

氯化丁基橡胶/丁腈橡胶宽温域阻尼材料的制备及性能研究

曾宪奎, 鲍丽苹*, 高远昊, 冯翰林, 焦淑莉

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:制备氯化丁基橡胶(CIIR)/丁腈橡胶(NBR)宽温域阻尼材料,研究CIIR/NBR并用比以及765树脂、木质纤维素和石墨烯的用量对并用胶阻尼性能的影响。结果表明,当CIIR/NBR并用比为30/70,765树脂、木质纤维素和石墨烯的用量分别为4,10和5份时,并用胶具有较宽的阻尼温域。

关键词:氯化丁基橡胶;丁腈橡胶;并用胶;树脂;木质纤维素;石墨烯;阻尼温域

中图分类号:TQ333.6;TQ333.7;TQ330.38⁺⁷

文章编号:1000-890X(2019)01-0018-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0018

橡胶作为一种优异的减震阻尼材料,广泛应用于机械、建筑、汽车、铁路、航空等领域^[1-3]。单一橡胶制备的阻尼材料有效阻尼温域较窄,不能较好地满足对宽温域阻尼材料的使用要求^[4-6]。本工作将具有良好阻尼性能且玻璃化温度相差较大的氯化丁基橡胶(CIIR)与丁腈橡胶(NBR)并用,制备宽温域阻尼材料,研究CIIR/NBR并用比以及765树脂、木质纤维素和石墨烯的用量对并用胶阻尼性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CIIR(牌号1240)和木质纤维素,德国朗盛公司产品;NBR,牌号N41,上海多康实业有限公司产品;765树脂,青岛圣杰橡塑科技有限公司产品;石墨烯,山东利特纳米技术有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 CIIR母炼胶

CIIR 100,炭黑N550 40,纳米补强粉 10,氧化锌 5,氧化镁 0.25,补强树脂 2,硬脂酸 2,防老剂MB 1.5,交联剂DCP 3,分散剂FL-54 2,分散剂FL-5 1,硫黄 1.5,促进剂

DETU 2,促进剂TMTD 1,促进剂ZDC 1。

1.2.2 NBR母炼胶

NBR 100,炭黑N219 50,氧化锌 5,补强树脂 2,邻苯二甲酸二辛酯 9,硬脂酸 1,防老剂MB 1.5,交联剂DCP 2,分散剂FL-54 3,分散剂FL-5 1,硫黄 0.3,促进剂DM 1.5,促进剂TMTD 1.5,765树脂 变量,木质纤维素 变量,石墨烯 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机和QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;X(S)M-1.7Y型密炼机,青岛科技大学产品;M-2000-AN型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DMA-150型动态热机械分析仪,德国GABO有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 母炼胶

按照CIIR母炼胶和NBR母炼胶配方称取生胶和配合剂,加入密炼机中进行混炼,冷却到室温,然后在开炼机上采用薄通法和三角包操作法将混炼胶和硫化剂、促进剂混合均匀,分别制得CIIR母炼胶和NBR母炼胶。

1.4.2 硫化胶

将CIIR母炼胶与NBR母炼胶分别按照100/0,70/30,60/40,40/60,30/70和0/100的用量比在

作者简介:曾宪奎(1967—),男,山东青州人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工技术与装备的教学及研究工作。

*通信联系人(1766301929@qq.com)

密炼机中进行混炼,然后在开炼机上进行薄通、下片,并停放24 h以上,最后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为165 °C/10 MPa×15 min。

1.5 性能测试

动态力学性能利用动态热机械分析仪进行测试,采用拉伸模式,试样尺寸为30 mm×6 mm×1 mm,试验条件为:频率 10 Hz,升温速率 2 °C·min⁻¹,温度范围 -80~80 °C,应变 0.1%。

2 结果与讨论

2.1 CIIR/NBR并用比

不同并用比CIIR/NBR并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线和阻尼性能分别如图1和表1所示。配方中未添加765树脂、木质纤维素和石墨烯。

从图1和表1可以看出,CIIR硫化胶和NBR硫化胶只存在一个阻尼内耗峰,CIIR/NBR并用胶存在两个阻尼内耗峰,其中, T_{g1} 为CIIR的玻璃化

温度, T_{g2} 为NBR的玻璃化温度。分析认为,CIIR与NBR的极性相差较大,导致两者相容性较差,出现微相分离。相比CIIR硫化胶和NBR硫化胶,CIIR/NBR并用胶的 T_{g1} 和 T_{g2} 分别有向低温方向 and 高温方向移动的趋势,这是因为CIIR与NBR的相容性较差,当CIIR用量较大时,NBR的加入减小了CIIR分子链间的相互作用,分子链更易运动,使 T_{g1} 向低温方向移动;CIIR分子链中含有密集的侧甲基和氯原子,分子链段空间结构复杂,随着NBR用量逐渐增大,一方面CIIR分子链段将缠绕NBR分子链段,限制其运动能力,另一方面CIIR减小了NBR分子链间的相互作用,增大了NBR分子链的运动能力,这两种作用效果导致 T_{g2} 向高温方向移动。当CIIR/NBR用量比为30/70时,并用胶的阻尼温域较宽,此时峰谷处的阻尼值(tanδ值)最大,为0.228,且当tanδ值≥0.3时,CIIR/NBR并用胶的阻尼温域为63 °C,而CIIR硫化胶的阻尼温域为50 °C,NBR硫化胶的阻尼温域为52 °C,相比至少增大了11 °C。

2.2 765树脂用量

不同765树脂用量CIIR/NBR并用胶的tanδ-温度曲线和阻尼性能分别如图2和表2所示。配方中CIIR/NBR并用比为30/70,木质纤维和石墨烯用量分别为5和1份。

从图2和表2可以看出,随着765树脂用量增大,并用胶的两个阻尼内耗峰呈下降趋势, T_{g1} 向低温方向移动, T_{g2} 向高温方向移动。分析认为,765树脂不仅增大橡胶分子间作用力,还能与橡胶发

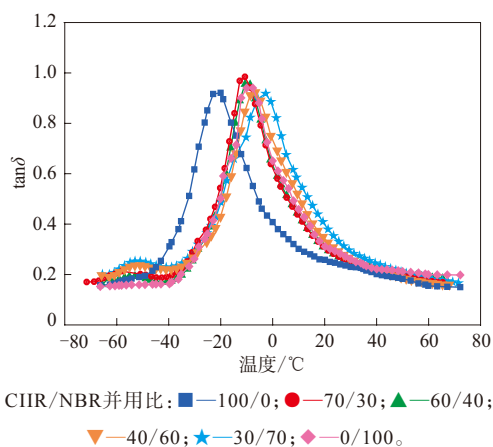


图1 不同并用比CIIR/NBR并用胶的tanδ-温度曲线

表1 不同并用比CIIR/NBR并用胶的阻尼性能

项 目	CIIR/NBR并用比					
	100/0	70/30	60/40	40/60	30/70	0/100
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	—	-58	-53	-51	-53	—
$T_m/^{\circ}\text{C}$	—	-42	-42	-39	-41	—
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	-20	-10	-9	-7	-3	-8
$\tan\delta_1$	—	0.214	0.193	0.237	0.253	—
$\tan\delta_m$	—	0.187	0.169	0.226	0.228	—
$\tan\delta_2$	0.921	0.985	0.953	0.924	0.918	0.940

注: T_{g1} 和 $\tan\delta_1$ 表示低温区的玻璃化温度及对应的损耗因子; T_m 和 $\tan\delta_m$ 表示损耗峰谷区的温度及对应的损耗因子; T_{g2} 和 $\tan\delta_2$ 表示高温区的玻璃化温度及对应的损耗因子。

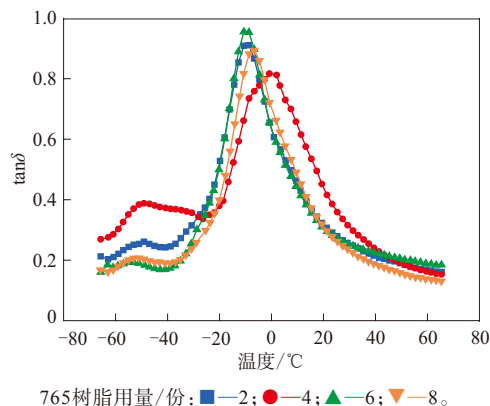


图2 不同765树脂用量CIIR/NBR并用胶的tanδ-温度曲线

表2 不同765树脂用量CIIR/NBR并用胶的阻尼性能

项 目	765树脂用量/份			
	2	4	6	8
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	-49	-49	-52	-51
$T_m/^{\circ}\text{C}$	-40	-26	-42	-39
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	-8	-1	-10	-6
$\tan\delta_1$	0.261	0.388	0.193	0.207
$\tan\delta_m$	0.242	0.336	0.169	0.190
$\tan\delta_2$	0.911	0.817	0.955	0.894

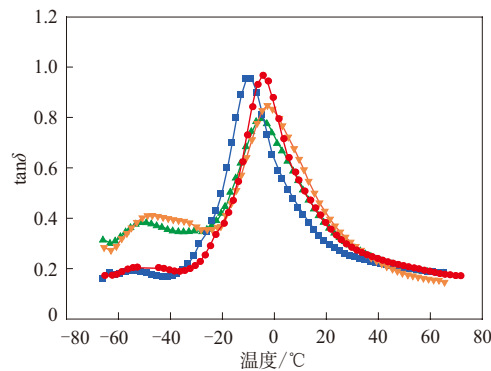
注:同表1。

生交联反应;当765树脂用量较小时,并用胶的交联密度较小,阻尼值主要受CIIR和NBR自身的影响,当765树脂用量较大时,765树脂分子结构中含有碳碳双键和碳氧单键,增大了体系交联网络的致密性,并用胶的交联密度增大,橡胶分子链运动时的摩擦力增大,链段运动受到的缠绕阻力更大,能量衰减速度减缓,阻尼内耗峰下降。当765树脂用量为4份时,并用胶的阻尼温域较宽,此时峰谷处的阻尼值最大,为0.336,且当 $\tan\delta\geq 0.3$ 时,并用胶的阻尼温域为97℃,相比未添加765树脂的并用胶增大了34℃。

2.3 木质纤维素用量

不同木质纤维素用量CIIR/NBR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线和阻尼性能分别如图3和表3所示。配方中CIIR/NBR并用比为30/70,765树脂和石墨烯用量分别为4和1份。

从图3和表3可以看出,随着木质纤维素用量增大,并用胶在低温区的阻尼内耗峰升高,在高温区的阻尼内耗峰呈先升高后下降趋势, T_{g1} 和 T_{g2} 均向高温方向移动。分析认为,木质纤维素与橡胶基体进行交互作用,形成三维网络结构,改变了并



木质纤维素用量/份: ■—5; ●—10; ▲—15; ▼—20。

图3 不同木质纤维素用量CIIR/NBR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表3 不同木质纤维素用量CIIR/NBR并用胶的阻尼性能

项 目	木质纤维素用量/份			
	5	10	15	20
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	-53	-53	-51	-47
$T_m/^{\circ}\text{C}$	-42	-36	-34	-28
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	-10	-4	-4	-2
$\tan\delta_1$	0.193	0.204	0.383	0.411
$\tan\delta_m$	0.169	0.187	0.347	0.355
$\tan\delta_2$	0.955	0.965	0.796	0.848

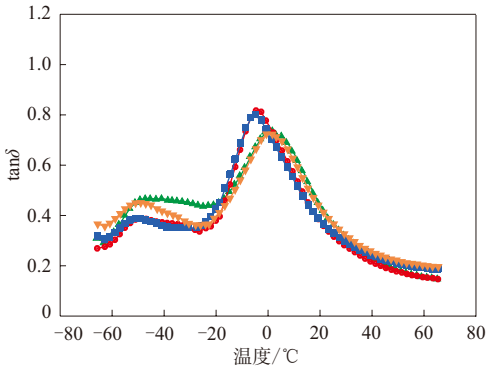
注:同表1。

用胶的阻尼值和玻璃化温度;当木质纤维素用量较小时,由于结构中含有苯环和碳链,木质纤维素与极性较强的NBR相容性较好,增大了其与NBR分子间相互作用力,橡胶大分子链运动时的摩擦力增大,NBR的阻尼值增大,随着木质纤维素用量逐渐增大,木质纤维素结构中含有大量羟基,极易形成氢键,使NBR分子链相互聚集,链段运动变得困难,NBR的阻尼值减小, T_{g2} 升高。当木质纤维素用量为10份时,并用胶的阻尼温域较宽,此时高温区的阻尼值最大,为0.965,且当 $\tan\delta\geq 0.3$ 时,并用胶的阻尼温域为70℃,相比未添加木质纤维素的并用胶增大了7℃。

2.4 石墨烯用量

不同石墨烯用量CIIR/NBR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线和阻尼性能分别如图4和表4所示。配方中CIIR/NBR并用比为30/70,765树脂和木质纤维素用量分别为4和10份。

从图4和表4可以看出,随着石墨烯用量增大,并用胶在低温区的阻尼内耗峰呈升高趋势,在高温区的阻尼内耗峰呈下降趋势, T_{g1} 和 T_{g2} 均有向高温方向移动趋势。分析认为,石墨烯表面存在含



石墨烯用量/份: ■—1; ●—3; ▲—5; ▼—7。

图4 不同石墨烯用量CIIR/NBR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表4 不同石墨烯用量CIIR/NBR并用胶的阻尼性能

项 目	石墨烯用量/份			
	1	3	5	7
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	-51	-49	-47	-48
$T_m/^{\circ}\text{C}$	-34	-26	-25	-26
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	-5	-5	2	0
$\tan\delta_1$	0.383	0.388	0.467	0.451
$\tan\delta_m$	0.347	0.336	0.437	0.362
$\tan\delta_2$	0.796	0.817	0.737	0.724

注:同表1。

氧官能团,当石墨烯用量较小时,石墨烯与橡胶分子链形成氢键,增大了橡胶分子间相互作用力,CIIR和NBR的阻尼值增大;随着石墨烯用量逐渐增大,在较高温度下石墨烯会发生团聚,不能有效改善其与橡胶分子间的相互作用,NBR的阻尼值减小,而在较低温度下石墨烯可以增大橡胶的损耗模量,CIIR的阻尼值增大;由于石墨烯的比表面积较大,增大了其与橡胶基体间的相互摩擦,橡胶分子链段运动变得困难, T_{g1} 和 T_{g2} 升高。当石墨烯用量为5份时,并用胶的阻尼温域较宽,此时低温区的阻尼值最大,为0.467,峰谷处的阻尼值也较大,为0.437,且当 $\tan\delta\geq 0.3$ 时,并用胶的阻尼温域为93 $^{\circ}\text{C}$,相比未添加石墨烯的并用胶增大了30 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结论

(1)与CIIR硫化胶和NBR硫化胶相比,CIIR/

NBR并用胶存在两个阻尼内耗峰, T_{g1} 和 T_{g2} 分别有向低温方向和高温方向移动的趋势;当CIIR/NBR用量比为30/70时,并用胶的阻尼温域较宽,且 $\tan\delta\geq 0.3$ 时的阻尼温域较CIIR硫化胶和NBR硫化胶至少增大11 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2)当765树脂、木质纤维素和石墨烯用量分别为4,10和5份时,硫化胶的阻尼温域较宽,且 $\tan\delta\geq 0.3$ 时的阻尼温域较未添加765树脂、木质纤维素或石墨烯的并用胶分别增大了34,7和30 $^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 郭大通,岳耀,杨守申,等. 石油树脂/氯化丁基橡胶复合材料的性能及其在桥梁支座中的应用[J]. 橡胶工业,2017,64(12):744-748.
- [2] 张凯,岳耀,张宏生,等. 高阻尼橡胶复合材料在桥梁隔震支座中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(4):365-369.
- [3] 张保生,李斌. 填料对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼橡胶性能稳定性的影响[J]. 橡胶科技,2017,15(11):22-25.
- [4] 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.
- [5] 刘琼琼. 阻尼橡胶材料的研究进展[J]. 科技创新与应用,2017(10):43.
- [6] 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.

收稿日期:2018-08-16

Preparation and Properties of CIIR/NBR Damping Material in Wide Temperature Range

ZENG Xiankui, BAO Liping, GAO Yuanhao, FENG Hanlin, JIAO Shuli

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The CIIR/NBR damping material for wide temperature range application was prepared, and the effects of CIIR/NBR blending ratio, the amount of 765 resin, lignocellulose and graphene on the damping properties of the blends were investigated. The results showed that, when the CIIR/NBR blending ratio was 30/70, and the amounts of 765 resin, lignocellulose and graphene were 4, 10 and 5 phr, respectively, the blends had a wide damping temperature range.

Key words: CIIR; NBR; blend; resin; lignocellulose; graphene; damping temperature range

欢迎订阅《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志