

三元乙丙橡胶/增粘树脂/酚类防老剂 复合材料阻尼性能的研究

李 静

(北京化工研究院燕山分院, 北京 102500)

摘要: 研究三元乙丙橡胶 (EPDM) /增粘树脂/酚类防老剂复合材料的阻尼性能。EPDM的有效阻尼温度较低且区域较窄, EPDM与增粘树脂 (增粘树脂BH-1、增粘树脂CH-FE、EPDM专用增粘树脂、增粘树脂CH-FR、GC增粘树脂和树脂王)、受阻酚类防老剂 (防老剂1010、防老剂1076和防老剂1520) 及其混合物制成的复合材料具有较好的高温阻尼性能和较宽的有效阻尼温域。

关键词: 三元乙丙橡胶; 增粘树脂; 酚类防老剂; 复合材料; 阻尼性能

随着汽车工业的发展, 尤其是对汽车安全性、舒适性和驾驶操作性要求越来越高, 汽车减震制品用量逐年增大。未来随着高档轿车产量增大, 汽车用减震橡胶制品需求增长速度更快。一辆高档轿车用减震橡胶制品多达60件左右, 同时品种、类型和用途不同, 因此对材料的要求也是多样化的。由于汽车尾气排放标准不断提高, 致使发动机和排气管的温度升高, 用于这些部位的橡胶减震件需要采用耐热性能好的三元乙丙橡胶 (EPDM)^[1]。

但EPDM存在有效阻尼温度较低且区域较窄的不足, 该问题的解决越来越受到重视^[2-3]。改进橡胶阻尼性能常用的方法有共混、共聚及有机杂化等, 其中有机小分子化合物与聚合物复合形成杂化网络结构体系被认为是一种制备高性能阻尼材料的新方法, 受到广泛关注^[4-7]。

本工作将增粘树脂 (增粘树脂BH-1、增粘树脂CH-FE、EPDM专用增粘树脂、增粘树脂CH-FR、增粘树脂GC和树脂王)、受阻酚类防老剂 (防老剂1010、防老剂1076和防老剂1520) 及其混合物与EPDM制成复合材料, 以拓宽EPDM有效阻尼温域, 特别是提高其在高温下的阻尼性能。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号J-4045, 中国石油吉林石化公司产品; 纳米活性氧化锌, 宝鸡天鑫工业添加剂有限公司产品; 增粘树脂BH-1, 无锡市宾王化工厂产品; 增粘树脂CH-FE和增粘树脂CH-FR, 上海加成有限公司产品; EPDM专用增粘树脂, 山西化工研究所 (有限公司) 产品; 增粘树脂GC和树脂王, 广州来力实业有限公司产品; 防老剂1010、防老剂1076和防老剂1520, 巴斯夫 (中国) 有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM, 100; 活性氧化锌, 5; 硫黄, 1.5; 促进剂TMTD, 1; 促进剂M, 0.5; 增粘树脂 (增粘树脂BH-1、增粘树脂CH-FE、EPDM专用增粘树脂、增粘树脂CH-FR、增粘树脂GC和树脂王) / 酚类防老剂 (防老剂1010、防老剂1076和防老剂1520), 40。

1.3 试样制备

先将EPDM在双辊开炼机 [辊距0.7 mm, 辊温 (35 ± 5) °C] 上塑炼至包辊 (约1 min), 再依次加入活性氧化锌、酚类防老剂、增粘树脂、硫化剂、促进剂, 混炼均匀后下片。混炼胶停放24 h后

在平板硫化机上硫化。

1.4 性能测试

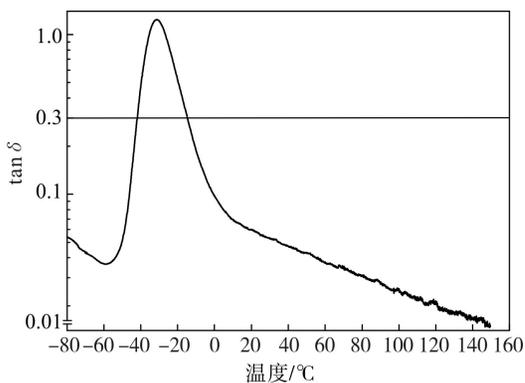
动态力学性能(DMA)测试在美国TA仪器公司的2980动态力学能谱仪上进行,拉伸测试模式,频率5 Hz,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 $-100\sim+150\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变0.25%,试样尺寸 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 EPDM的阻尼性能

从EPDM的结构来看,其丙烯单体上的侧甲基导致分子链的空间位阻大,分子链在受到外力作用时内耗较大,因此EPDM具有阻尼性能。

EPDM的阻尼性能如图1所示($\tan\delta$ 为损耗因子, $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围表征阻尼性能)。从图1可以看出,EPDM的 $\tan\delta$ 峰值为1.24,最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-31.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-42.0\sim-14.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,这表明EPDM的有效阻尼温度较低且区域较窄,因此EPDM作为阻尼材料的应用受到限制。



未加增粘树脂和酚类防老剂。

图1 EPDM的 $\tan\delta$ -温度曲线

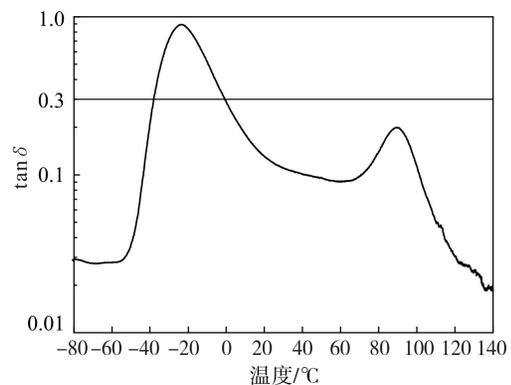
2.2 EPDM/增粘树脂BH-1复合材料的阻尼性能

增粘树脂BH-1是热塑性的非反应型对-特辛酚醛增粘树脂,是一种高效增粘剂,其叔丁基、苯环、端羟基空间位阻较大,与EPDM的侧甲基共同作用,可以提高复合材料的阻尼性能。

增粘树脂BH-1是一种热塑性非反应型对-特辛酚醛增粘树脂,其叔丁基、苯环、端羟基空间位

阻较大,可以与EPDM的侧甲基作用发挥阻尼效能。

EPDM/增粘树脂BH-1复合材料的阻尼性能如图2所示。从图2可以看出:EPDM/增粘树脂BH-1复合材料有2个 $\tan\delta$ 峰,第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.89,最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-23.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta$ 大于0.3对应的温度范围是 $-38.5\sim-0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$;第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.2,最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $89.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比,EPDM/增粘树脂BH-1复合材料高温区域的阻尼性能提高,有效阻尼温域加宽。



EPDM/增粘树脂BH-1用量比100/40。

图2 EPDM/增粘树脂BH-1复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

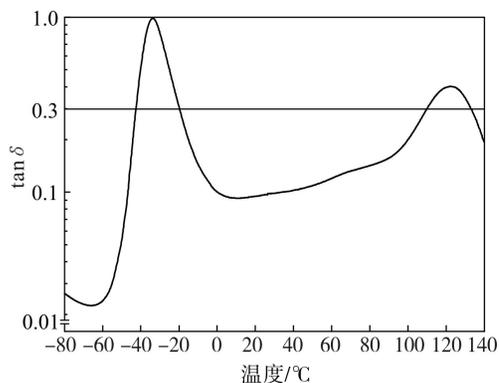
2.3 EPDM/增粘树脂CH-FE复合材料的阻尼性能

增粘树脂CH-FE是改性的热塑性多元烷基苯酚-甲醛树脂,是高效增粘剂,其多元烷基、苯环空间位阻大,与EPDM的侧甲基共同作用,赋予复合材料极佳的初始粘性。

EPDM/增粘树脂CH-FE复合材料的阻尼性能如图3所示。从图3可以看出:EPDM/增粘树脂CH-FE复合材料有2个 $\tan\delta$ 峰,第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.99,最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-33.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-41.6\sim-18.3\text{ }^{\circ}\text{C}$;第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.41,最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $127.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $114.8\sim138.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比,EPDM/增粘树脂CH-FE复合材料高温区域的阻尼性能明显提高,有效阻尼温域大幅加宽。

2.4 EPDM/EPDM专用增粘树脂复合材料的阻尼性能

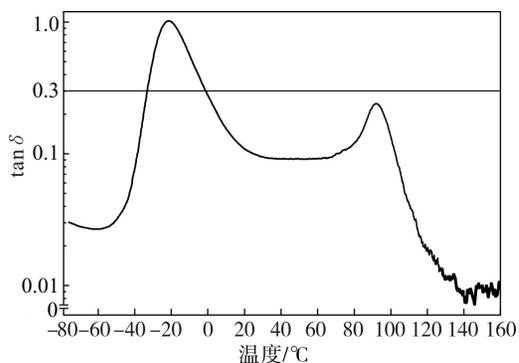
EPDM专用增粘树脂为特定的烷基酚醛树脂,



EPDM/增粘树脂CH-FE用量比100/40。

图3 EPDM/增粘树脂CH-FE复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线是热塑性增粘剂。

EPDM/EPDM专用增粘树脂复合材料的阻尼性能如图4所示。从图4可以看出：EPDM/EPDM专用增粘树脂复合材料有2个损耗峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为1.02，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-27.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-38.6\sim-7.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.24，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $91.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/EPDM专用增粘树脂复合材料高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。



EPDM/EPDM专用增粘树脂用量比100/40。

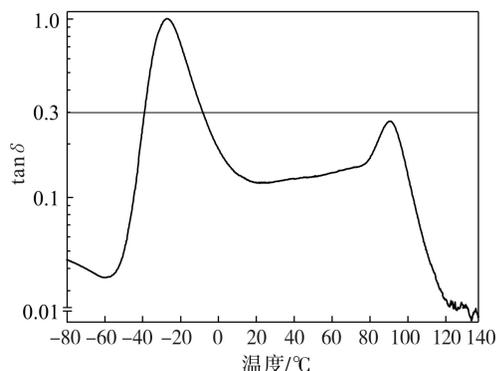
图4 EPDM/EPDM专用增粘树脂复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.5 EPDM/增粘树脂CH-FR复合材料的阻尼性能

增粘树脂CH-FR是烷基酚醛热塑性树脂，其与EPDM相容性大，可改善EPDM的耐老化性能和化学稳定性，可使复合材料保持良好的粘性，对复

合材料物理性能基本无影响。

EPDM/增粘树脂CH-FR复合材料的阻尼性能如图5所示。从图5可以看出：EPDM/增粘树脂CH-FR复合材料有2个损耗峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为1.0，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-26.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-38.4\sim-7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.27，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $92.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/增粘树脂CH-FR复合材料高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。



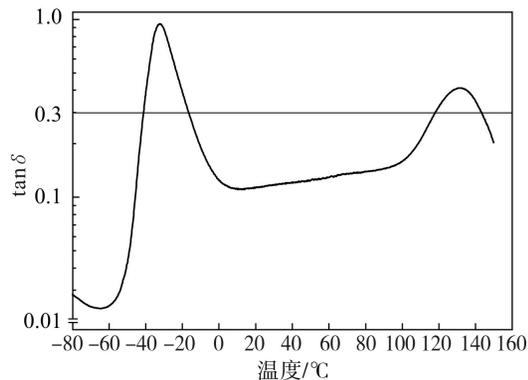
EPDM/增粘树脂CH-FR用量比100/40。

图5 EPDM/增粘树脂CH-FR复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.6 EPDM/增粘树脂GC复合材料的阻尼性能

增粘树脂GC是改性的热塑性多元烷基苯酚-甲醛树脂，属高效增粘剂。

EPDM/增粘树脂GC复合材料的阻尼性能如图6所示。从图6可以看出：EPDM/增粘树脂GC复合材料有2个损耗峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.95，最大 $\tan\delta$



EPDM/增粘树脂GC用量比100/40。

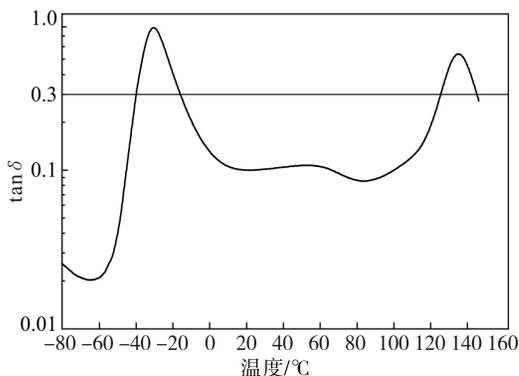
图6 EPDM/增粘树脂GC复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

对应的温度为 $-33.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-41.7\sim-17.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.41，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $116.4\sim141.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/增粘树脂GC复合材料高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。

2.7 EPDM/树脂王复合材料的阻尼性能

树脂王是叔丁酚与乙炔的缩合物，可以提高胶料的初粘性、存放粘性和湿热条件下的粘性。

EPDM/树脂王复合材料的阻尼性能如图7所示。从图7可以看出：EPDM/树脂王复合材料有2个损耗峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.79，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-33.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-39.6\sim-15.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.54，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $137.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $127.5\sim147.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/树脂王复合材料高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。



EPDM/树脂王用量比100/40。

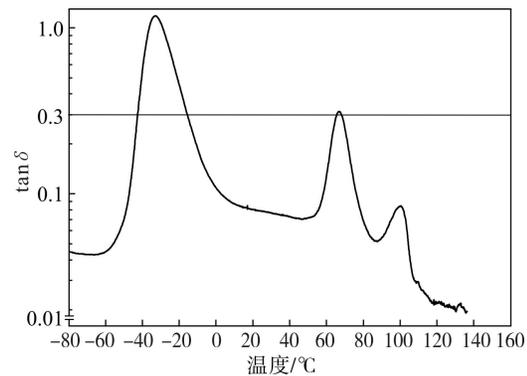
图7 EPDM/树脂王复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.8 EPDM/防老剂1010复合材料的阻尼性能

在EPDM/酚类防老剂复合材料中，受阻酚类防老剂的叔丁基、苯环、端羟基空间位阻较大，与EPDM的侧甲基共同作用，可提高复合材料的阻尼性能。

EPDM/防老剂1010复合材料的阻尼性能如图8所示。从图8可以看出：EPDM/防老剂1010复合材料有3个 $\tan\delta$ 峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为1.19，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3对应的温度范

围是 $-42.7\sim-15.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.32，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $68.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3对应的温度范围是 $66.5\sim69.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第3个 $\tan\delta$ 峰值为0.09，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/防老剂1010复合材料在高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。

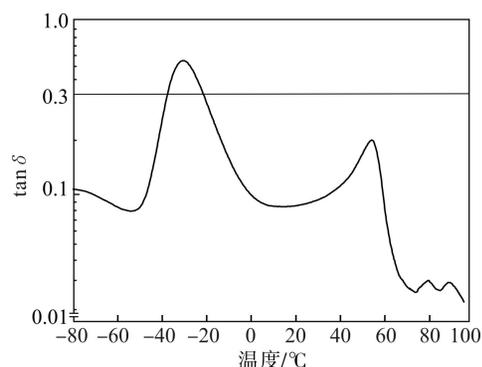


EPDM/防老剂1010用量比100/40。

图8 EPDM/防老剂1010复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.9 EPDM/防老剂1076复合材料的阻尼性能

EPDM/防老剂1076复合材料的阻尼性能如图9所示。从图9可以看出：EPDM/防老剂1076复合材料有3个 $\tan\delta$ 峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.56，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-30.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3对应的温度范围是 $-38.9\sim-18.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.2，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $55.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/防老剂1076复合材料在高温区域的阻尼性能提高，有效阻尼温域大幅加宽。



EPDM/防老剂1076用量比100/40。

图9 EPDM/防老剂1076复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.10 EPDM/防老剂1520复合材料的阻尼性能

EPDM/防老剂1520复合材料的阻尼性能如图10所示。从图10可以看出：EPDM/防老剂1520复合材料有2个 $\tan\delta$ 峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为1.41，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-41.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3对应的温度范围是 $-53.8\sim-25.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰在高温区域，峰值较低，接近0.2，但跨越的温度范围很大，为 $20\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，EPDM/防老剂1520复合材料在高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。

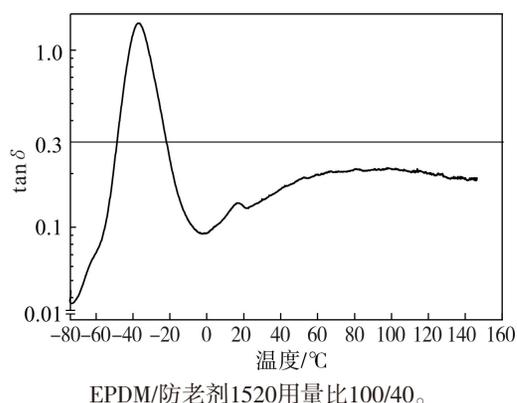


图10 EPDM/防老剂1520复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.11 EPDM/增粘树脂BH-1/树脂王/增粘树脂GC/防老剂1010复合材料的阻尼性能

不同增粘剂和防老剂对提高EPDM阻尼性能的能效不同。将多种增粘树脂和防老剂混合加入EPDM中，以考察其协同作用。

EPDM/增粘树脂BH-1/树脂王/增粘树脂GC/防老剂1010复合材料的的阻尼性能如图11所示。从图11可以看出：该复合材料有2个损耗峰，第1个 $\tan\delta$ 峰值为0.75，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $-31.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $-40.5\sim-15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第2个 $\tan\delta$ 峰值为0.44，最大 $\tan\delta$ 对应的温度为 $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\tan\delta$ 大于0.3的温度范围是 $82.4\sim100.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与EPDM相比，复合材料高温区域的阻尼性能明显提高，有效阻尼温域大幅加宽。

3 结语

增粘树脂BH-1、增粘树脂CH-FE、EPDM专用

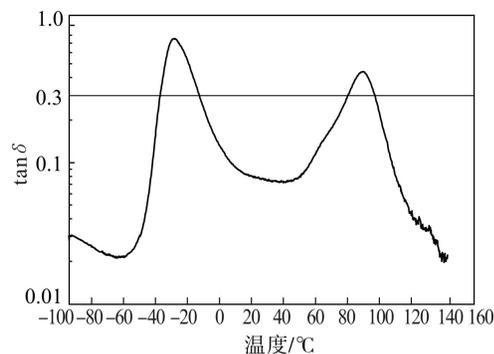


图11 EPDM/增粘树脂BH-1/树脂王/增粘树脂GC/防老剂1010复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

增粘树脂、增粘树脂CH-FR、增粘树脂GC、树脂王、防老剂1010、防老剂1076、防老剂1520及其混合物均能显著提高EPDM的高温阻尼性能，拓宽有效阻尼温域。

参考文献：

- [1] 杨忠敏. 我国汽车用橡胶制品及其市场空间(二)[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(5): 15-18.
- [2] 曹亚君, 伍社毛, 赵秀英, 等. 碳五石油树脂/三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(4): 268-271.
- [3] 张玉清, 戴莹莹, 姜李, 等. 交替层状结构氯化丁基橡胶/三元乙丙橡胶复合材料的阻尼性能[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(5): 383-386.
- [4] Wu C F, Yamagishi T, Nakamoto Y. 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 李静, 赵秀英, 曹亚君, 等. Si-69改性白炭黑增强受阻酚/丁腈橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 5-10.

Damping Properties of EPDM Composites with Tackifying Resin and Phenolic Antioxidant

Li Jing

(Yanshan Petrochemical Branch, SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: In this study, the damping properties of EPDM composites with tackifying resin and phenolic antioxidant were investigated. The tackifying resins included BH-1, CH-FE, EPDM tackifier, CH-FR, GC resin and super tackifier. The hindered phenolic antioxidants included antioxidant 1010, antioxidant 1076 and antioxidant 1520. The effective damping temperature of EPDM rubber was low and the range was narrow. With tackifying resin and hindered phenolic antioxidant, the effective damping temperature of EPDM composites shifted to higher temperature and the range became broader.

Keywords: EPDM; tackifying resin; phenolic antioxidant; composite; damping property



第10期全国轮胎结构设计技术高级培训班在北京举办

2015年10月11—22日，由中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、北京橡胶工业研究设计院主办的“第10期全国轮胎结构设计技术高级培训班”在北京举办，来自轮胎企业、科研院所及相关行业的83名学员参加了本期培训班。

今年恰逢中国橡胶工业诞生100年，历经百年坎坷，中国已成为世界最大的轮胎生产国和橡胶消费国。历经60年风雨的北京橡胶工业研究设计院在新中国橡胶工业的发展进程中发挥了举足轻重的作用，积淀了深厚的技术和人力资源，储备了丰富的技术资料，为具有近20年历史的轮胎结构/配方设计技术高级培训班的成功举办奠定了坚实的基础。

目前，我国正由轮胎生产大国向生产强国迈进，同时也面临着美国“双反”调查、轮胎标签法规相继实施、复合橡胶新国标出台、市场需求疲软、产能过剩的严峻挑战。对于即将到来的“十三五”，新常态下的轮胎工业亟需转型发展，未来将更加重视技术创新和产品质量提升，应用科学的设计理论、先进的生产工艺、高效的

信息化和智能化技术全面提升轮胎制造水平。

本期培训班围绕轮胎结构设计方面的知识安排了系统课程，邀请了马良清、陈志宏、危银涛等专家和教授授课。与往期培训班相比，本期培训时间安排更紧凑，授课内容更实用、更丰富。

本期培训班对全钢工程机械子午线轮胎、全钢载重子午线轮胎、半钢子午线轮胎、斜交轮胎的结构设计技术做了详细讲解；并请高校中理论知识丰富的知名教授对充气轮胎性能与结构、轮胎有限元分析、汽车轮胎NVH与振动噪声进行了系统授课；还安排了非常实用的子午线轮胎剖析报告、轮胎使用中常见问题分析、骨架材料在轮胎中的应用等课程。授课老师进行现场答疑，解决了学员们在实际工作中遇到的一些问题，学员们都获益匪浅。

全国轮胎结构/配方设计技术高级培训班迄今已成功举办了19期，累计2000多名学员参加了培训。培训班为轮胎及相关企业培养技术骨干和中坚力量发挥了重要作用，促进了轮胎行业工程技术业务水平的提升，获得广泛好评。

本刊编辑部