

特约来稿

利用玻璃化温度梯度制备天然橡胶类 高阻尼弹性体材料

黄瑞丽¹, 郭丙力², 卢 珣¹, 方 红^{2*}

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 东莞金太阳研磨股份有限公司, 广东 东莞 523820)

摘要: 利用天然橡胶(NR)与环氧化天然橡胶(ENR)良好的相容性,以及不同环氧化程度的ENR的玻璃化温度(T_g)梯度差异,选用NR和3种不同环氧化程度的ENR(ENR-25,环氧化程度为25%;ENR-40,环氧化程度为40%;ENR-50,环氧化程度为50%)制得NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用阻尼材料,研究由于NR和各ENR的 T_g 和用量差异产生的阻尼加和效应对并用胶在室温及以上温度的阻尼温域的拓宽情况。结果表明,当NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为55/5/15/25,同时添加40份炭黑N330时,四元并用胶具有较好的综合性能,其有效阻尼温域(损耗因子大于0.3)为66℃(-15.3~50.7℃),拉伸强度可达17.2 MPa,拉伸伸长率为571%。

关键词: 天然橡胶;环氧化天然橡胶;并用胶;玻璃化温度;梯度;阻尼弹性体

中图分类号: TQ332.6;TQ336.4⁺²

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)02-0083-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.02.0083



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,科学技术的飞速发展和工业设备的不断更新,对阻尼材料提出了更高要求。橡胶类阻尼材料由于特有的粘弹性,在交变应力作用下能将机械能转化为热能散掉,从而具有优良的减震降噪性能,是最常用的阻尼材料^[1-3],被广泛应用于航空航天、交通运输、桥梁建筑、精密仪器、工业设备等民用减震和降噪领域^[4-5]。

单种橡胶的阻尼温域范围通常较窄,只在玻璃化温度(T_g)上下20~40℃的温度范围内具备高阻尼性能,并且阻尼温域大多低于室温。但是在实际应用中,阻尼材料往往需要其损耗因子($\tan\delta$)在超过60℃的温度范围内(包括室温及以上温度)大于0.3才被认为是具有良好的阻尼性能^[6]。因此,通常需要对橡胶进行改性以提高其阻尼温域范围。常用的改善聚合物阻尼性能的方法有共混^[7-9]、共聚^[10-11]、互穿网络结构^[12-13]、有机小分子杂化^[14]、引入悬挂链^[15-16]等。

目前,关于橡胶阻尼材料的研究集中在丁基橡胶及其卤化物上。这种橡胶的侧甲基密度大,赋予了它良好的阻尼性能,但其力学性能和加工性能较差^[17-19]。天然橡胶(NR)是使用最早且最广泛的橡胶品种,具有优良的力学性能、耐介质性能和综合加工性能,但由于其 T_g 很低,约为-72℃,且玻璃化转变温域很窄,其在室温及以上温度的阻尼性能差, $\tan\delta$ 值接近于零,因此极大地限制了其作为阻尼弹性体使用。环氧化天然橡胶(ENR)经天然胶乳改性而来,保留了NR的基本结构,具有良好的力学性能,同时由于环氧基团的引进,其极性和活性增强,耐油性能、气密性能和阻尼性能等得到了很大改善,且其 T_g 随着环氧化程度的增大而升高,因此ENR具有与NR并用的优势^[20-23]。

本工作以NR和3种不同环氧化程度的ENR(ENR-25,环氧化程度为25%;ENR-40,环氧化程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51873065)

作者简介: 黄瑞丽(1992—),女,湖南永兴县人,华南理工大学硕士研究生,主要从事特种功能弹性体材料的研究工作。

*通信联系人(hfang@chinagoldensun.cn)

引用本文: 黄瑞丽,郭丙力,卢珣,等.利用玻璃化温度梯度制备天然橡胶类高阻尼弹性体材料[J].橡胶工业,2023,70(2):83-90.

Citation: HUANG Ruili, GUO Bingli, LU Xun, et al. Preparation of NR type high damping elastomer by using T_g gradient[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(2): 83-90.

度为40%;ENR-50,环氧化程度为50%)为基体,利用NR与不同ENR之间 T_g 不同且随着环氧化程度的增大ENR的 T_g 呈梯度增大的特性,产生阻尼加和效应,采用共混法制得NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用阻尼材料,以期有效提高NR胶料在室温附近的阻尼性能,基本满足日常环境温度下对材料和制品阻尼性能的要求。

1 实验

1.1 原材料

NR,3L标准胶,广州市力本橡胶原料贸易有限公司提供;ENR-25,ENR-40和ENR-50,中国热带农业科学研究院农产品加工研究所产品;炭黑N220,N330,N550,N660和N774,上海卡博特化工有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、碱式碳酸镁 $[3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O]$ 、酚醛树脂2402、硫磺、促进剂MBTS和促进剂CBS,工业级,广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东省湛江机械厂产品;KSH R100型平板硫化机,东莞市科盛实业有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;Z010型电子万能试验机,德国Zwick公司产品;DMA242C型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.3 基本配方

NR胶料配方:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫磺 1.5,促进剂MBTS 0.5,促进剂CBS 1.5。

ENR胶料配方:ENR(ENR-25,ENR-40或ENR-50) 100,碱式碳酸镁 2,氧化锌 5,硬脂酸 2,酚醛树脂2402 15,促进剂MBTS 0.5,促进剂CBS 1.5。

1.4 试样制备

将生胶置于开炼机上塑炼6遍,按一定顺序加入配合剂,混炼均匀,分别制得NR,ENR-25,ENR-40和ENR-50混炼胶。按照NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50质量比40/25/15/20,50/10/10/30,50/15/15/20,55/5/15/25,55/15/15/15/15和60/20/10/10称取相应质量的

混炼胶,利用常规共混技术制得不同并用比的NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用胶,依次记为试样A,B,C,D,E和F。将胶料停放12 h后返炼出片,置于平板硫化机上硫化,硫化条件为 $155\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1)DMA分析。采用DMA仪进行测试,试样尺寸 $10\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,测试模式 拉伸模式,温度范围 $-100 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,频率 10 Hz ,升温速率 $3\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,最大振幅 $40\text{ }\mu\text{m}$,动态力 4 N 。

(2)其余性能。均按照相应的国家标准进行测试,其中拉伸试样为哑铃形,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ENR的环氧化程度对NR/ENR并用胶阻尼性能的影响

NR的主要成分为顺式1,4-聚异戊二烯,综合性能优异,ENR由NR改性制备得到,二者的分子结构式如图1所示。

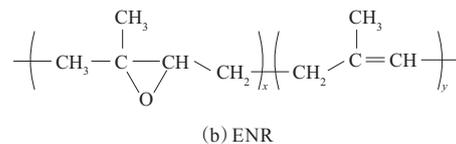
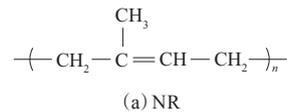


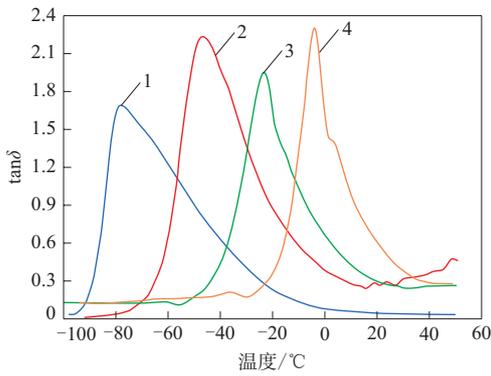
图1 NR和ENR的结构式

Fig.1 Molecular structures of NR and ENR

ENR保留了NR的主链结构,同样具有优良的力学性能,且其引入了环氧基团,极性增强,其 T_g 随着环氧化程度的增大而升高,如图2和表1所示($\tan\delta_{\max}$ 为最大损耗因子)。

随着环氧化程度的增大,ENR的性质发生改变,与NR的相容性也随之发生变化,将NR混炼胶与不同环氧化程度ENR混炼胶按质量比1/1制得NR/ENR并用胶,研究其相容性和阻尼性能,NR/ENR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图3所示。

从图3可以看出:NR/ENR-25并用胶的 $\tan\delta$ -



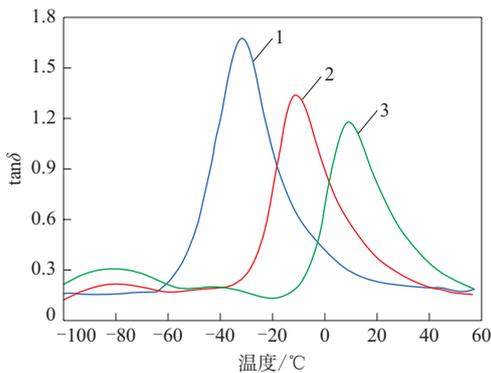
1—NR; 2—ENR-25; 3—ENR-40; 4—ENR-50。

图2 NR和ENR胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线Fig. 2 $\tan\delta$ -temperature curves of NR and ENR compounds

表1 NR和ENR胶料的DMA参数

Tab. 1 DMA parameters of NR and ENR compounds

参数	NR	ENR-25	ENR-40	ENR-50
T_g	-81.3	-46.7	-23.4	-4.1
$\tan\delta_{\max}$	1.704	2.233	1.946	2.318



1—NR/ENR-25; 2—NR/ENR-40; 3—NR/ENR-50。

图3 NR/ENR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线Fig. 3 $\tan\delta$ -temperature curves of NR/ENR blends

温度曲线只有1个峰,即只有1个 T_g ,说明二者相容性很好;NR/ENR-40和NR/ENR-50并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线均有2个峰,即有2个 T_g (低温处 T_g 记为 T_{g1} ,高温处 T_g 记为 T_{g2}),表明NR与ENR的相容性变差。

从图3还可以看出:NR/ENR并用胶 T_{g1} 处的 $\tan\delta$ 随着ENR的环氧化程度的增大而增大;NR/ENR并用胶的 T_{g2} 相比于ENR胶料往高温方向偏移,且偏移量随着ENR环氧化程度的增大而增大, $\tan\delta_{\max}$ 则随ENR的环氧化程度的增大而减小,说明NR/ENR并用胶的相容性与ENR环氧化程度呈负相关,即ENR的环氧化程度越小,NR与ENR的极

性相差越小,结构与性质越相近,制得的NR/ENR并用胶的相容性越好,由此可以推测,当2种或2种以上不同环氧化程度的ENR并用时,环氧化程度越接近,并用胶的相容性越好。

2.2 NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶性能的影响

2.2.1 物理性能

NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶物理性能的影响如表2所示。

表2 NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶物理性能的影响

Tab. 2 Effect of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 blending ratios on physical properties of quaternary blends

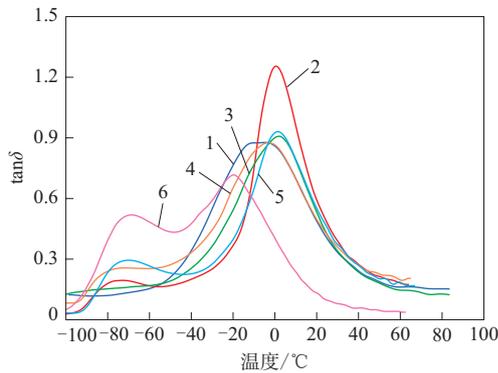
项 目	试样编号					
	A	B	C	D	E	F
邵尔A型硬度/度	28	26	28	29	30	34
拉伸强度/MPa	6.3	7.4	7.9	8.1	8.6	13.5
拉断伸长率/%	763	711	702	689	678	655
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	12	12	13	12	14	17

从表2可以看出,NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度随着NR用量的增大而呈现出增大趋势,而拉断伸长率则呈现出相反的变化规律。当NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为40/25/15/20时,并用胶的拉断伸长率最大,达763%,但拉伸强度很小,仅为6.3 MPa,撕裂强度仅为 $12\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,邵尔A型硬度为28度;当NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为60/20/10/10时,并用胶的拉伸强度最大,达13.5 MPa,撕裂强度为 $17\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,邵尔A型硬度为34度,拉断伸长率为655%;当NR用量一定时,高环氧化程度的ENR比例越大,并用胶的拉伸强度和撕裂强度也越大,即高环氧化程度的ENR与酚醛树脂的反应效率更高,交联密度更大。

2.2.2 阻尼性能

NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图4所示,相应阻尼特性参数见表3。

从图4可以看出:NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比不同,并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线区别很大,其中当NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为40/25/15/20和50/15/15/20时,并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线只呈现1个峰,即只有1个 T_g ,且半峰



试样编号:1—A;2—B;3—C;4—D;5—E;6—F。

图4 NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

Fig. 4 Effect of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 blending ratios on $\tan\delta$ -temperature curves of quaternary blends

表3 NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比对四元并用胶阻尼特性参数的影响

Tab. 3 Effect of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 blending ratios on damping characteristic parameters of quaternary blends

试样编号	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta_{\max}$	有效阻尼温域/ $^{\circ}\text{C}$
A	—	-4.8	0.877	-43.2~36.3
B	-73.8	0.5	1.254	-28.5~39.7
C	—	1.8	0.908	-35.8~35.9
D	-71.8	-3.2	0.856	-42.2~36.1
E	-69.9	1.4	0.951	-30.5~40.3
F	-68.7	-19.7	0.717	-81.5~10.1

宽比其他4种并用胶大;其他4种并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线均有2个峰,即具有2个 T_g ,其中低温处 T_{g1} 对应的 $\tan\delta$ 随着NR用量的增大而增大,高温处 T_{g2} 对应的 $\tan\delta$ ($\tan\delta_{\max}$)随着ENR-50用量的增大而呈减小趋势,波谷处的 $\tan\delta$ 则与ENR-25和ENR-40用量有很大关系。

在四元并用胶中,ENR-25和ENR-40相当于NR与ENR-50的相容剂,当NR,ENR-25,ENR-40和ENR-50各胶所占比例接近时,根据相似相容原理,并用胶具有很好的相容性,直观表现为并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线只有1个 T_g ;当ENR-25和ENR-40用量较小时,并用胶各组分之间由于极性的差异, $\tan\delta$ -温度曲线呈现出多个峰值;当ENR-25和ENR-40用量较大时,并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线波谷处的 $\tan\delta$ 增大,NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为55/15/15/15的并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线波谷处的 $\tan\delta$ 明显大于并用比为55/5/15/25的并用胶,且前者有效阻尼温域更宽。

从表3可以看出:NR/ENR-25/ENR-40/

ENR-50并用比为60/20/10/10的并用胶的有效阻尼温域最宽,为-81.5~10.1 $^{\circ}\text{C}$,达91.6 $^{\circ}\text{C}$,但其室温附近的阻尼性能很差,难以满足实际应用需求;而NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为55/5/15/25的并用胶虽然有效阻尼温域不是特别宽,但也达到70.8 $^{\circ}\text{C}$ (-30.5~40.3 $^{\circ}\text{C}$),同时其室温附近阻尼性能较好,适合在常温下作为阻尼材料使用。

综上所述, NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为55/5/15/25的四元并用胶的阻尼性能较好,但其物理性能仍不高,未达到实际应用需求,需对材料进行补强。

2.3 填料对四元并用胶性能的影响

2.3.1 填料种类的影响

不同种类的填料具有不同的形态结构和表面活性,本研究分别添加10份沉淀法白炭黑、云母粉、蒙脱土、纳米碳酸钙和炭黑N330,研究填料种类对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能和阻尼性能的影响。

2.3.1.1 物理性能

填料种类对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响如表4所示。

表4 填料种类对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响

Tab. 4 Effect of filler types on physical properties of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

项 目	空白	填料种类				
		沉淀法白炭黑	云母粉	蒙脱土	纳米碳酸钙	炭黑N330
邵尔A型硬度/度	30	37	34	32	30	35
拉伸强度/MPa	8.6	9.3	5.3	7.1	7.6	13.5
拉伸伸长率/%	691	596	448	601	617	634
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	12	16	10	11	11	23

从表4可以看出,填料的加入使得并用胶的硬度增大,拉伸伸长率减小,这主要是由于填料的加入使得橡胶分子中的自由体积减小,链段运动困难,并用胶的密度增大,因此并用胶的硬度增大。

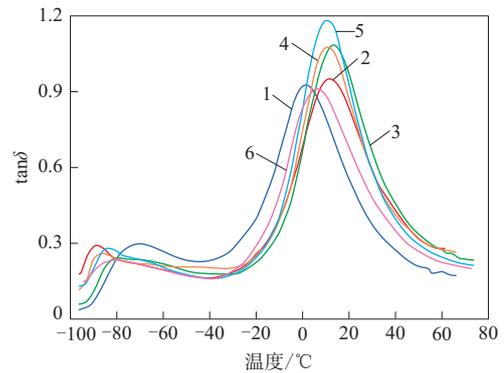
从表4还可以看出,炭黑N330和沉淀法白炭黑的加入使得并用胶的拉伸强度和撕裂强度提高,而其他3种填料的加入则降低了并用胶的拉伸强度和撕裂强度。5种填料的补强效果由强到弱依次为炭黑N330、沉淀法白炭黑、纳米碳酸钙、蒙

脱土、云母粉,这主要是由于填料的性质、形状、粒径大小和表面活性不同,导致其与橡胶的结合能力有差异。纳米碳酸钙、云母粉和蒙脱土属于硅酸盐类无机填充剂,与橡胶分子链的结合能力较弱,加入后会导致并用胶的交联密度减小,直观表现为力学性能下降。沉淀法白炭黑表面含有羟基和硅氧烷基,推测其补强NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的机理是,白炭黑表面的含氧基团与酚醛树脂中的羟基形成氢键作用,并且白炭黑表面的羟基能够与ENR上的环氧基团发生开环反应,形成化学键,使得橡胶分子间的作用力增强,从而提高了并用胶的力学性能。炭黑N330是一种高耐磨新工艺炭黑,粒径较小,比表面积大,所形成的聚集体较均匀,表面含有少量的自由基、氢、羟基等基团,具有少量的活性点和一系列能量不同的吸附点,能与橡胶分子链形成弱的范德华力吸附和少量的化学吸附,具有不同的结构能;吸附在炭黑N330表面的橡胶分子链段在应力作用下能够发生滑移和伸长,缓解应力集中,使橡胶分子链高度取向,承担大的应力,将一部分的外力功转化为热能,保护橡胶分子链,从而达到补强的效果。炭黑N330对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的补强效果最好,其并用胶的拉伸强度可达13.5 MPa,拉断伸长率为634%,撕裂强度为23 kN·m⁻¹,邵尔A型硬度为35度。

2.3.1.2 阻尼性能

填料种类对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶tan δ -温度曲线的影响如图5所示。

从图5可以看出,加入填料后并用胶的高、低温阻尼峰分别向高、低温方向外扩,其中 T_{g2} 的偏移程度由大到小依次为云母粉、蒙脱土、沉淀法白炭黑、纳米碳酸钙和炭黑N330填充并用胶。由前述可知,炭黑粒子能够与橡胶分子链形成吸附点网络,具有较好的结合作用,对橡胶分子链的运动抑制作用大,内耗相对较少;而无机填料与橡胶分子链的结合力较弱,对橡胶分子链的运动抑制作用较小,橡胶分子链运动能力相对较强,产生的内耗较多。云母粉填充并用胶的有效阻尼温域为-17.4~54.8℃,具有最好的高温阻尼性能,炭黑N330填充并用胶的有效阻尼温域为-22.3~47.1℃,与云母粉填充并用胶的有效阻尼温域接近。



1—空白;2—沉淀法白炭黑;3—云母粉;4—蒙脱土;
5—纳米碳酸钙;6—炭黑N330。

图5 填料种类对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶tan δ -温度曲线的影响

Fig. 5 Effect of filler types on tan δ -temperature curves of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

综上所述,本研究选用炭黑作为NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的填料。

2.3.2 炭黑粒径的影响

2.3.2.1 物理性能

炭黑粒径对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响如表5所示,炭黑用量为10份。

表5 炭黑粒径对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响

Tab. 5 Effect of carbon black particle sizes on physical properties of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

项 目	炭黑品种				
	N774	N660	N550	N330	N220
邵尔A型硬度/度	30	32	34	35	37
拉伸强度/MPa	9.4	10.7	11.2	13.5	12.3
拉断伸长率/%	626	631	663	634	619
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	12	14	16	23	20

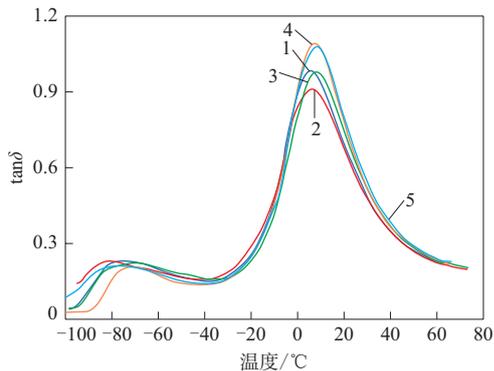
从表5可以看出,随着炭黑粒径的减小,NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,邵尔A型硬度和撕裂强度则一直增大,这主要是由于炭黑粒径不同,比表面积不同,与橡胶的结合能力有差异。

炭黑粒径对并用胶物理性能的影响主要体现在两个方面:一方面炭黑粒径越小,比表面积越大,炭黑表面基团与橡胶分子链发生结合吸附的机率增大,导致结合胶增多,补强作用增强,从而提高了并用胶的物理性能;另一方面炭黑粒径越小,混炼分散越困难,硫化剂的硫化效率受到影响,不利于橡胶交联,从而降低了并用胶的物理

性能。从表5可以看出,当加入炭黑N330时,NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的综合物理性能最好。

2.3.2.2 阻尼性能

炭黑粒径对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图6所示,炭黑用量为10份。



炭黑品种: 1—N220; 2—N330; 3—N550; 4—N660; 5—N774。

图6 炭黑粒径对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

Fig. 6 Effect of carbon black particle sizes on $\tan\delta$ -temperature curves of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

从图6可以看出,随着炭黑粒径的增大,并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线高温区的 $\tan\delta_{\max}$ 呈先减小后增大趋势,其中炭黑N330填充并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线高温区的 $\tan\delta_{\max}$ 最小,这与物理性能变化规律正好相反。

材料的阻尼性能与分子链的松弛特性相关,分子链运动能力强,所产生的内耗大,反之则内耗小。炭黑粒径对橡胶分子链运动的影响主要有两个方面:其一,随着炭黑粒径的减小,其与橡胶形成的结合胶增多,对橡胶分子链的阻碍作用增大;其二,随着炭黑粒径的减小,橡胶的交联密度降低,橡胶分子链的运动能力增强,二者综合决定橡胶分子链的运动情况。当炭黑粒径较大时,形成的结合胶少,橡胶分子链运动能力强,并用胶的 $\tan\delta$ 较大;当炭黑粒径很小时,交联密度对橡胶分子运动的影响大于结合胶,并用胶表现出较好的阻尼性能,因此炭黑N330填充并用胶的 $\tan\delta$ 最小。

总体而言,炭黑粒径对并用胶阻尼性能的影响较小,对物理性能的影响较明显,本研究选取炭

黑N330作为NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的填充剂。

2.3.3 炭黑N330用量的影响

2.3.3.1 物理性能

炭黑N330用量对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响如表6所示。

表6 炭黑N330用量对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶物理性能的影响

Tab. 6 Effect of carbon black N330 amounts on physical properties of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

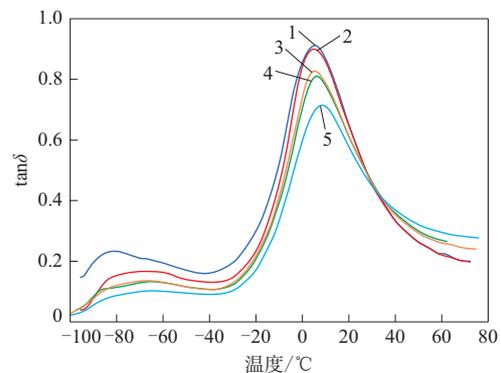
项 目	炭黑N330用量/份				
	10	20	30	40	50
邵尔A型硬度/度	35	34	41	43	51
拉伸强度/MPa	13.5	15.1	16.8	17.2	17.8
拉伸伸长率/%	634	628	616	571	532
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	25	26	34	37

从表6可以看出,随着炭黑N330用量的增大,并用胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度增大,拉断伸长率减小。这主要是由于随着炭黑N330用量的增大,其与橡胶分子链形成的结合胶增多,即能发生滑移和伸长的橡胶分子链段增多,补强作用增强,使得并用胶的硬度、拉伸强度和撕裂强度增大,但炭黑N330用量增大导致并用胶的粘度增大,使得拉断伸长率减小。

2.3.3.2 阻尼性能

炭黑N330用量对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图7所示。

从图7可以看出,随着炭黑N330用量的增大,并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线的2个阻尼峰呈降低趋



炭黑N330用量/份: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50。

图7 炭黑N330用量对NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

Fig. 7 Effect of carbon black N330 amounts on $\tan\delta$ -temperature curves of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 quaternary blends

势, T_g 向高温方向偏移, 高温阻尼性能提高。这主要是由于炭黑能够占据橡胶分子链间的自由体积, 随着炭黑用量的增大, 橡胶分子链间的有效自由体积减小, 并用胶的粘度增大, 对橡胶分子链的运动阻碍作用增大。根据聚合物玻璃化转变的等自由体积理论可知, 高炭黑填充量的并用胶需要更高的温度来增大体系的有效自由体积, 以达到玻璃化转变条件, 因此炭黑用量越大, 并用胶各组分的 T_g 越高。此外, 由于炭黑用量增大, 与橡胶形成的结合胶增多, 进一步束缚了橡胶分子链的运动, 使得并用胶在玻璃化转变区域附近的内耗减少, 直观表现为阻尼峰降低。但随着温度的继续升高, 橡胶分子链的运动能力增大, 橡胶分子链与橡胶分子链、橡胶分子链与炭黑粒子、炭黑粒子与炭黑粒子之间的内摩擦加剧, 高炭黑填充量的并用胶产生更多的摩擦内耗, 表现出更好的高温阻尼性能。从图7可以看出: 当炭黑N330用量为50份时, 并用胶的高温阻尼性能最好, 但 $\tan\delta_{\max}$ 最小, 低温阻尼性能较差, 其有效阻尼温域为 $-12.4\sim 58.3\text{ }^\circ\text{C}$; 当炭黑N330用量为40份时, 并用胶的 $\tan\delta_{\max}$ 较大, 有效阻尼温域为 $-15.3\sim 50.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

综上所述, 本研究选取最佳炭黑N330用量为40份, 并用胶的邵尔A型硬度为43度, 拉伸强度为17.2 MPa, 拉断伸长率为571%, 撕裂强度为34 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 有效阻尼温域为 $-15.3\sim 50.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1) 采用NR和3种不同环氧化程度的ENR并用制备出NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶, 有效地拓宽了NR在室温及以上温度的阻尼温域。当NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50并用比为55/5/15/25时, 四元并用胶具有较好的综合性能, 其邵尔A型硬度为30度, 拉伸强度为8.6 MPa, 拉断伸长率为678%, 撕裂强度为14 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 有效阻尼温域为 $-30.5\sim 40.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 与其他填料相比, 炭黑作为NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的填料更具优势, 当炭黑N330用量为40份时, NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50四元并用胶的邵尔A型硬度为43度, 拉伸强度为17.2 MPa, 拉断伸长率为571%, 撕裂强度为34 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 有效阻尼温域为 $-15.3\sim 50.7\text{ }^\circ\text{C}$, 综

合性能较优。

参考文献:

- [1] 杨阳, 黄微波, 张晓丽, 等. 聚合物基阻尼材料研究进展[J]. 上海涂料, 2016, 54(6): 29-33.
YANG Y, HUANG W B, ZHANG X L, et al. The research progress in the polymer based damping materials[J]. Shanghai Coatings, 2016, 54(6): 29-33.
- [2] 汪东, 张欢, 刘文星, 等. 聚合物基阻尼材料的结构设计及功能化研究进展[J]. 中国科学(化学), 2016, 46(10): 945-960.
WANG D, ZHANG H, LIU W X, et al. Recent advances in structure design and functionalization of polymer based damping materials[J]. Scientia Sinica Chimica, 2016, 46(10): 945-960.
- [3] 温家亮, 李承荣, 郭斌, 等. 橡胶阻尼材料的研究现状和发展趋势[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36(4): 73-76.
WEN J L, LI C R, GUO B, et al. Research status and development trend of rubber damping materials[J]. Special Purpose Rubber Products, 2015, 36(4): 73-76.
- [4] ZHU G L, HAN D, YUAN Y, et al. Improving damping properties and thermal stability of epoxy/polyurethane grafted copolymer by adding glycidyl POSS[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(11): 1297-1302.
- [5] 任凌山, 王文东, 王利军. 橡塑阻尼材料的研究进展[J]. 上海塑料, 2022, 50(1): 1-7.
REN L S, WANG W D, WANG L J. Research progress of rubber and plastic damping materials[J]. Shanghai Plastics, 2022, 50(1): 1-7.
- [6] 黄瑞丽, 卢珣, 龙娟, 等. EPDM/ENR宽温域阻尼材料的制备及阻尼机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(10): 119-124.
HUANG R L, LU X, LONG J, et al. Preparation and damping mechanism of EPDM/ENR damping material with wide temperature range[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(10): 119-124.
- [7] ZANG L, CHEN D L, CAI Z B, et al. Preparation and damping properties of an organic-inorganic hybrid material based on nitrile rubber[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 137: 217-224.
- [8] BABOO M, GUPTA S, SHARMA K, et al. Dynamic mechanical, mechanical and thermal analysis of CPI/NBR blends: Effect of blend composition and crosslink density[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(7): 2003-2018.
- [9] 唐军辉, 张保生, 王雪飞, 等. 环氧化天然橡胶在阻尼材料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 745-748.
TANG J H, ZHANG B S, WANG X F, et al. Application of ENR in damping materials[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 745-748.
- [10] LIU K, LYU Q Q, HUA J. Study on damping properties of HVBR/EVM blends prepared by in situ polymerization[J]. Polymer Testing, 2017, 60: 321-325.

- [11] ANDJELKOVIC D D, LU Y, KESSLER M R, et al. Novel rubbers from the cationic copolymerization of soybean oils and dicyclopentadiene, 2-mechanical and damping properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, 294 (8) : 472-483.
- [12] WANG T M, CHEN S B, WANG Q H, et al. Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead[J]. *Materials & Design*, 2010, 31 (8) : 3810-3815.
- [13] MANOJ N R, CHANDRASEKHAR L, PATRI M, et al. Vibration damping materials based on interpenetrating polymer networks of carboxylated nitrile rubber and poly (methyl methacrylate) [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13 (9) : 644-648.
- [14] WU C F, NAKAMOTO Y, SHIDA S, et al. Viscoelastic properties of an organic hybrid of chlorinated polyethylene and a small molecule[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38 (10) : 1341-1347.
- [15] YAMAZAKI H, TAKEDA M, KOHNO Y, et al. Dynamic viscoelasticity of poly (butyl acrylate) elastomers containing dangling chains with controlled lengths[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (22) : 8829-8834.
- [16] TAKIGAWA T, KOBJIYA S, URAYAMA K, et al. Damping elastomer based on model irregular networks of end-linked poly(dimethylsiloxane) [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (1) : 173-178.
- [17] PAN Y, WANG J C, YANG S. Preparation of novel damping layered silicates and its application in chlorinated butyl rubber (CIIR) composites[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59 (4) : 385-397.
- [18] LIU C, FAN J F, CHEN Y K. Design of regulable chlorobutyl rubber damping materials with high-damping value for a wide temperature range[J]. *Polymer Testing*, 2019, 79 : 106003.
- [19] CAO F H, WANG J C. Preparation and characterization of hyperbranched polymer modified montmorillonite/chlorinated butyl rubber damping composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 (31/32). DOI:10.1002/app.43645.
- [20] ISMAIL H, SUZAIMAH S. Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends: Dynamic properties, curing characteristics and swelling studies[J]. *Polymer Testing*, 2000, 19 (8) : 879-888.
- [21] 涂春潮, 郭瑞毅, 余贝贝, 等. 石墨填充阻尼硅橡胶材料的动态力学性能研究[J]. *橡胶工业*, 2022, 69 (8) : 572-577.
- TU C C, GUO R Y, YU B B, et al. Study on dynamic mechanical properties of damping silicone rubber material filled with graphite[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69 (8) : 572-577.
- [22] PICHAUYUT S, NAKASON C, VENNEMANN N. Thermoplastic elastomers-based natural rubber and thermoplastic polyurethane blends[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21 (1) : 65-79.
- [23] AHMADI H R, FULLER K, LEGORBURU N, et al. Epoxidized natural rubbers and their blends: Dynamic storage modulus and damping behavior[J]. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, 1994:260-273.

收稿日期: 2022-11-07

Preparation of NR Type High Damping Elastomer by Using T_g Gradient

HUANG Ruili¹, GUO Bingli², LU Xun¹, FANG Hong²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Dongguan Goldensun Abrasives Co., Ltd., Dongguan 523820, China)

Abstract: Based on the good compatibility between natural rubber (NR) and epoxidized natural rubber (ENR), and the gradient difference of glass transition temperature (T_g) of ENR with different epoxidation degrees, NR and three ENRs (ENR-25, ENR-40 and ENR-50, with a epoxidation degree of 25%, 40%, and 50%, respectively) were selected to prepare a high damping quaternary blends. The damping addition effect caused by the difference of T_g and the amount of NR and ENRs on the broadening of the damping temperature range of the compound at room temperature and above was studied. The results showed that, when the blending ratio of NR/ENR-25/ENR-40/ENR-50 was 55/5/15/25 and 40 phr carbon black N330 was added, the quaternary blend had better overall performance, and its effective damping temperature range (loss factor greater than 0.3) was 66 °C (-15.3~50.7 °C), the tensile strength reached 17.2 MPa, and the elongation at break was 571%.

Key words: NR; ENR; blend; T_g ; gradient; damping elastomer