

原材料·配方

环氧化天然橡胶在阻尼材料中的应用研究

唐军辉,张保生,王雪飞,李斌,罗鉴泉,杨军
(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:研究环氧化天然橡胶(ENR)用量对天然橡胶(NR)/ENR复合材料性能的影响。结果表明:ENR与NR并用后,NR/ENR复合材料的阻尼因子($\tan\delta$)最大值和阻尼温域($\tan\delta>0.3$)增大, $\tan\delta$ 最大值对应温度向低温方向移动;随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率呈减小趋势,100%定伸应力呈增大趋势;当ENR用量为10份时,NR/ENR复合材料的 $\tan\delta$ 最大值对应温度在25℃附近,其综合性能最佳。

关键词:环氧化天然橡胶;阻尼材料;复合材料;阻尼因子;物理性能

中图分类号:TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)10-0745-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0745



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

高阻尼橡胶材料一般是在天然橡胶(NR)或合成橡胶等高聚合物中添加一种或多种阻尼助剂来提升阻尼性能的材料^[1-2]。环氧化天然橡胶(ENR)是异戊二烯和环氧异戊二烯的无规共聚物^[3-4],其分子结构具有较大的极性环氧基团,能提高其与极性填料的相互作用,且其与受阻酚/受阻胺等形成可逆氢键,可提高NR复合材料的阻尼性能^[5]。

本工作主要研究ENR用量对NR/ENR复合材料阻尼性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR,环氧化率为25%,中国热带农业科学院产品;NR,牌号CV60,马来西亚产品。

1.2 基本配方

基本配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L啮合转子密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;63 t平板硫化机,浙江湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;DMTA-IV型动态热

表1 基本配方

Tab. 1 Basic formulas

份

phr

组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NR	100	95	90	80	70	0
ENR	0	5	10	20	30	100

注:配方其余组分及用量为炭黑 50,陶土 20,酚类阻尼剂 20,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂RD 1,防老剂4010 2.5,硫黄 1.5,促进剂CBS 2。

力学分析(DMA)仪,美国Rheometric Scientific公司产品;DIGI test II型数显硬度测试仪,德国BAREISS公司产品;CMT2103型微机控制电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在密炼机中分2段混炼,一段混炼加入生胶、氧化锌、硬脂酸、防老剂、炭黑+陶土+酚类阻尼剂;二段混炼加入促进剂和硫黄。混炼胶停放16 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150℃×15 min。

1.5 性能测试

按照HB 7655—1999测试阻尼因子($\tan\delta$)和损耗模量(E''),按照GB/T 531.1—2008测试邵尔

作者简介:唐军辉(1986—),男,湖南永州人,株洲时代新材料科技股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事工程橡胶制品材料配方、工艺设计及其工程化应用研究。

E-mail: tangjunhui005@163.com

引用本文: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.

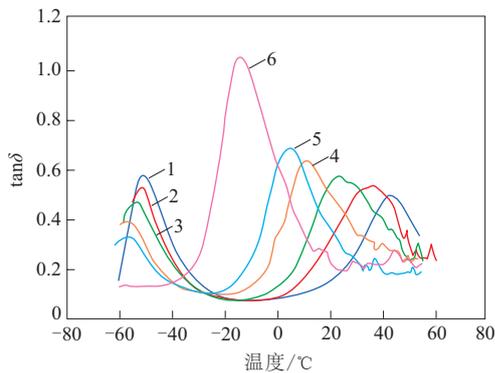
Citation: TANG Junhui, ZHANG Baosheng, WANG Xuefei, et al. Application of ENR in damping materials[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 745-748.

A型硬度,按照GB/T 528—2009测试拉伸性能,按照GB/T 1682—2014测试脆性温度。

2 结果与讨论

2.1 阻尼性能

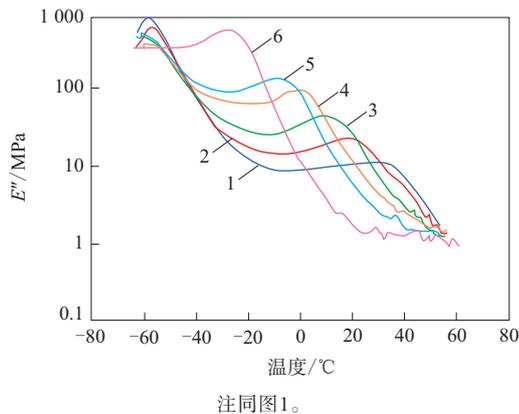
ENR用量对NR/ENR复合材料 $\tan\delta$ 和 E'' 的影响分别如图1和2所示。



配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]; 6—6[#]。

图1 ENR用量对NR/ENR复合材料 $\tan\delta$ 的影响

Fig.1 Effect of ENR dosages on $\tan\delta$ of NR/ENR composites



注同图1。

图2 ENR用量对NR/ENR复合材料 E'' 的影响

Fig.2 Effect of ENR dosages on E'' of NR/ENR composites

从图1可以看出,ENR与NR并用后,NR/ENR复合材料的 $\tan\delta$ 曲线出现双峰,随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的 $\tan\delta$ 曲线峰值对应温度向低温方向移动和第2个阻尼峰值增大,同时 $\tan\delta > 0.3$ 的阻尼温域范围增大。NR/ENR复合材料在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现第1个阻尼峰,且阻尼峰对应温度受ENR用量的影响较小,该温度在NR玻璃化温度附近,此时NR分子链段运动位阻较大。ENR胶料仅有单一阻尼峰,阻尼峰对应的温度为 $-18\text{ }^\circ\text{C}$,

$\tan\delta$ 最大值达到1.05,ENR与阻尼助剂具有良好的相容性,因此随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的阻尼峰对应温度向低温方向移动^[6]。

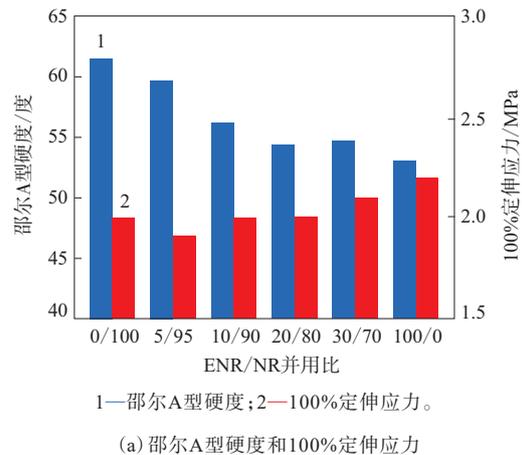
从图2可以看出,NR/ENR复合材料的 E'' 突降温度随着ENR用量的增大而向低温方向移动,与 $\tan\delta$ 曲线呈现类似规律。

因此,ENR的加入有利于增大橡胶与阻尼助剂的相互作用,增大橡胶分子链运动位阻,提升复合材料的阻尼性能。当ENR用量为10份时,NR/ENR复合材料的 $\tan\delta$ 最大值位于室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 附近。

2.2 物理性能

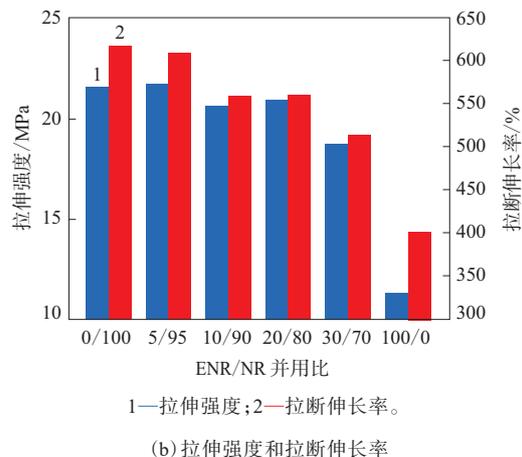
ENR用量对NR/ENR复合材料物理性能的影响如图3所示。

从图3(a)可以看出,随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的硬度呈下降趋势,而100%定



1—邵尔A型硬度; 2—100%定伸应力。

(a) 邵尔A型硬度和100%定伸应力



1—拉伸强度; 2—拉伸伸长率。

(b) 拉伸强度和拉伸伸长率

图3 ENR用量对NR/ENR复合材料物理性能的影响

Fig.3 Effect of ENR dosages on physical properties of NR/ENR composites

伸应力呈增大趋势,即ENR的加入可提升复合材料的拉伸模量。这是因为ENR是由NR中部分双键环化而来,双键的减少会降低复合材料的交联密度,使得复合材料的硬度下降,同时环氧基团会增大橡胶分子间的作用力,有利于提升橡胶材料的模量。

从图3(b)可以看出,加入ENR后,NR/ENR复合材料的拉伸性能下降,当ENR用量超过20份时,NR/ENR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率下降幅度较大,这是因为ENR中部分二烯烃环化,影响橡胶的柔顺性,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率低于NR胶料。

2.3 耐老化性能

ENR用量对NR/ENR复合材料耐老化性能的影响如图4所示。

从图4可以看出:热空气老化后NR/ENR复合

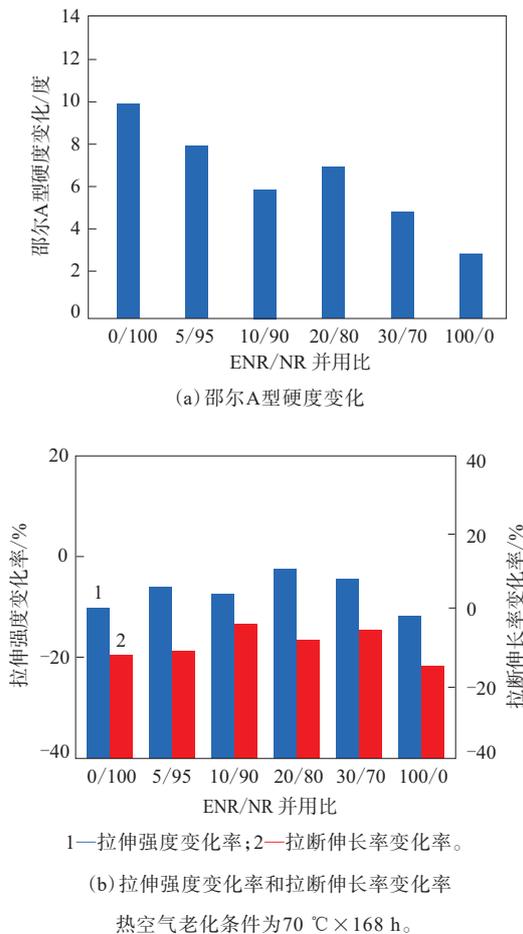
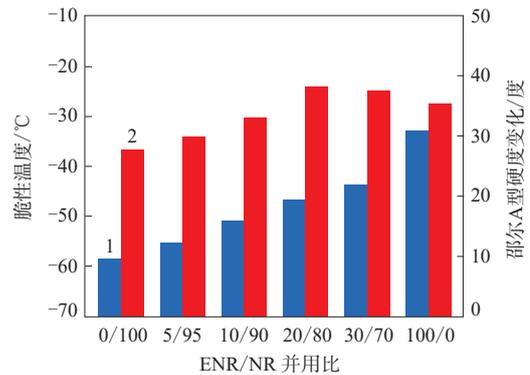


图4 ENR用量对NR/ENR复合材料耐老化性能的影响
Fig. 4 Effect of ENR dosages on aging resistances of NR/ENR composites

材料的硬度变化随ENR用量的增大而呈减小趋势;拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率呈先减小后增大趋势,当ENR用量为10份时,NR/ENR复合材料的拉断伸长率下降率最小,说明ENR的加入提高了阻尼助剂与橡胶间的相互作用,减少了热空气老化过程中阻尼助剂的迁移;同时,ENR的环氧基团在热空气老化过程中可能出现开环反应,用量较大时会影响ENR/NR复合材料的耐老化性能,因此并用少量的ENR对复合材料的耐老化性能有利,这有助于提升阻尼减震制品的刚度稳定性^[7-10]。

2.4 低温性能

ENR用量对NR/ENR复合材料低温性能的影响如图5所示。



1—脆性温度;2—邵尔A型硬度变化(测试条件为-25 °C × 24 h)。

图5 ENR用量对NR/ENR复合材料低温性能的影响
Fig. 5 Effect of ENR dosages on low temperature properties of NR/ENR composites

从图5可以看出:随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的脆性温度急剧上升,当ENR用量为30份时,复合材料的脆性温度上升12 °C以上;NR/ENR复合材料的低温硬度变化增大。分析认为:一方面是因为ENR分子主链上含有环氧基团,降低了分子链的柔顺性;另一方面,环氧基团可与酚类阻尼助剂形成较强氢键作用,这就增大了酚类阻尼助剂与橡胶分子链间的相互作用,因此对复合材料的低温性能产生不利影响^[11]。

3 结论

(1) ENR与NR并用后,NR/ENR复合材料的tanδ最大值增大,tanδ最大值对应温度向低温方向

移动,阻尼温域($\tan\delta > 0.3$)增大;当ENR用量为10份时,复合材料的 $\tan\delta$ 最大值在25℃附近。

(2)随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的硬度呈减小趋势,100%定伸应力增大;当ENR用量超过20份时,复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率明显减小。

(3)随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料热空气老化后的硬度变化减小,当ENR用量为10份时,复合材料的耐老化性能最佳。

(4)ENR与NR并用对ENR复合材料的低温性能产生不利影响,随着ENR用量的增大,NR/ENR复合材料的低温性能急剧恶化。

参考文献:

- [1] 田敏. 共混型宽温域高阻尼橡胶材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [2] 何灿忠, 彭政, 钟杰平, 等. 环氧化天然橡胶的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(2): 84-93.
HE C Z, PENG Z, ZHONG J P, et al. Research progress on epoxidized natural rubber[J]. Polymer Bulletin, 2012(2): 84-93.
- [3] 周庆功, 潘三坤. 环氧化天然橡胶/三元乙丙橡胶混合交联网络并用胶的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(4): 263-266.
ZHOU Q G, PAN S K. Preparation and properties of ENR/EPDM blend with hybrid cross-linking network[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(4): 263-266.
- [4] 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.
- [5] 张志, 许勇, 岳耀, 等. 受阻酚AO-60/丁腈橡胶-环氧化天然橡胶-天然橡胶复合材料的制备及其阻尼性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1796-1803.
ZHANG Z, XU Y, YUE Y, et al. Preparation and damping properties of hindered phenol AO-60/nitrile butadiene rubber-epoxidized natural rubber-natural rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(8): 1796-1803.
- [6] 时姣, 王克俭, 刘杰, 等. 天然橡胶与其环氧化物并用胶基复合材料的黏弹阻尼性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 537-544.
SHI J, WANG K J, LIU J, et al. Viscoelastic damping properties of natural rubber-epoxidized natural rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 537-544.
- [7] 张凯, 岳耀, 张宏生. 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.
ZHANG K, YUE Y, ZHANG H S. Application of high damping rubber composites in bridge seismic isolation bearing[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(4): 365-369.
- [8] 沈朝勇, 黄襄云, 陈洋洋, 等. 超高阻尼隔震橡胶支座力学性能温度相关性影响因素分析[J]. 地震研究, 2020, 43(3): 471-477.
SHEN C Y, HUANG X Y, CHEN Y Y, et al. Analysis of the factors on temperature dependence of behavior of SHDRJ[J]. Journal of Seismological Research, 2020, 43(3): 471-477.
- [9] 刘文光. 橡胶隔震支座力学性能及隔震结构地震反应分析研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.
- [10] 陈兵勇, 马国富, 阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(11): 33-37, 48.
CHEN B Y, MA G F, RUAN J S. Research progress of high-damping rubber suitable for a wide temperature range[J]. World Rubber Industry, 2004, 31(11): 33-37, 48.
- [11] 杨静娜. 天然橡胶/受阻酚-丁腈橡胶杂化复合材料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.

收稿日期: 2022-05-18

Application of ENR in Damping Materials

TANG Junhui, ZHANG Baosheng, WANG Xuefei, LI Bin, LUO Jianquan, YANG Jun

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effect of epoxidized natural rubber (ENR) dosage on the properties of natural rubber (NR)/ENR composites was studied. The results showed that after ENR and NR were blended, the maximum damping factor ($\tan\delta$) and damping temperature range ($\tan\delta > 0.3$) of the NR/ENR composites increased, and the temperature corresponding to the maximum $\tan\delta$ moved to a lower temperature. As the dosage of ENR increased, the shore A hardness, tensile strength and elongation at break of the NR/ENR composites tended to decrease, and the modulus at 100% elongation showed an increasing trend. When the ENR dosage was 10 phr, the temperature corresponding to the maximum $\tan\delta$ of the NR/ENR composites was around 25℃, and its comprehensive properties were the best.

Key words: ENR; damping material; composite; damping factor; physical property