

# 溴化丁基橡胶/顺丁橡胶/C<sub>5</sub>树脂复合阻尼材料的性能研究

杨魁, 李东辉, 谭岱云, 伍小平, 张誉严

(云南煤化工应用技术研究院, 云南 昆明 650233)

**摘要:** 采用机械共混法制备溴化丁基橡胶(BIIR)/顺丁橡胶(BR)并用胶, 再将C<sub>5</sub>树脂按不同用量加入并用胶中, 制得BIIR/BR/C<sub>5</sub>树脂复合阻尼材料, 研究C<sub>5</sub>树脂用量对复合阻尼材料性能的影响以及阻尼性能的温度相关性。结果表明, 当C<sub>5</sub>树脂用量为20份时, BIIR/BR/C<sub>5</sub>树脂复合阻尼材料的硫化特性、物理性能、耐老化性能、阻尼性能和耐低温性能较好。

**关键词:** 溴化丁基橡胶; 顺丁橡胶; C<sub>5</sub>树脂; 复合阻尼材料; 物理性能; 阻尼性能; 耐低温性能

**中图分类号:** TQ333.2/.6; TQ330.38<sup>+</sup>7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)02-0109-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0109



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

高分子阻尼材料作为一种新材料, 其利用聚合物的粘弹特性吸收能量, 将机械能或声能吸收后部分转化为热能并耗散掉, 能够有效减小运动振幅<sup>[1]</sup>。目前, 阻尼材料在建筑和桥梁的减震、隔震领域应用日益广泛。

通常用阻尼材料的剪切力-位移曲线(简称滞回曲线)的包络面积表征阻尼材料在力循环往复作用下的阻尼特性, 以体现阻尼材料的变形特征、刚度退化和能量消耗。滞回曲线的包络面积越大, 表示阻尼材料在受力时耗散的能量越多, 阻尼性能越好<sup>[2]</sup>。溴化丁基橡胶(BIIR)由于分子链上的侧甲基基团分布密度较大, 导致分子运动内摩擦力较大, 使其在响应形变时有较大的延迟, 与天然橡胶(NR)相比, BIIR能更好地吸收振动和减震, 其用于隔震支座, 更有利于发挥隔震支座的隔震性能, 而且BIIR分子结构的高饱和性使其耐臭氧老化性能更加优异, 从而能更好满足隔震支座的使用寿命要求(长于60年)<sup>[3]</sup>。顺丁橡胶(BR)具有良好的加工性能、耐低温性能和弹性, 其与BIIR

制成并用胶, 可以互相弥补不足, 并用胶性能更加均衡<sup>[4]</sup>。C<sub>5</sub>石油树脂<sup>[5-6]</sup>是由间戊二烯、异戊二烯等聚合而成的热塑性树脂, 常用作胶粘剂的增粘树脂, 是古马隆树脂、天然松香等传统树脂的替代品<sup>[7]</sup>。C<sub>5</sub>树脂与BIIR/BR并用胶有很好的相容性, 对并用胶的粘性有调节作用, 可提高并用胶的热稳定性<sup>[8]</sup>, 增大并用胶分子结构的内摩擦力, 使阻尼效果更加明显。

本工作采用机械共混法制备BIIR/BR并用胶, 再将C<sub>5</sub>树脂按不同用量加入并用胶中, 制得BIIR/BR/C<sub>5</sub>树脂复合阻尼材料(以下简称阻尼材料), 研究C<sub>5</sub>树脂用量对阻尼材料硫化特性、物理性能和阻尼性能的影响以及阻尼性能的温度相关性。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

BIIR, 牌号2255, 美国埃克森公司产品; BR, 牌号9000, 中国石化北京燕山石化有限公司产品; 炭黑N220, 云南云维飞虎化工有限公司产品; C<sub>5</sub>树脂, 德州普乐化工有限公司产品; 石蜡油, 辛集市浩瑞石化有限公司产品。

### 1.2 配方

基本配方: BIIR 80, BR 20, 炭黑N220

**基金项目:** 云南省科技创新平台建设项目——院所技术开发专项基金资助项目(2016DC020)

**作者简介:** 杨魁(1969—), 男, 云南大理人, 云南煤化工应用技术研究院高级工程师, 硕士, 主要从事减震、隔震工程用橡胶材料及制品的研究工作。

**E-mail:** ykmmj@sina.com

60, C<sub>5</sub>树脂 变量, 石蜡油 10, 不溶性硫黄 2.5, 其他 12.5。

1<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方分别加入0, 10, 20, 30, 40和50份C<sub>5</sub>树脂。

### 1.3 主要设备和仪器

Φ160型开炼机, 江苏无锡双象机械有限公司产品; QLB-400×400型平板硫化机, 青岛盛华隆橡胶机械公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XHS-A型邵氏硬度计, 营口材料试验机有限公司产品; RGM-5A型电子万能试验机, 深圳市瑞格尔仪器有限公司产品; 401A型老化试验箱, 上海市实验仪器厂有限公司产品; UA-2074型耐臭氧试验仪, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; ETM504C型高低温拉力试验机, 深圳万测试验设备有限公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 BIIR/BR并用胶

在开炼机(辊温不高于50℃)上分别将BIIR薄通10次、BR薄通5次, 然后在BIIR包辊的情况下添加BR, 打三角包20次, 并用胶停放24 h。

#### 1.4.2 阻尼材料

在开炼机(辊温60~70℃)上将BIIR/BR并用胶过辊5—6次, 然后包辊, 依次加入C<sub>5</sub>树脂、炭黑等, 混合均匀, 最后加入硫黄, 打15次三角包后出片, 停放24 h。混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为130℃×t<sub>90</sub>。

### 1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 9869—2014测试, 测试温度为130℃; 邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008测试; 拉伸性能按照GB/T 528—2009测试; 粘合性能按照GB/T 7760—2016测试; 耐臭氧性能按照GB 20688.3—2006测试, 测试条件为40℃×96 h, 臭氧质量分数为50×10<sup>-8</sup>, 拉伸20%; 阻尼性能按照GB/T 20688.1—2007测试, 橡胶板为厚度6 mm、边长25 mm的立方体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

C<sub>5</sub>树脂用量对阻尼材料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出: 3<sup>#</sup>配方阻尼材料的 $F_{\max} - F_L$

表1 C<sub>5</sub>树脂用量对阻尼材料硫化特性的影响

项 目	配方编号					
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.52	6.67	7.96	8.40	6.69	7.16
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	13.60	10.90	14.98	14.72	10.76	11.77
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	6.08	4.23	7.02	6.32	4.07	4.61
$t_{10} / \text{min}$	1.48	1.17	3.27	4.03	5.10	3.42
$t_{90} / \text{min}$	18.00	19.43	18.35	23.78	20.37	27.35

最大, 随着C<sub>5</sub>树脂用量的继续增大, 阻尼材料的 $F_{\max} - F_L$ 呈减小趋势; 3<sup>#</sup>配方阻尼材料的 $t_{10}$ 为3.27 min,  $t_{90}$ 为18.35 min, 硫化平坦期较长。分析认为, C<sub>5</sub>树脂除了可增大阻尼材料的内摩擦力外, 还起到软化剂的作用, 当C<sub>5</sub>树脂用量由3<sup>#</sup>配方的20份增大到6<sup>#</sup>配方的50份时, 阻尼材料的 $F_{\max} - F_L$ 由7.02 dN·m减小到4.61 dN·m, 说明橡胶分子受到稀释, 分子链之间的作用力减小, 滑动相对容易, 阻尼材料的交联密度或模量减小。另外, C<sub>5</sub>树脂也包含一些酸性杂环化合物, 过多添加会影响阻尼材料的焦烧时间和硫化速度。

### 2.2 物理性能

不同C<sub>5</sub>树脂用量的阻尼材料的应力-应变曲线如图1所示。

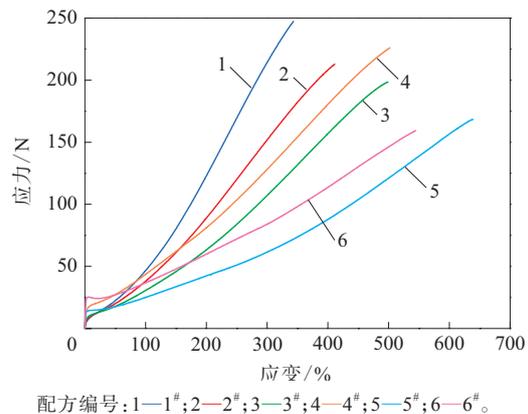


图1 阻尼材料的应力-应变曲线

从图1可以看出, 与未加C<sub>5</sub>树脂的阻尼材料相比, 添加C<sub>5</sub>树脂的阻尼材料的定伸应力和拉伸强度减小, 拉断伸长率增大。这是因为阻尼材料受到C<sub>5</sub>树脂的稀释, 交联密度减小, 橡胶分子链之间的约束力降低, 当受到拉伸作用时, 橡胶分子链容易顺着受力方向排列, 拉断伸长率增大, 但分子链容易断裂, 抗拉强度降低。随着C<sub>5</sub>树脂用量的增大, 阻尼材料的应力-应变曲线斜率呈减小趋势,

表明300%定伸应力呈减小趋势。

C<sub>5</sub>树脂用量对阻尼材料物理性能的影响如表2所示。GB 20688.3—2006要求隔震支座用高阻尼橡胶材料的拉伸强度大于9 MPa,拉断伸长率大于650%。

从表2可以看出,与未加C<sub>5</sub>树脂的BIIR/BR阻尼材料相比,加入50份C<sub>5</sub>树脂的阻尼材料的拉伸

强度下降55%,而拉断伸长率增大119%。但是当C<sub>5</sub>树脂用量达到30份后,阻尼材料的压缩永久变形大于35%。由于隔震支座长期处于受压状态,一般承受12 MPa的设计压应力,如果阻尼材料的压缩永久变形较大,会导致隔震支座的蠕变增大,不符合建筑设计规范要求,因此阻尼材料的压缩永久变形指标应小于30%。

表2 C<sub>5</sub>树脂用量对阻尼材料物理性能的影响

项 目	配方编号					
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	68	58	61	55	49	44
100%定伸应力/MPa	1.82	1.52	1.27	1.69	1.18	1.72
300%定伸应力/MPa	10.35	7.15	4.63	4.89	2.43	3.25
拉伸强度/MPa	17.77	15.45	13.74	10.49	9.56	7.90
拉断伸长率/%	493	602	723	742	925	1 078
拉断永久变形/%	19	21	24	36	62	71
压缩永久变形/%	18.25	23.39	25.25	38.30	49.61	73.17
粘合强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	11.62	13.46	13.65	15.20	15.43	15.53

综上所述,3<sup>#</sup>配方阻尼材料的物理性能较好,适合重点分析研究。从粘合强度的数据可见,阻尼材料的粘合性能比较稳定,可以不作为重点关注的研究指标。

### 2.3 耐老化性能

由于隔震支座要求与建筑物同寿命,需要达到60年的设计使用年限,因此阻尼材料的耐老化性能非常重要。BIIR由于低不饱和的分子特征,使其具有低气体渗透率、耐臭氧、耐候性、热稳定性、减震和高摩擦因数等特点<sup>[6]</sup>,作为阻尼材料的主体材料,具有明显的优势。BIIR配合BR和C<sub>5</sub>树脂,加上配方体系合理,可以制得性能优良的阻尼材料。

采用物理性能较优的3<sup>#</sup>配方阻尼材料进行耐热空气老化试验,经100℃×72 h老化后,阻尼材料的邵尔A型硬度为68度,100%定伸应力为1.48 MPa,300%定伸应力为5.48 MPa,拉伸强度为12.51 MPa,拉断伸长率为697%,拉断永久变形为19%。可以看出,与老化前相比,老化后阻尼材料的硬度、100%和300%定伸应力增大,拉伸强度和拉断伸长率略有减小,表明阻尼材料的性能稳定,耐热老化性能优良。

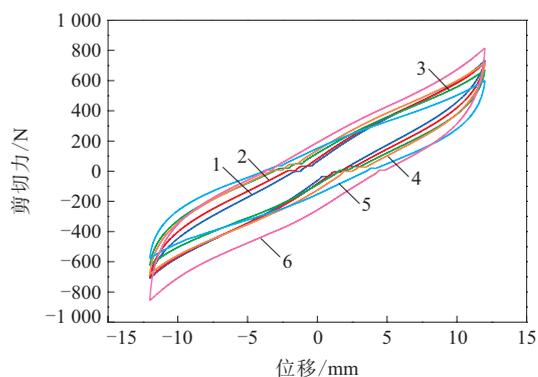
隔震支座作为重要的力学结构件而用于建筑物的基础中,一般设计压应力为12 MPa,如果用

于丙类建筑中,压应力增大到15 MPa。阻尼材料在应力-应变存在的情况下受到臭氧分子的攻击,会出现劣化,性能下降,表面出现不均匀的细小裂纹。在地震力的剪切作用下,隔震支座发生较大的位移形变,很容易沿着裂纹撕开,造成隔震支座早期破坏。因此在阻尼材料的配方设计中应充分考虑物理和化学的共同防护,形成协同效应。

采用3<sup>#</sup>配方阻尼材料进行耐臭氧老化试验,结果显示试样无裂纹,这表明配方设计合理,阻尼材料的耐臭氧老化性能优良。

### 2.4 阻尼性能

图2所示为不同C<sub>5</sub>树脂用量的阻尼材料的滞



注同图1。

图2 阻尼材料的滞回曲线

回曲线,是通过4片剪切型试样的往复作用剪切力-位移曲线所形成的包络面积来表征阻尼材料的耗能特性<sup>[9]</sup>。滞回曲线包络面积越大,阻尼材料在应力作用下消耗的能量越大,阻尼性能越好。

图3所示为NR胶料的滞回曲线(试验配方:NR 100,炭黑N774 30,松焦油 10,不溶性硫黄 1.5,其他 12;硫化条件为130 °C×50 min)。从图3可以看出,NR胶料的滞回曲线包络面积趋于零,其变形属于弹性变形,不耗散能量,NR胶料需要结合铅芯才能用于隔震支座。

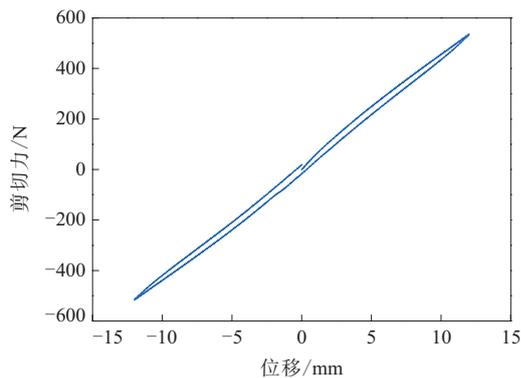


图3 NR胶料的滞回曲线

不同C<sub>5</sub>树脂用量的阻尼材料的滞回曲线包络面积、等效阻尼比和剪切模量如表3所示。

表3 阻尼材料的阻尼性能

项 目	配方编号					
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
滞回曲线包络						
面积/J	3.54	4.33	4.80	5.76	5.94	8.94
剪切模量/MPa	0.38	0.37	0.42	0.46	0.47	0.57
等效阻尼比/%	6.50	8.06	9.82	10.91	13.43	14.21

从表3可以看出,随着C<sub>5</sub>树脂用量的增大,阻尼材料的滞回曲线包络面积、剪切模量和等效阻尼比增大,这是因为C<sub>5</sub>树脂用量增大,阻尼材料分子间的内摩擦力增大,分子链不易移动,阻尼材料受到剪切时的能量消耗增大。

### 2.5 阻尼性能的温度相关性

高分子材料制得的阻尼材料通常对于温度敏感,因此对阻尼材料阻尼性能的温度相关性研究十分重要。

在过去的试验中发现有些材料虽然在常温下能够明显提高阻尼材料的阻尼性能,但在温度

相关性试验中,阻尼材料的剪切模量变化率和等效阻尼比变化率均较大,特别是在-20 °C下的变化率常常超过100%,表明阻尼材料的温度稳定性差。阻尼材料如果在低温下的硬度和剪切模量过度增大,就会使隔震支座在地震来临时刚度增大,位移减小,耗能减震作用降低。由于建筑物采用隔震支座后抗震设防烈度降低1度,因此如果隔震支座材料失效,会给建筑物带来安全隐患。

温度对阻尼材料阻尼性能的影响如表4所示(试验采用3<sup>#</sup>配方)。

表4 温度对阻尼材料阻尼性能的影响

项 目	温度/°C				
	-20	-10	0	23	40
剪切模量/MPa	0.53	0.49	0.47	0.42	0.39
剪切模量变化率/%	26.19	16.67	11.90	0	-7.14
等效阻尼比/%	12.50	12.00	10.52	9.82	9.01
等效阻尼比变化率/%	27.29	22.20	7.13	0	-8.25

注:以23 °C的试验数据作为变化率的基准值。

从表4可以看出,随着温度的降低,阻尼材料的剪切模量和等效阻尼比变化增大,特别是在-20 °C下剪切模量的变化率达到26.19%,等效阻尼比的变化率达到27.29%,均超过了25%,但在阻尼材料阻尼性能的温度相关性试验中仍是较好的结果。这主要是因为低温条件下,阻尼材料中的BIIR分子链由弹性态向玻璃态转变<sup>[10]</sup>,分子链的内摩擦和链段的协同作用增大。但由于BR具有良好的弹性、耐低温和耐屈挠性能,BIIR与BR并用不仅改善了阻尼材料的加工工艺性能,而且还提高了耐低温性能。

降低阻尼材料的温度敏感性,特别是在低温区域的温度敏感性依然是一个重要的研究领域,今后还需要继续探讨。

### 3 结论

(1)当C<sub>5</sub>树脂用量为20份时,阻尼材料的硫化特性、物理性能、耐老化性能和阻尼性能均较好,其中拉伸强度为13.74 MPa,拉断伸长率为723%,压缩永久变形为25.25%,该阻尼材料适合用于隔震支座。

(2)本研究阻尼材料在温度的相关性试验中随着温度的降低,虽然剪切模量和等效阻尼比的变化率相比其他一些材料小,但在极低的温

度区域仍表现出较高的温度敏感性,还需要继续探讨。

#### 参考文献:

- [1] 陈兵勇. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(11): 33-39.
- [2] 孙冬冬, 李吉刚, 李静, 等. 高阻尼橡胶支座阻尼特性研究[J]. 特种橡胶制品, 2013, 34(6): 57-59.
- [3] 纪玲慧, 李京超, 金振涣, 等. 溴化丁基橡胶/丁腈橡胶并用胶微观结构和性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 971-978.
- [4] 林广义, 孔令伟, 井源, 等. 碳纤维/石墨烯协同改性天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 860-865.
- [5] 姜兴盛, 邸明伟, 王勃, 等. 石油树脂及其在热熔胶中的应用[J]. 中国胶粘剂, 1996, 6(4): 34-37.
- [6] 王军. 石油树脂的生产及应用进展[J]. 化学与粘合, 2003, 5(3): 253-256.
- [7] 约翰S迪克. 橡胶技术配合与性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 林洁, 蒋山, 贺民, 等. C<sub>5</sub>石油树脂的研究及应用[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(2): 81-84.
- [9] 郭大通. 高阻尼支座用橡胶材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [10] 杨魁, 谭岱云, 李东辉, 等.  $\phi 400$  mm规格BIIR隔震支座的研制[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(4): 39-43.

收稿日期: 2019-08-16

## Properties of BIIR/BR/C<sub>5</sub> Resin Composite Damping Materials

YANG Kui, LI Donghui, TAN Daiyun, WU Xiaoping, ZHANG Yuyan

(Applied Technology Research Institute of Yunnan Coal Chemical Industry, Kunming 650233, China)

**Abstract:** The brominated butyl rubber (BIIR) /butadiene rubber (BR) /C<sub>5</sub> resin composite damping material was prepared by mechanical blending of BIIR and BR in the first stage mixing, and then adding different amounts of C<sub>5</sub> resin into the blend. The influence of the amount of C<sub>5</sub> resin on the properties of composite damping materials and the temperature dependence of damping properties were studied. The results showed that, when the amount of C<sub>5</sub> resin was 20 phr, the vulcanization characteristics, physical properties, aging resistance, damping property and low temperature resistance of the BIIR/BR/C<sub>5</sub> resin composite damping material were better.

**Key words:** BIIR; BR; C<sub>5</sub> resin; composite damping material; physical property; damping property; low temperature resistance

湖北玲珑载重轮胎项目投产 2019年12月11日,湖北玲珑轮胎有限公司(以下简称湖北玲珑)载重轮胎投产活动暨全球合作伙伴会议在湖北省荆门市举办,来自业内及山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)全球合作伙伴600多人出席了活动。

湖北玲珑是玲珑轮胎在国内的第4家工厂。该项目占地近14 hm<sup>2</sup>,总投资54亿元,全部建成后可实现年产1 200万套半钢子午线轮胎、240万套全钢子午线轮胎和6万套工程机械子午线轮胎规模,年销售收入近50亿元。项目自2018年7月6日启动至载重轮胎投产历时仅一年半。

湖北省各大汽车厂商云集,湖北玲珑项目建成后,对荆门国家高新区打造新能源汽车全产业链、加快中部新能源汽车基地建设具有重要意义。同时,玲珑轮胎也将借此拓展市场空间,更好

地服务湖北及周边各大主机厂和零售客户。这一以高标准建设的绿色化智能工厂,将推动玲珑轮胎向生产智能化、产品高端化转型升级。

湖北工厂的投产,也意味着玲珑轮胎“5+3”战略向前迈进了一大步。国内方面,在拥有招远、德州、柳州、荆门4个生产基地的基础上,玲珑轮胎后期还将根据市场情况择机再建国内生产基地;海外方面,泰国生产基地已成为公司全球产业布局的重要战略支点,塞尔维亚工厂也于2019年3月举行奠基仪式,公司计划未来继续建设第3个海外生产基地。

玲珑轮胎董事长兼总裁王锋表示,公司将加快其他项目的建设速度,争取早日实现湖北玲珑项目的全面建成。随着玲珑轮胎全球化产业布局的推进,公司将与合作伙伴在技术研发、全球供应链、市场资源共享等方面寻求更深远、更务实的合作。

(摘自《中国化工报》,2019-12-13)