

隔震支座用天然橡胶/丁腈橡胶/受阻酚AO-60复合材料的制备与性能研究

许 勇^{1,2}, 冯志博¹, 牛凯晶¹, 赵秀英^{1,2*}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 将丁腈橡胶(NBR)/受阻酚AO-60杂化材料(简称为NBR/AO-60)与天然橡胶(NR)共混, 制备NR/NBR/AO-60复合材料。利用透射电子显微镜、差示扫描量热仪、动态力学分析仪和橡胶加工分析仪研究复合材料的微观结构、阻尼性能和物理性能。结果表明: NR与NBR/AO-60的相容性较好, 当NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时, 复合材料存在部分双连续相结构; 随着NBR/AO-60质量增大, 复合材料在-20~+40℃温度范围和0~150%应变范围内的损耗因子大幅增大, 表现出满足隔震支座所需的高阻尼性能; 高阻尼、高强度和高柔性的NR/NBR/AO-60复合材料(质量比为50/50/20)在橡胶隔震支座领域具有良好的应用前景。

关键词: 天然橡胶; 丁腈橡胶; 受阻酚; 隔震支座; 阻尼性能

中图分类号: TQ332; TQ333.7; TQ330.38⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

地震是一种难以预测的自然灾害, 严重威胁着人类的生命和财产安全。地震造成的建筑物损毁是引起经济损失和人员伤亡的主要原因。在建筑物基础中安装隔震支座可以有效提高建筑的抗震能力, 天然橡胶(NR)具有高强度, 高柔性和拉伸结晶性, 是目前隔震支座中使用最广泛的材料。然而, NR的阻尼性能较差, 不能满足隔震支座对材料高阻尼性能的要求。在NR支座中加入铅芯可以制成铅芯NR支座, 一方面铅芯可以增大支座竖向刚度, 另一方面可以提高阻尼性能, 在地震发生时吸收大量能量^[1]。但铅芯NR支座也存在不足, 其可吸收的地震波频带较窄, 在大形变下很难恢复。

近年来, 国内外对有机小分子/极性聚合物的研究发现, 有机小分子可以显著提高极性聚合物的阻尼性能^[2-7]。赵秀英等^[8-12]通过在丁腈橡胶(NBR)中加入有机小分子受阻酚AO-60制备了阻尼性能优异的有机杂化材料, 结果表明, 随着受阻酚AO-60用量增大, NBR/受阻酚AO-60杂化材料

(简称为NBR/AO-60)的损耗峰向高温方向移动, 损耗因子($\tan\delta$)逐渐增大, $\tan\delta \geq 0.1$ 和 $\tan\delta \geq 0.3$ 时的有效阻尼温域(ΔT)增大, 但物理性能和弹性较差。

本工作将NR与NBR/AO-60共混, 制备NR/NBR/AO-60复合材料, 并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]烟胶片, 云南天然橡胶产业股份有限公司产品; NBR, 牌号N230S, 丙烯腈质量分数为0.34, 日本JSR公司产品; 受阻酚AO-60, 牌号KY-1010, 北京加成助剂研究所产品。

1.2 试验配方

1.2.1 NR胶料

NR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 2, 硫黄 1.5, 促进剂D 0.5, 促进剂DM 0.5。

1.2.2 NBR/AO-60胶料

NBR 100, 受阻酚AO-60 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 2, 促进剂D 0.5, 促进剂DM 0.5, 促进剂TMTD 0.4。

基金项目: 国家自然科学基金国际合作与交流项目(51320105012)

作者简介: 许勇(1990—), 内蒙古呼和浩特人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶基阻尼材料的制备、结构与性能研究。

*通信联系人

1.3 主要设备和仪器

MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器厂产品;25 t平板硫化机,浙江湖州东方机械厂产品;H-800型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司产品;DSC 204F1型差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司产品;DMA VA3000型动态力学分析仪(DMA),法国01dB-Mettravib公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;LRX plus型电子拉力机,英国Lloyd公司产品。

1.4 试样制备

(1)NR混炼胶。室温下,将NR在开炼机上塑炼,加入小料,割刀混炼,薄通,打三角包,混炼均匀,下片,制得NR混炼胶。

(2)NBR/AO-60混炼胶。室温下,将NBR在开炼机上塑炼,加入受阻酚AO-60,割刀混炼,薄通,打三角包,混炼均匀,下片,制得NBR/AO-60冷混胶;将冷混胶在热辊上混炼,辊温为130~135℃,使受阻酚AO-60充分熔融,下料后冷却至室温,制得NBR/AO-60热混胶;将热混胶在开炼机上混炼,加入小料,割刀混炼,薄通,打三角包,混炼均匀,下片,制得NBR/AO-60混炼胶。

(3)NR/NBR/AO-60硫化胶。将NR混炼胶和NBR/AO-60混炼胶分别按NR/NBR/AO-60质量比为100/0/0,90/10/4,80/20/8,70/30/12,60/40/16和50/50/20共混后在开炼机上混炼均匀,制得不同质量比NR/NBR/AO-60混炼胶。采用无转子硫化仪于145℃下测试胶料的硫化特性。混炼胶在25 t平板硫化机上硫化,制得NR/NBR/AO-60硫化胶,硫化条件为145℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 TEM分析

采用TEM观察试样的表面形貌。试样先采用Reichert-Jung切片机进行切片,然后用四氧化锇染色10 min后进行观察。

1.5.2 DSC分析

采用DSC测试试样的玻璃化温度(T_g)及热行为,测试条件为:升温速率 10℃·min⁻¹,温度 -80~+150℃。

1.5.3 DMA分析

采用DMA测试试样的动态粘弹性能,测试条

件为:试样尺寸 20 mm×6 mm×2 mm,模式 拉伸模式,温度 -100~+100℃,频率 1 Hz,应变 0.01%,升温速率 3℃·min⁻¹。

1.5.4 RPA分析

采用RPA测试试样的动态力学性能,测试条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变 0~200%。

1.5.5 物理性能

拉伸性能采用电子拉力机按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸试样为哑铃形(工作区域为25 mm×6 mm×2 mm)。其他物理性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM分析

不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的TEM照片如图1所示。

从图1可以看出:NR/NBR/AO-60复合材料呈海岛结构,NR为连续相,NBR/AO-60为分散相;分散相尺寸处于几微米至几十微米之间,且随着NBR/AO-60质量增大而增大;NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时,分散相除具有海岛结构中的“岛”相,还出现长条形分散,这可能是因为当NR相和NBR/AO-60相比比例接近时,复合材料呈现出部分双连续相结构特征。

2.2 DSC分析

不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的DSC曲线如图2所示。

由图2可知:NR/NBR/AO-60复合材料具有两个 T_g ,分别对应NR相(低温)和NBR/AO-60相(高温);随着NBR/AO-60质量增大,NR相的 T_g 小幅升高,NBR/AO-60相的 T_g 降低,两相的 T_g 呈逐渐靠近趋势。分析认为,一方面,在两相共混时,NBR/AO-60相占比越大,该相中的非极性硫黄越倾向向NR相中迁移,从而导致化学交联密度减小, T_g 降低,而NR相中硫黄含量相对增大,交联密度增大, T_g 升高;另一方面,随着两相比比例接近,两相分子链发生互相渗透,发生部分相容, T_g 相互接近。当NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时,复合材料中NR相与NBR/AO-60相的 T_g 最接近,相容性较好,这与TEM分析的结果一致。

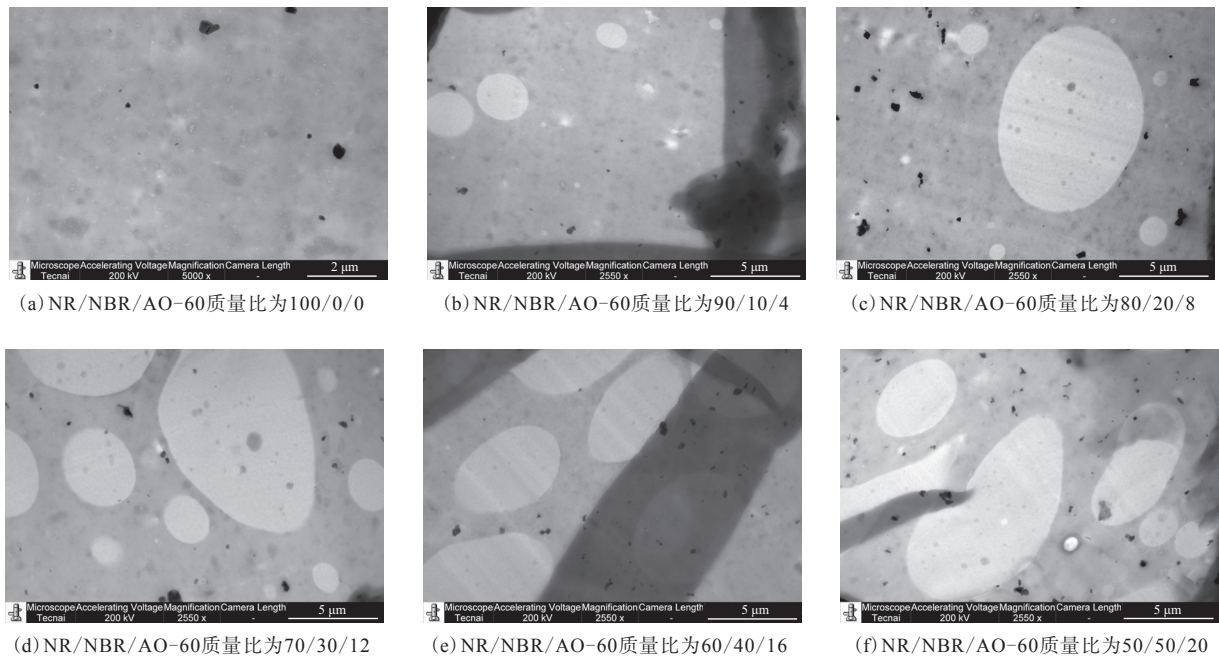


图1 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的TEM照片

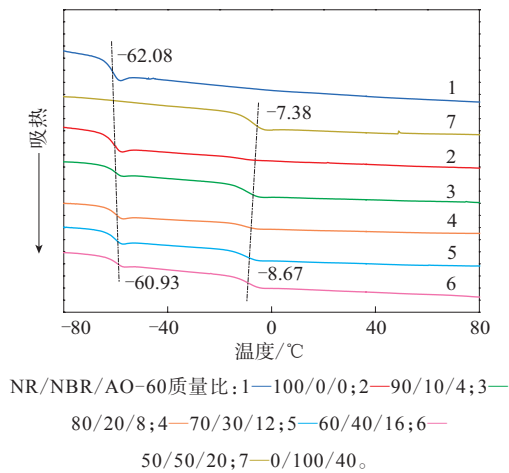


图2 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的DSC曲线

2.3 DMA分析

不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的DMA曲线如图3所示。

从图3可以看出:NR在 -53°C 附近存在一个峰值为2.4的损耗峰;NBR/AO-60在 7°C 附近存在一个峰值为1.9的损耗峰;NR/NBR/AO-60复合材料存在双峰,分别对应NR和NBR/AO-60。结合表1中NBR/AO-60相阻尼性能参数可知:随着NBR/AO-60质量增大,复合材料中NBR/AO-60相的损耗因子峰值($\tan\delta_{\max}$)由0.13增至1.12, $\tan\delta \geq 0.1$ 时的 ΔT 由 22.2°C 升至 78.7°C ,

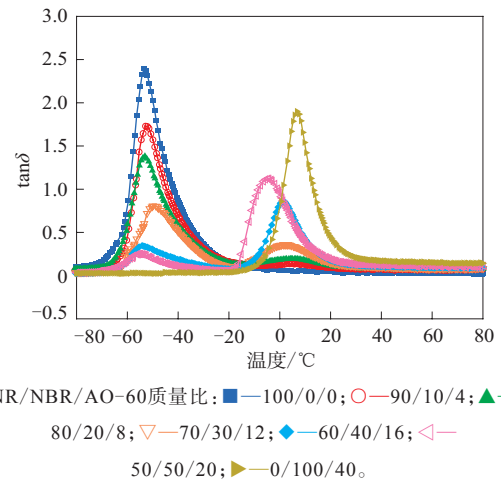


图3 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的DMA曲线
 $\tan\delta \geq 0.3$ 时的 ΔT 由 11.8°C 升至 26.5°C ;复合材料的两个损耗峰(对应 T_g)逐渐靠近,这与DSC分析的结果一致。

隔震支座安装在建筑物基础中,工作温度即周围环境温度,约为 $-20 \sim +40^{\circ}\text{C}$,在此温度范围内,NR具有较好的强度和弹性,但阻尼性能较差(损耗峰对应 T_g 为 -53°C);NBR/AO-60具有较大的 $\tan\delta$ 和较宽的 ΔT ;NR/NBR/AO-60复合材料存在损耗峰(0°C 附近),其 ΔT 可以较好地覆盖隔震支座的工作温度范围,表现出隔震支座所需的优

表1 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料中NBR/AO-60相的阻尼性能

项 目	NR/NBR/AO-60质量比					
	90/10/4	80/20/8	70/30/12	60/40/16	50/50/20	0/100/40
$\tan\delta_{\max}$	0.13	0.20	0.36	0.85	1.12	1.90
$\tan\delta_{\max}$ 时的 $T/^{\circ}\text{C}$	6.6	4.5	3.3	1.3	-4.6	6.8
$\tan\delta\geq 0.3$ 时的 $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	—	—	11.8	20.5	26.5	28.6
$\tan\delta\geq 0.1$ 时的 $\Delta T/^{\circ}\text{C}$	22.2	38.1	51.4	55.5	78.7	89.8

良阻尼性能;NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时,复合材料在 $\tan\delta\geq 0.1$ 时的 ΔT 接近80 $^{\circ}\text{C}$,是一种理想的隔震支座用高阻尼橡胶材料。

2.4 RPA分析

不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的 $\tan\delta$ -应变(ε)曲线如图4所示。

从图4可以看出,不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的 $\tan\delta$ 值均随着 ε 增大而增大,这是因为 ε 增大,复合材料内部分子链运动时需要克服分子链间摩擦阻力所消耗的能量增大。 $\tan\delta$ 值越大,复合材料的阻尼性能越好。高阻尼隔震支座用橡胶材料在地震频率(0.1~10 Hz)和一定应变范围(0~150%)内需要具有较大的 $\tan\delta$ 值。从图4还可以看出,NR的 $\tan\delta$ 值最小,随着NBR/AO-60质量增大,复合材料的 $\tan\delta$ 值逐渐增大,这与DMA分析的结果一致,说明NBR/AO-60显著提高了复合材

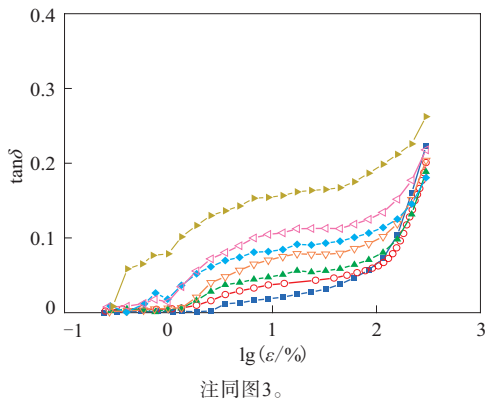


图4 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的 $\tan\delta$ - ε 曲线

料在隔震支座剪切变形范围内的阻尼性能。

2.5 物理性能

不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的应力- ε 曲线和物理性能分别如图5和表2所示。

从图5和表2可以看出,NR具有较大的定伸应力和拉伸强度。随着NBR/AO-60质量增大,NR/NBR/AO-60复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率先减小后增大。NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时,复合材料在低应变(100%附近)时表现出低应力,说明具有较好的柔性,满足隔震支座用橡胶材料高柔性的要求;拉伸强度为15.5 MPa,拉伸伸长率为855%,说明物理性能较好,这可能是因为此质量比下NR与NBR/AO-60的相容性较好;相比其他质量比的复合材料,此质量比的复合材料阻尼性能和物理性能可以更好地满足隔震支座对于橡胶材料的要求,具有良好的应用价值。

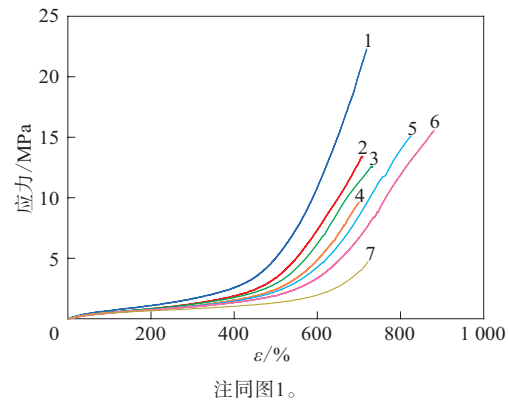


图5 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的应力- ε 曲线

表2 不同质量比NR/NBR/AO-60复合材料的物理性能

项 目	NR/NBR/AO-60质量比						
	100/0/0	90/10/4	80/20/8	70/30/12	60/40/16	50/50/20	0/100/40
100%定伸应力/MPa	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
300%定伸应力/MPa	1.6	1.1	1.2	1.1	1.0	1.0	0.8
拉伸强度/MPa	21.6	14.6	12.1	9.7	14.7	15.5	4.8
拉伸伸长率/%	736	758	733	715	835	855	723

3 结论

(1) NR/NBR/AO-60复合材料微观呈海岛结构,NBR/AO-60相尺寸处于几微米至几十微米。当NR/NBR/AO-60质量比为50/50/20时,复合材料存在部分双连续相结构。

(2) 随着NBR/AO-60质量增大,复合材料在 $-20\sim+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围和 $0\sim150\%$ 应变范围内的 $\tan\delta$ 值大幅增大,表现出满足隔震支座所需的高阻尼性能。

(3) 高阻尼、高强度和高柔性的NR/NBR/AO-60复合材料(质量比为50/50/20)在橡胶隔震支座领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 丁攀攀. 国内建筑隔震橡胶支座的研究现状与进展[J]. 橡胶工业, 2009, 56(8): 506-510.
- [2] Wu C F. Effects of a Hindered Phenol Compound on the Dynamic Mechanical Properties of Chlorinated Polyethylene, Acrylic Rubber, and Their Blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2468-2473.
- [3] Wu Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Organic Hybrid of Chlorinated Polyethylene and Hindered Phenol (II): Influence of the Chemical Structure of Small Molecules on Viscoelastic Properties[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 2000, 38(11): 1496-1503.
- [4] 向平, 赵秀英, 张立群. 丁腈橡胶/聚氯乙烯/受阻酚AO-60共混物的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(3): 219-223.
- [5] 谭莲影, 程志, 陈晓艳, 等. 丁腈橡胶阻尼性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(4): 21-24.
- [6] 赵秀英, 宋洪松, 田斌, 等. 受阻酚AO-60/丁腈橡胶复合材料的结构与动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 26-31.
- [7] 吴结义, 李晓晓, 吴明生. 天然橡胶/反式1,4-聚异戊二烯并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(7): 417-420.
- [8] Zhao X Y, Xiang P, Tian M, et al. Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Nanocomposites with Improved Strength and High Damping Performance[J]. Polymer, 2007, 48(20): 6056-6063.
- [9] 赵秀英, 向平, 张立群. 受阻酚/丁腈橡胶复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 44-49.
- [10] 赵秀英, 向平, 曹亚军, 等. 受阻酚AO-60/NBR/BPF复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2011, 58(3): 156-159.
- [11] Zhao X Y, Cao Y J, Zou H, et al. Structure and Dynamic Properties of Nitrile-Butadiene Rubber/Hindered Phenol Composites[J]. Applied Polymer Science, 2011, 35: 3696-3702.
- [12] Zhao X Y, Yang J N, Zhao D T, et al. Natural Rubber/Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Composites with High-Damping Properties[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2015, 6(4): 239-250.

收稿日期: 2017-08-16

Preparation and Properties of NR/NBR/Hindered Phenol AO-60 Composites for Seismic Isolation Bearing

XU Yong, FENG Zhibo, NIU Kaijing, ZHAO Xiuying, ZHANG Liquan

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By blending NBR/hindered phenol AO-60 hybrid materials (abbreviated as NBR/AO-60) with NR, the NR/NBR/AO-60 composites were prepared. The microstructure, damping property and physical properties of composites were investigated by transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analyzer and rubber processing analyzer. The results showed that, the compatibility of NR with NBR/AO-60 was good, when the weight ratio of NR/NBR/AO-60 was 50/50/20, the composites exhibited a co-continuous morphology. With the weight of NBR/AO-60 increasing, the loss factor of composites increased significantly within the temperature range of $-20\sim+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the strain range of $0\sim150\%$, which showed the high damping property to meet the seismic isolation bearing. High damping, high strength and high flexibility NR/NBR/AO-60 composites (weight ratio was 50/50/20) had good application prospects in the field of rubber seismic isolation bearing.

Key words: natural rubber; NBR; hindered phenol; seismic isolation bearing; damping property