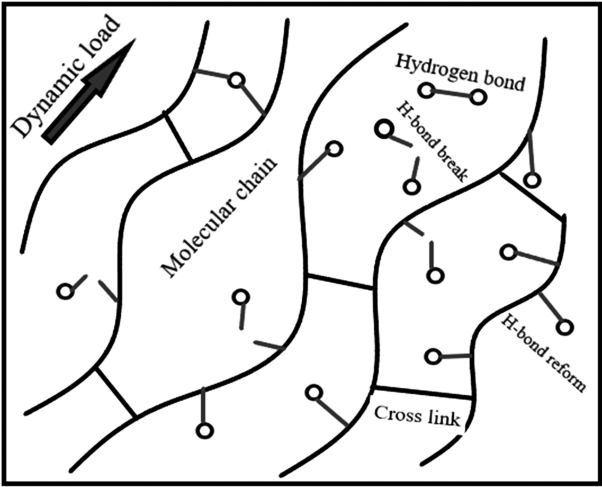


图 1 有机杂化材料高阻尼理论模型

Figure 1 Theoretical model of high damping of organic hybrid materials

有机杂化阻尼材料主要有两种不同作用机理,其中最主要的是有机小分子与基体分子链之间氢键断裂重组而导致的能量耗散;其次是有机小分子在制备过程中由于类似于淬火处理,在基体中保持了无定形态,这种无定形态导致了材料的高阻尼,此时有机小分子本身的阻尼性能起一定的效果,两种作用机理在一定程度上相互竞争,也有一定的协同作用,在以往的研究中^[4,12]对其进行了一定的研究,但是缺乏定量的、更加深入的研究。

2 有机杂化材料制备工艺

有机杂化阻尼材料基体通常需要有较强的极性基团,基体主要有氯化聚乙烯(CPE)^[14]、丙烯酸酯^[15]、丙烯腈含量较高的丁腈橡胶^[16]、聚氨酯^[17]等。而常用的有机小分子为受阻胺,受阻酚类化合物,常用的有 *N,N*-二环己基-2-苯并噻唑苦亚磺酸胺(DZ)、*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷(AO-80)和 2,2-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(AO-2246)等。

有机杂化阻尼制备需要共混-模压-淬火三个过程,共混通常在开炼机,密炼机上进行,模压温度须大于有机小分子熔点,模压完毕后试样放入冰水混合物淬火,以保持小分子在基体中的无定形态,防止由于小分子自然冷却结晶影响材料性能^[14]。而近年来为了解决小分子在基体中分散的问题,其它制备方法也相继被开发,如乳液聚合法^[18]、溶液聚合法^[19]等,于基体乳液,溶液层面进行小分子与基体的共混分散,在改善小分子分散性方面取得了很大的进展,在抑制小分子聚集态的形成方面,从制备方式上也有了一些新的技术,如苟国立^[20]设计合成了一种超支化结构的受阻酚,加入丁腈橡胶和丙烯酸酯中,形成了有机杂化材料体系,研究了超支化受阻酚提高复合材料阻尼性能的机理,并且超支化受阻酚在基体中不迁移,对抑制小分子结晶有着很好的作用。而辛平等^[21]则主要以有机-无机杂化的方式,以受阻酚小分子与无机填料相结合的方式抑制小分子的聚集。

3 有机杂化材料体系研究进展

曹元一等^[9,22,39]将受阻酚 AO-60、AO-70、AO-80 与 AO-2246 应用于氢化丁腈橡胶、环氧树脂与顺

丁橡胶基体中,研究了复合材料的阻尼性能,受阻酚的分散与聚集态,发现受阻酚小分子加入基体后,使复合材料玻璃化转变温度升高至室温附近,同时阻尼因子 $\tan\delta$ ($\tan\delta = E'/E''$ 损耗因子为储能模量与损耗模量的比值)值也随之增高,随着小分子种类与含量的不同,受阻酚以无定形态存在于基体中,材料体系存在广泛的分子间氢键。

史晓莹等^[23]则通过添加有机小分子 AO-300 于丙烯酸酯橡胶中,研究了 AO-300 对于丙烯酸酯橡胶硫化结构及阻尼性能的影响,研究发现丙烯酸酯羰基和小分子酚羟基形成了氢键,随着 AO-300 含量的增加,材料体系内氢键数量也随之增加,且杂化体系的玻璃化转变温度也逐渐升高,但同时发现受阻酚含量影响了材料体系的力学性能,其高弹态模量逐渐降低。

刘继涛等^[24]研究了有机小分子 2-羟基-3-环己基-5 甲基-苯环(ZKF)和 AO-18 在氯化聚乙烯基体中的性能,同样发现 ZKF 与 AO-18 的加入均能使氯化聚乙烯 CPE 的玻璃化转变温度升高, $\tan\delta$ 峰值也随之增大。

王永刚等^[25]则用受阻酚 AO-60 对酚醛树脂硫化的丁基橡胶进行改性,发现 AO-60 对于非极性的丁基橡胶也有一定的阻尼提升作用,在丁基橡胶的高温区域,其阻尼值提升较为明显,并且 AO-60 的加入也有着明显提升丁基橡胶材料阻尼温域的效果,AO-60 与基体间存在氢键作用是材料阻尼性能提升的主要原因。

王冰等^[26]则分别采用了小分子 DZ 与 CZ 两种受阻胺加入氯化聚乙烯基体中进行改性,发现两种小分子的加入极大提高了 CPE 的阻尼性能,并且玻璃化转变温度往高温移动。

Hajime 等^[27]则从有机杂化三元体系入手,考察了聚丙烯酸乙酯(AR)、CPE 与小分子邻苯二甲基二丁酯(DBS)三元体系的阻尼性能,研究发现,三元共混体系的阻尼性能比 AR/CPE、AR/DBS 和 CPE/DBS 二元共混体系更优,为有机杂化体系的制备提供了新的思路。

丁新波等^[28]在此基础上研究了 CPE/ZKF/AO-2246 三元有机杂化阻尼材料的性能,研究发现,AO-2246 的加入能够对三元杂化阻尼性能存在协同作用,不仅可以提高三元体系的阻尼因子峰值,而且还能调节三元体系玻璃化转变温度。同样的,郭艳宏等^[29]在聚氨酯 PU/乙烯基树脂(VER)中掺杂受阻胺 DZ,制备了三元有机杂化体系,同样发现 DZ 对三元体系的阻尼性能也同样具有促进作用。章婉琪等^[30]则研究了 AO-80 与 AO-1035 两种受阻酚小分子在丙烯酸酯橡胶(ACM)中的影响情况,研究发现两种受阻酚具有一定的协同效益,且两种受阻酚在基体中相容性也较好。

除了小分子/基体之间的协同效应被广泛研究,近年来随着新型碳纳米材料的发展,纳米填料也被应用于有机杂化材料体系,张林等^[31,32]研究了氧化石墨烯在有机杂化材料体系中的应用效果,发现其可有效改善复合材料的力学性能,并提升基体的阻尼温域和阻尼稳定性。Tehrani 等^[33,40]则研究了碳纳米管、碳纤维、炭黑等材料在有机杂化阻尼体系的应用,发现纳米纤维填料在提高有机杂化材料体系拉伸模量等力学性能上有着突出的作用,炭黑等填料则对提高有机杂化阻尼材料的热稳定性有着一定的作用。

4 有机杂化材料体系研究方法

对于有机杂化阻尼材料而言,氢键网络的形成是其具有良好性能的关键因素,对于氢键的表征,目前主要的研究方式为红外光谱、拉曼光谱、核磁共振光谱、X 射线衍射等试验方法,然而此类研究手段仅能用于定性观察分析共聚体系中氢键强弱,对于氢键网络的形成、其在温度等环境因素改变时的改变、其与无机填料之间的相互作用等因素的研究仍然不足。近年来,对于氢键体系的结构与性质进行了大量的研究^[34,35],对于有机杂化材料体系而言,氢键体系的形成与变化具有极大的研究价值,马仁博等^[41]利用变温红外对有机小分子在基体中聚集而对宏观氢键的影响做出了一定的研究。

微观分析技术在有机杂化材料中也有很好的应用,通常的研究方法为:材料通过低温脆断,观察断口形貌来表征有机小分子在材料体系中的聚集态情况,如图 2(a)为典型有机小分子杂化材料断面形貌特

征,断面有“河流状”纹路,通常认为,河流状花纹的形成是不定型态有机小分子在成型时于基体间运动的结果,图 2(b)为材料在高温老化后的断面形貌,可以发现针型有机小分子晶体的存在,研究说明有机小分子的结晶是该类材料性能下降的主要原因。

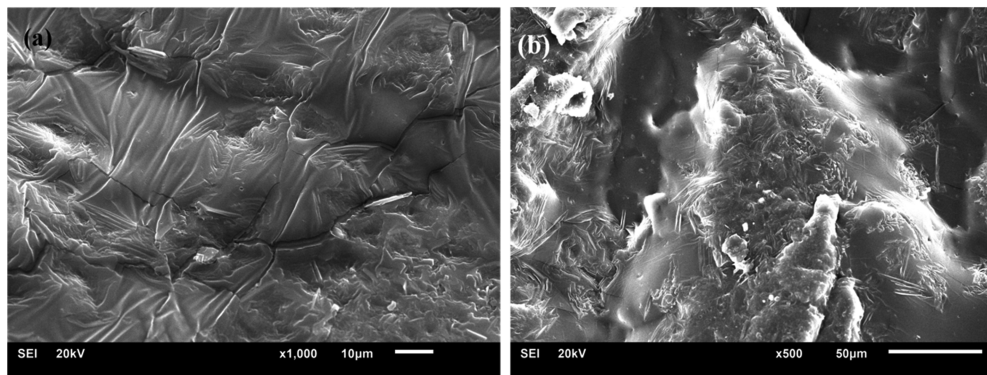


图 2 NBR/AO-2246 小分子杂化材料断面形貌

Figure 2 Cross section morphology of NBR/AO-2246 materials

分子模拟技术在材料学的发展为有机杂化阻尼理论的研究开辟了一条全新道路^[36],杨瑞宁等^[37,38]利用分子动力学研究了丁腈橡胶/AO-60 体系中氢键数量、结合能、自由体积等因素变化,得到了一系列有价值的结论,随着分子动力学模拟技术的进一步发展,材料体系中氢键体系的变化,填料与体系中的相互作用关系等研究将会更加深入。

5 展望

有机杂化小分子阻尼材料能够明显提高材料的阻尼峰值,并且可以设计材料的玻璃化转变温度,具有良好的应用前景,目前对杂化阻尼材料体系的研究已经取得了一些研究成果,但是仍然处于经验积累阶段,对小分子阻尼材料中氢键体系的形成机理、演化过程等问题研究仍不深入,氢键断裂-重组过程的直观,定量分析由于表征手段的不足尚不深入,材料体系随环境变化快速老化的问题仍未解决,新的杂化体系仍有待开发。

参考文献:

- [1] 肖大玲,刘俊杰,赵秀英. 橡胶工业, 2010, 57(2):121~127.
- [2] 郭建华,曾辛荣,罗权焜. 特种橡胶制品, 2012, 51(2):123~128.
- [3] 徐华,赵恒,周华. 化工新型材料, 2017, 2:43~58.
- [4] 丁新波. 宽温域高阻尼减振复合材料的制备和研究. 上海:东华大学, 2008.
- [5] Wu C, Yamagishi T A, Nakamoto Y. J Polym Sci Pol Phys, 2000, 38(10):1341~1347.
- [6] Wu C. J Polym Sci Pol Phys, 39(1):23~31.
- [7] Wu C, Mori K, Otani Y. Polymer, 2001, 42(19):8289~8295.
- [8] Yin X, Liu C, Lin Y. J Appl Polym Sci, 2015, 132(19): 341~347.
- [9] 曹元一. 受阻酚的聚多态及聚合物/受阻酚阻尼杂化材料的制备. 上海:华东理工大学, 2010.
- [10] Zhang L, Chen D L. Materials, 2019, 12(3):23~28.
- [11] Hu T, Bo Q, Zhao X Y. Adv Mater, 2012, 4(10):313~316.
- [12] Li C, Xu S A, Xiao F Y. Eur Polym J, 2006, 42(10):2507~2514.
- [13] 左孔成,张林,彭金方. 功能材料, 2014, 45(5):14~20.
- [14] Wu C, Tada A Y, Nakamoto Y. J Polym Sci Pol Phys, 2000, 38(22):2943~2953.
- [15] Wu C, Nomura T, Mihara T. J Polym Sci Pol Phys: 2001, 21(12):963~973.
- [16] 张林,左孔成,朱旻昊. 复合材料学报, 2015, 32(5):1480~1486.

- [17] 王轩, 孙希鹏, 朱金华. 材料科学与工艺, 2018, 26(2):75~82.
- [18] 刘重阳, 管爱国, 吴国章. 全国高分子学术论文报告会, 2013.
- [19] 陈蓉蓉. 有机杂化聚氨酯乙烯基树脂的制备及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
- [20] 荀国立, 王海侨, 李效玉. 化工新型材料, 2008, 36(6):52~53.
- [21] 辛平, 袁柏华. 一种有机小分子杂化阻尼材料的制备方法. 中国, CN200910098512.5, 2009.
- [22] 张允敏. 聚合物/受阻酚杂化阻尼材料的制备及表征. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [23] 史晓莹, 史高鹏, 吴国章. 广西大学学报(自然科学版), 2017, 42(6): 63~76.
- [24] 刘继涛. 基于多重能量转换的高性能减振材料的研究. 上海: 东华大学, 2002.
- [25] 张榕, 张德志, 朱新生. 苏州大学学报(工科版), 2009, 29(2):57~61.
- [26] 王冰. 不同配合剂对高分子阻尼材料性能影响的研究. 青岛: 青岛科技大学, 2005.
- [27] Kaneko H, Inoue K, Tominaga Y. Mater Lett, 2002, 52(12):0~99.
- [28] 丁新波, 张慧萍, 晏雄. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12):98~101.
- [29] 郭艳宏, 陈蓉蓉, 宋川. 材料导报, 2009, 23(12):29~31.
- [30] 章婉琪, 温彦威, 姜宽. 合成橡胶工业, 2018, 41(6):33~38.
- [31] 张林, 陈多礼, 朱旻昊. 材料工程, 2017, 3:23~28.
- [32] 章婉琪, 温彦威, 姜宽. 合成橡胶工业, 2019, 1:69~79.
- [33] Tehrani M, Safdari M, Boroujeni A Y. Nanotechnology, 2013, 24(15):155704.
- [34] 王朋, 肖迪, 梁妮. 材料导报, 2019, 12(5):24~34.
- [35] Steiner T. Angew Chem Inter Edit, 2010, 41(1):48~76.
- [36] Cui D, Zhang L, Mylvaganam K. Mach Sci Technol, 2017, 21(1):67~85.
- [37] 杨瑞宁, 吴丝竹, 祝静. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12):36~44.
- [38] Song M, Zhao X, Li Y. RSC Adv, 2014, 4(89):48472~48479.
- [39] 王雯霏, 王绪文. 材料开发与应用, 2019, 34(2):80~84.
- [40] 姜宽, 章婉琪, 温彦威. 合成橡胶工业, 2019, 42(1):52~56.
- [41] 马仁博, 吴唯, 王亮. 南京工业大学学报(自然科学版), 2019, 6:63~71.

Research Progress of Organic Hybrid Damping Materials

ZHANG Lin^{1*}, ZHOU Jun-bo¹, FAN Xiao-qiang², CAI Zhen-bing³, ZHU Min-hao²

(1. School of Nuclear Engineering and Automation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610058, China;

2. School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

3. School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Organic hybrid damping material is a kind of composite material with high damping performance developed in recent years. The high damping property mainly comes from the hydrogen bonding between the hindered phenol molecules and the polar matrix, in addition of high damping performance, the material also has excellent engineering properties such as high strength and high environment resistance. In this paper, the research status of organic hybrid damping material is discussed from the aspects of performance influencing factors, preparation process, research methods, etc., and the research examples of this kind of damping material system in recent years are introduced, the existing problems of organic hybrid damping material are analyzed, and makes a certain outlook on the development direction of this material.

Key words: Organic hybrid damping; Composite materials; Research progress