

环氧化天然橡胶对天然橡胶/丁腈橡胶 阻尼材料性能的影响

王建功¹, 任 慧¹, 魏继军¹, 逯祥洲¹, 梁世宗², 薛美玲^{1*}

[1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 特瑞堡工程系统(青岛)有限公司, 山东 青岛 266111]

摘要:研究环氧化天然橡胶(ENR-40)对天然橡胶(NR)/丁腈橡胶(NBR)阻尼材料综合性能的影响。结果表明:随着ENR-40用量的增大,并用胶的最大转矩、最小转矩及两都之差增大,焦烧时间和正硫化时间略延长;拉伸强度和拉伸率先增大后略有减小,撕裂强度和定伸应力逐渐增大,硬度不变,回弹值略有减小;压缩永久变形和疲劳温升逐渐减小,滞后能量密度和阻尼系数增大;DMA测试结果显示,两相损耗峰靠近,NR的损耗因子峰值和损耗模量减小,NBR的损耗因子峰值和损耗模量增大。

关键词:环氧化天然橡胶;天然橡胶;丁腈橡胶;物理性能;阻尼性能

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

随着工业技术的不断发展,振动和噪声问题日益加剧,严重影响着设备运转稳定性和安全性,不仅缩短了设备的有效使用寿命,而且危害操作者和使用者的健康^[1-2]。阻尼材料可有效解决振动和噪声问题,尤其是橡胶阻尼材料,已广泛应用于各种减震降噪场所^[3]。天然橡胶(NR)的综合性能较佳,其强度高,动态性能、耐疲劳性能、生热、抗蠕变性能、金属粘合性能及加工性能等均较好^[4]。NR因分子链中的侧基少,较为柔顺,且为非极性物质,大分子间相互作用较小,故阻尼性能较差^[5]。为此,可并用极性较强的丁腈橡胶(NBR),利用其高阻尼且玻璃化温度(T_g)较高的特点提高材料的阻尼性能^[6]。但NR与NBR极性、溶解度参数、表面张力及粘度的差异使二者相容性差,混合均匀程度低,达不到预期的并用效果^[7-8],这限制了阻尼材料的开发应用。

环氧化天然橡胶(ENR)由NR分子链经环氧化反应制备而成,保留了NR较佳的综合性能,同时具有耐油和气密性好等特点^[9-10]。ENR的结构特点

决定其可在一定程度上改善NR与NBR的相容性,从而影响并用胶的物理性能和阻尼性能等^[11-12]。

本工作将ENR-40作为相容剂加入NR/NBR并用胶中,研究其用量对并用胶硫化特性、物理性能、压缩生热和阻尼性能的影响,为产品的实际生产提供指导。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号SCR-WF,海南天然橡胶产业集团有限公司产品;NBR,牌号3370C,阿朗台橡(南通)化学工业有限公司产品;ENR-40,中国热带农业科学院橡胶研究所产品;硫黄和促进剂TBBS,广州金昌盛科技有限公司产品;炭黑N330,美国卡博特公司产品;其余助剂均为市售工业级产品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XLB-0400×400×2H型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;XSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;MDR2000无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XY-1型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;GT-7042-RE型回弹试验机和压缩生热试验机,高铁科技股份有限公司产品;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51673104, 51173089);山东省重点研发计划项目(2015GGX102002)

作者简介:王建功(1991—),男,山东德州人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事功能高分子材料的研究。

*通信联系人(meilingxue2003@163.com)

ZWICK-Z020型万能材料试验机,德国ZWICK/ROELL公司产品;242型动态粘弹谱仪(DMA),德国耐驰公司产品。

1.3 试验配方

基本配方:NR 70,NBR 30,炭黑N330 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 2,硫黄 2.5,促进剂TBBS 1,ENR-40 0,3,5,10,15和20。

1.4 试样制备

NR,NBR和ENR-40在开炼机上塑炼后移入转矩流变仪(温度 80 °C,转速 80 r·min⁻¹)中密炼 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 加入一半炭黑 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 加入剩余炭黑 $\xrightarrow{2.5\text{ min}}$ 出料。混炼胶在开炼机上进行下一步混炼,胶料包辊后左右翻胶,依次加入促进剂TBBS和硫黄,左右翻胶,打三角包,调大辊距下片,停放12 h后,用无转子硫化仪测量148 °C下的硫化曲线,得到并用胶的 t_{90} 。胶料在平板硫化机上硫化,物理性能测试试样硫化条件为148 °C×($t_{90}+2\text{ min}$),压缩生热及压缩循环试样硫化条件为148 °C×($t_{90}+5\text{ min}$)。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

拉伸滞后曲线测试:试样规格 100 mm×10 mm×2 mm,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,拉伸-恢复3次消除马林斯效应,取第4次拉伸-恢复曲线。

压缩滞后曲线测试:试样规格 $\Phi 29\text{ mm}\times 12.5\text{ mm}$,压缩速率为10 mm·min⁻¹,压缩-恢复3次消除马林斯效应,取第4次压缩-恢复曲线。

动态力学性能在动态粘弹谱仪上测试,采用双悬臂梁模式,频率为10 Hz,扫描温度范围为-80~80 °C,升温速率为2 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

ENR-40用量对NR/NBR并用胶硫化特性的影响见表1。由表1可知,随着ENR-40用量的增大,并用胶的 F_L 、 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 均逐渐增大。这是由于ENR-40的加入,促进了NR与NBR两相之间的相容,增大了分子链缠结程度,达到更加完善的共硫化状态,体系交联密度也有所增大。另外,并用胶的 t_{s1} 和 t_{90} 随着ENR-40用量的增大而略有延

表1 ENR-40用量对NR/NBR并用胶硫化特性的影响

项 目	ENR-40用量/份					
	0	3	5	10	15	20
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.54	1.56	1.59	1.65	1.71	1.78
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.00	20.22	20.40	20.69	20.92	21.23
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.46	18.66	18.81	19.04	19.21	19.45
t_{s1}/min	2.43	2.43	2.44	2.45	2.47	2.49
t_{90}/min	8.04	8.34	8.38	8.40	8.51	8.66
V_c/min^{-1}	17.83	16.92	16.84	16.81	16.56	16.21

长,表明ENR-40可以延长硫化焦烧时间,提高操作安全性。硫化速度指数表明并用胶体系硫化速率随ENR-40用量的增大略有减小。

2.2 物理性能

ENR-40用量对NR/NBR并用胶物理性能的影响见表2。由表2可知:随着ENR-40用量的增大,并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率均逐渐增大,分别在ENR-40用量为5和10份时达到最大值,后略有减小;并用胶撕裂强度逐渐增大,且增大趋势逐渐变缓;定伸应力增大,硬度不变,回弹值略有减小。这是由于ENR-40的加入能提高NR与NBR的相容性,减小分散相NBR的相畴尺寸,促进NBR在NR中的均匀分散,且在ENR-40用量为5份时效果最佳,超过5份时在两相界面处起相容作用,ENR-40达到饱和,多余的ENR-40只能与两相共混,不利于体系的均匀性,使性能略有下降,但仍好于未加或者少量添加ENR-40时的性能。此外,ENR-40的加入一方面起到相容剂的作用,一方面其本身也具有较高强度和定伸应力,因此并用胶的定伸应力始终逐渐增大,对硬度和回弹性的影响不大。

2.3 压缩疲劳生热

ENR-40用量对NR/NBR并用胶压缩疲劳温升和压缩永久变形的影响如图1所示。由图1可知,随着ENR-40用量的增大,NR/NBR并用胶的

表2 ENR-40用量对NR/NBR并用胶物理性能的影响

项 目	ENR-40用量/份					
	0	3	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	68	67	67	67	67	67
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.1	3.2	3.3	3.4
300%定伸应力/MPa	12.4	12.6	12.8	13.0	13.1	13.4
拉伸强度/MPa	25.1	25.9	27.3	26.9	26.5	26.3
拉伸伸长率/%	512	535	564	568	557	560
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	81	83	84	87	86
回弹值/%	40	39	39	38	38	37

压缩永久变形和疲劳温升逐渐减小,在ENR-40用量大于10份后,减小趋势略有变缓。分析原因,ENR-40的加入促进了NR与NBR两相的相容,用量超过10份之后,ENR-40超出相容剂作用的部分与两相共混,其本身的分子链结构虽不比NR分子链柔顺,但比NBR分子链柔顺,NBR所占比例持续降低,压缩疲劳温升和压缩永久变形也继续降低,但趋势变缓。

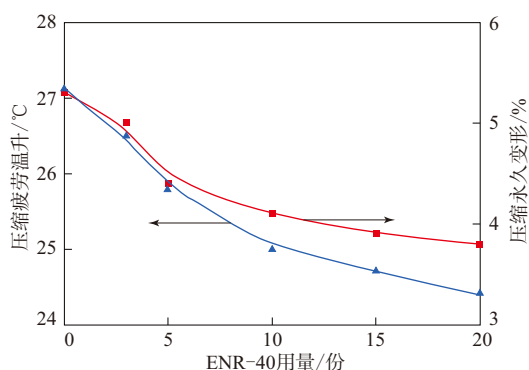


图1 ENR-40用量对NR/NBR并用胶压缩疲劳温升和压缩永久变形的影响

2.4 阻尼性能

橡胶材料作为典型的粘弹性材料,分子链运动存在滞后性,外界做功使材料发生形变,去除外界作用力时形变不能立刻恢复,有一部分功被以热能的形式耗散掉,这便是橡胶产生阻尼的原因。图2为橡胶拉伸/压缩-恢复过程的滞后圈示意,即应力-应变曲线。图中拉伸/压缩曲线和恢复曲线所围成的阴影部分即为一个周期内的滞后圈,阴影部分面积即滞后能量密度(HED),表征橡胶在一个拉伸/压缩-恢复周期内耗散的能量,而阻尼系数($\tan\delta$)可以用图2中滞后圈面积与拉伸/压缩曲线以下的积分面积比值来表示,用以表征材料受到外力作用时损耗的能量占外界作用总能量的比例,二者都表征了材料的阻尼性能。需要注意的是,此 $\tan\delta$ 与DMA测试中得到的损耗因子($\tan\delta'$)并不相同,前者是特定温度下的阻尼系数大小,而后者反映一定温度范围内的阻尼特性变化,且二者的测试方法也不同,故二者没有可比性。

ENR-40用量对NR/NBR并用胶拉伸/压缩-恢复过程中HED和 $\tan\delta$ 的影响分别如图3和4所示。由图3和4可知,随着ENR-40用量的增大,材料在拉伸/压缩-恢复过程中的 E_H 和 $\tan\delta$ 均有一定

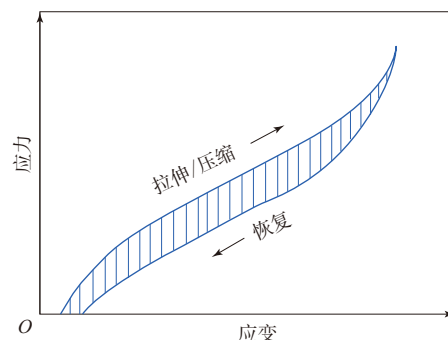


图2 橡胶材料滞后曲线示意

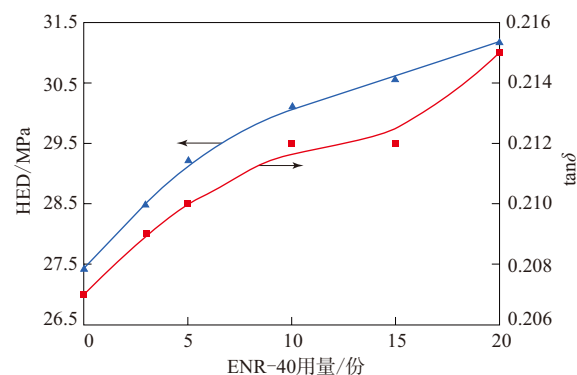


图3 ENR-40用量对NR/NBR并用胶拉伸-恢复过程中HED和 $\tan\delta$ 的影响

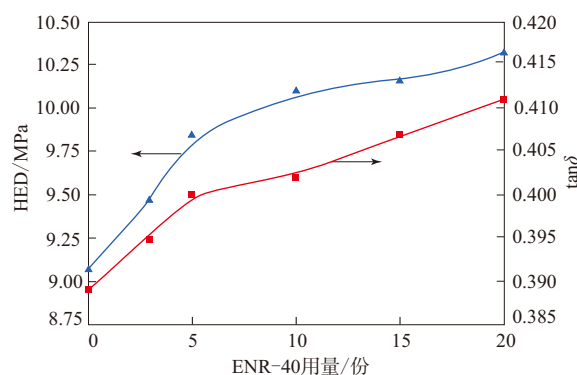


图4 ENR-40用量对NR/NBR并用胶压缩-恢复过程中HED和 $\tan\delta$ 的影响

程度的增大。原因在于ENR-40的加入促进了NR与NBR间的相容,使得NR和NBR相界面处分子链缠结程度加剧,在分子链运动过程中消耗更多的能量,故在ENR-40用量由0份增大至5份的过程中,HED和 $\tan\delta$ 有明显增大,超过5份后,多余的ENR-40分布于NBR相中,而ENR-40本身的极性环氧基团也在一定程度上具有阻碍分子链运动的能力,最终表现为HED的继续增大,但增大趋势变缓。

ENR-40用量对并用胶阻尼性能的影响见表

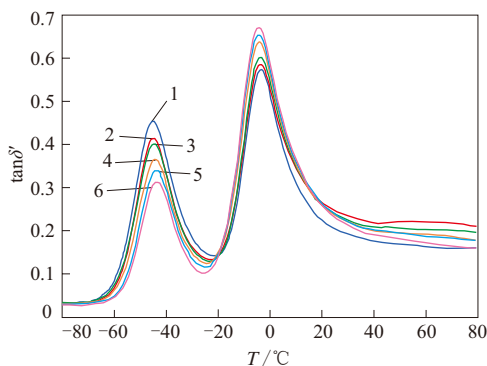
3,图5和6所示为不同ENR-40用量下体系的DMA测试结果。

由表3、图5和6可知,随着ENR-40用量的增大, $\tan\delta'$ -温度(T)曲线上仍然是2个明显的玻璃化转变峰,但两峰的位置逐渐靠拢,其中NR所属 T_{g1} 由 $-45.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 移至 $-43.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,而NBR的 T_{g2} 由 $-3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 移至 $-4.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。总的来说,由于ENR-40具有与NR相同的主链结构以及极性的环氧基团,

其玻璃化温度也介于NR与NBR之间,因此它的加入对于促进NR与NBR的相容具有一定的作用。此外,随着ENR-40用量的增大,NR损耗因子峰值 $\tan\delta'_{\max1}$ 逐渐减小,由0.454降至0.313,损耗模量(E'')有所下降;而NBR损耗因子的峰值 $\tan\delta'_{\max2}$ 逐渐增大,由0.574增大至0.672, E'' 增大明显,说明ENR-40与NBR的相容性更好,适量的ENR-40起到相容剂的作用,更多的则与NBR相共混,使其

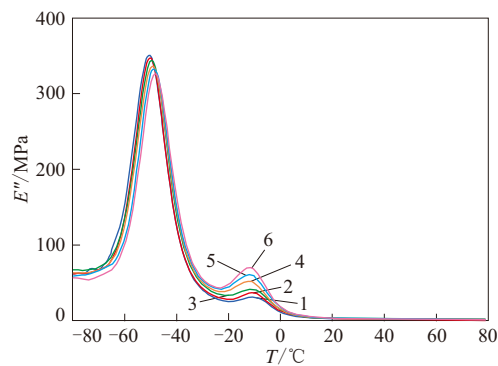
表3 ENR-40用量对NR/NBR并用胶阻尼性能的影响

ENR-40用量/份	NR相		波谷		NBR相		温域/ $^{\circ}\text{C}$ ($\tan\delta' > 0.3$)
	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta'_{\max1}$	$T_{\text{波谷}}/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta'_{\min}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta'_{\max2}$	
0	-45.0	0.454	-21.5	0.141	-3.5	0.574	37.0
3	-44.7	0.415	-22.5	0.133	-3.7	0.586	38.5
5	-44.5	0.401	-23.5	0.128	-4.0	0.602	37.5
10	-44.3	0.366	-24.0	0.123	-4.3	0.638	37.0
15	-44.0	0.340	-24.5	0.115	-4.5	0.654	35.5
20	-43.6	0.313	-26.0	0.100	-4.7	0.672	33.0



ENR-40用量/份:1—0;2—3;3—5;4—10;5—15;6—20。

图5 不同ENR-40用量下NR/NBR并用胶的 $\tan\delta'$ - T 曲线
 $\tan\delta'$ 和 E'' 增大。



注同图5。

图6 不同ENR-40用量下NR/NBR并用胶的 E'' - T 曲线
胶的滞后能量密度和阻尼系数增大。DMA测试结果表明,随着ENR-40用量的增大,两相损耗峰逐渐靠近,NR的损耗因子峰值减小,损耗模量逐渐下降;NBR的损耗因子峰值明显增大,损耗模量也增高。

3 结论

(1) 随着ENR-40用量的增大,NR/NBR并用胶的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 均逐渐增大, t_{s1} 和 t_{90} 略延长,硫化速率减慢。

(2) 随着ENR-40用量的增大,NR/NBR并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率逐渐增大,分别在ENR-40用量为5和10份时达到最大值,后略有减小;撕裂强度和定伸应力逐渐增大;硬度不变,回弹值略有减小。

(3) 随着ENR-40用量的增大,NR/NBR并用胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形减小。

(4) 随着ENR-40用量的增大,NR/NBR并用

参考文献:

- [1] 冯希金,危银涛,朱作勇,等.载重子午线轮胎滚动振动噪声仿真技术研究[J].轮胎工业,2017,37(3):131-138.
- [2] 黄光速,吴锦荣,郑静.橡胶阻尼材料的研究进展[J].高分子通报,2014(5):49-56.
- [3] 涂春潮,周文英,米志安,等.橡胶阻尼材料的研究进展[J].合成橡胶工业,2006,29(5):388-391.
- [4] 赵云峰.高性能黏弹性阻尼材料及其应用[J].宇航材料工艺,2009,39(5):1-6.
- [5] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005.

- [6] 郑红兵, 李晶, 赵又穆. 丁腈橡胶防护体系的技术进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 55-59.
- [7] Zhao X, Yang J, Zhao D, et al. Natural Rubber/Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Composites with High-damping Properties[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2016, 6(4): 239-250.
- [8] 田亚飞. NR/NBR、NR/SBR/NBR并用胶的同步硫化及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [9] 牛凯晶, 杨静娜, 耿晓燕, 等. 环氧化天然橡胶及其应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 57-61.
- [10] 潘勇军, 张承启, 雷宽宏, 等. 氢化天然橡胶/氢氧化镁/环氧化天然橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶科技, 2016, 14(12): 19-23.
- [11] Onyeagoro G N. Effect of Zinc Oxide Level and Blend Ratio on Vulcanizate Properties of Blend of Natural Rubber and Acrylonitrile-Butadiene Rubber in the Presence of Epoxidized Natural Rubber[J]. Academic Research International, 2012(1): 499-509.
- [12] Kantala C, Wimolmala E, Sirisinha C, et al. Reinforcement of Compatibilized NR/NBR Blends by Fly Ash Particles and Precipitated Silica[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(5): 448-458.

收稿日期: 2017-05-10

Effect of Epoxidized Natural Rubber on Properties of NR/NBR Damping Material

WANG Jiangong¹, REN Hui¹, WEI Jijun¹, LU Xiangzhou¹, LIANG Shizong², XUE Meiling¹

[1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Trelleborg Engineered System (Qingdao) Co., Ltd, Qingdao 266111, China]

Abstract: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-40) on the comprehensive properties of natural rubber (NR)/nitrile butadiene rubber (NBR) damping material were investigated. The results showed that, as the addition level of ENR-40 increased, the maximum torque, minimum torque and their difference value of the blend increased, and the scorch time and optimum curing time were slightly extended; the tensile strength and elongation at break of the blend increased at first and then decreased; the tear strength and modulus gradually increased, the hardness remained constant, and rebound value decreased slightly; the compression permanent set and fatigue temperature rise decreased, the hysteresis energy density and damping coefficient increased; DMA test results showed the loss peaks of two phases were closed to each other, the peak value of loss factor and loss modulus of NR gradually decreased, and the peak value of loss factor and loss modulus of NBR increased.

Key words: epoxidized natural rubber; NR; NBR; physical property; damping property