

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170523.001

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

时姣¹, 王克俭^{*1}, 刘杰³, 余洋洋¹, 刘顺城¹, 王鹏², 苏正涛²

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京航空材料研究院 减振降噪材料及应用技术航空科技重点实验室, 北京 100095; 3. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 为改善天然橡胶(NR)的阻尼性能, 在密炼机中以质量比 20 : 80 混合不同环氧度环氧化天然橡胶(ENR)与天然橡胶制备 ENR-NR 并用橡胶基体。在橡胶基体的混炼与开炼过程加入其他填充组分(硫磺、促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)、促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、ZnO、硬脂酸、炭黑)得到了宽温域阻尼 ENR-NR 基复合材料。采用橡胶加工分析仪和动态力学热分析仪, 研究了 ENR-NR 混炼胶和硫化胶的动态力学和阻尼性能。结果表明: NR 环氧化增强了分子链局部刚性, 改善了胶体与填料的黏结性, 但 ENR 吸附较多炭黑后不易均匀分散于连续相 NR 中。因此, ENR-NR 并用混炼胶的黏度和储能模量随 ENR 环氧度增大而增加; 在 NR 中加入 ENR 可改善硫化胶的弹性和阻尼性能。ENR-NR 并用胶的有效阻尼温度范围拓宽到较高温度, 环氧度为 25 的 ENR 与 NR 并用后, 有效阻尼温度范围为-57~1℃, 明显宽于 NR 的-57~-20℃, 但高环氧度并用胶则出现阻尼失效区。加入少量 ENR 对 NR 的硬度、模量和断裂伸长率影响不大。

关键词: 天然橡胶; 环氧化天然橡胶; 阻尼; 橡胶加工分析仪; 动态力学热分析仪

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)03-0537-08

Viscoelastic damping properties of natural rubber-epoxidized natural rubber composites

SHI Jiao¹, WANG Kejian^{*}, LIU Jie³, YU Yangyang¹, LIU Shuncheng¹,
WANG Peng², SU Zhengtao²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China; 2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Materials and Application Research for Vibration and Noise Reduction, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to improve the damping performance of natural rubber (NR), it was blended in mass ratio of 20 : 80 with epoxidized natural rubber (ENR) of different epoxidation degrees in a mixer to obtain blend rubber matrix of ENR-NR. The ENR-NR matrix was further filled in mixing and smelting process with other components (sulfur, accelerator 2,2'-dibenzothiazole disulfide(DM), promoter N-cyclohexylbenzothiazide-2-sulphenamide(CZ), ZnO, stearic acid, carbon black) to prepare a wide temperature-range damping ENR-NR matrix composites. The dynamic mechanical properties and the damping characteristics of the plasticized ENR-NR mixtures and their vulcanized rubbers were tested by rubber processing analyzer (RPA) and DMA. The results show that epoxidation of NR enhances the rigidity local molecular chain and improves the adhesion between the matrix and the fillers while ENR adsorbing more carbon black is inhomogeneously dispersed in the continuous phase NR. ENR and its blend rubber with NR exhibit higher viscosity and storage modulus for ENR with higher epoxied degree. The combination of ENR

收稿日期: 2017-03-07; 录用日期: 2017-05-09; 网络出版时间: 2017-05-23 12:15
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170523.1215.002.html>
基金项目: 航空科学基金(201535S9001); 中央高校基本科研业务费(JD1509)
通讯作者: 王克俭, 博士生导师, 研究方向为材料加工及机械 E-mail: wangkj@mail.buct.edu.cn
引用格式: 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 Jiao, WANG Kejian, LIU Jie, et al. Viscoelastic damping properties of natural rubber-epoxidized natural rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 537-544 (in Chinese).

into NR can obtain materials with better elastic and damping performances for vulcanizates when damping range is widened to higher temperature for ENR-NR compound rubber. The effective range is $-57-1^{\circ}\text{C}$ for ENR-NR with epoxidation degree 25 in comparison with $-57-20^{\circ}\text{C}$ for NR although there is ineffective damping zone for composite rubber when natural rubber being epoxidized to higher degree. However, the addition of a small amount of ENR has little effect on the hardness, modulus and elongation at break of NR matrix composite.

Keywords: natural rubber; epoxidized natural rubber; damping; rubber processing analyzer; dynamic mechanical thermal analyzer

振动和噪声对生产和生活造成严重危害,为此人们研发了诸多阻尼材料^[1-2]。天然橡胶由于弹性好、耐疲劳、生热低等优点被广泛应用于黏弹性阻尼减震材料^[3],但其玻璃化转变温度低,阻尼温度范围窄,进行改性非常必要。加入较高玻璃化转变温度的橡胶进行共混可以拓宽阻尼温域^[4]。天然橡胶进行环氧化后,部分碳碳双键变为环氧双键,分子其他部分相同,形成的环氧化天然橡胶(ENR)和天然橡胶(NR)的相容性好^[5],可用硫磺共硫化^[6];刚性环氧基团的引入明显提高了其玻璃化转变温度^[7-8],同时增大橡胶变形时分子链间黏滞损耗阻尼^[9-11];而且引入流态 ENR,减少炭黑、白炭黑等填料在橡胶中的自聚,使其均匀分散^[12-13]。因此 ENR 与 NR 并用可制备高阻尼材料。

ENR-NR 并用胶在 0°C 温度下损耗较大^[14],可改善 NR 抗湿滑性能。汪月琼等^[17]采用白炭黑为增强体,制备的较高含量 ENR 的 ENR-NR 并用胶的阻尼性能良好。为了更全面理解环氧、应变、频率及温度对并用胶阻尼性能的影响,本研究拟用机械共混法制备炭黑增强的不同环氧 ENR-NR 并用胶,系统分析混炼胶的动态流变性能、力学热性能和阻尼性能,为配方设计和应用工况选择提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

天然橡胶(NR,海南金石橡胶有限公司)、环氧化天然橡胶(中国热带农业科学院农产品加工研究所产品;ENR25、ENR40、ENR50)、ZnO、硬脂酸(SA)、促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)、促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、硫磺(S)、炭黑(N550)等橡胶常用配合剂均为市售。

1.2 实验过程

并用胶 ENR:NR=20:80(质量比)。按以下质量比添加助剂,S:DM:CZ:ZnO:SA:N550:ENR-NR(或 NR)质量比为 1.5:0.5:1.5:4:2:20:100。ENR25、ENR40 和 ENR50 是环氧

度分别为 25、40 和 50 的三种 ENR,它们与 NR 并用分别表达为 ENR25-NR、ENR40-NR 和 ENR50-NR。

在密炼机(上海科创橡塑机械设备有限公司,XSM-500)中投入计量的 NR 及 ENR 生胶,在 60°C 塑炼 1 min。接着依次添加计量的 SA 和 ZnO 混炼 1.5 min,再添加计量的 N550 混炼均匀。排胶在开炼机(广东省湛江机械厂,XK-160)上将胶料包辊,添加促进剂 DM、CZ、S,打三角包,薄通,下片。

用硫化仪测试上述混炼胶在 150°C 下正硫化时间(t_{90}),再在平板硫化机(华城液压机电有限公司,YJ-450)上硫化 $150^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 后,室温放置 24 h,进行测试。

1.3 测试与表征

在毛细管流变仪(长春智能仪器设备有限公司,MLW-40)上测试混炼胶的黏度,温度为 60°C ,口模直径为 1.5 mm,长径比为 10:1。

硫化曲线测试:混炼胶在橡胶加工分析仪(美国 ALPHA 公司,RPA2000)上测试 40 min,温度为 150°C 。

拉伸性能测试按 GB/T 528—2009^[18](I 型试样),撕裂性能按 GB/T 529—2008^[19](直角试样)在电子式拉力机(北京市友深电子仪器厂,T2000E)上测试,拉伸速率为 $(500 \pm 50)\text{mm/min}$,厚度为 2 mm。硬度按照 GB/T 531.1—2008^[20]在橡胶硬度计(上海市轻工业局标准计量管理所实验工厂,LX-A)上测试。

动态流变测试:RPA2000 上进行,应变扫描:温度为 60°C ,频率为 1 Hz,应变为 0.28%~100%;频率扫描:温度为 60°C ,应变为 7%,频率为 1~31 Hz。动态力学热分析仪(法国 Metravib 公司,DMA+450)上测试:拉伸模式,测试频率为 10 Hz,升温速率为 3°C/min ,温度范围 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ENR-NR 并用胶的力学性能

ENR 与 NR 可用硫磺共硫化。但 ENR 中环氧

基团使其硫化更快^[21], NR 及 ENR-NR 硫化胶的力学性能有一定的差异^[22], 如表 1 所示。与 NR 相比, ENR-NR 并用胶的硬度增大, 100%定伸模量及扯断永久变形增大, 拉伸强度略微降低, 但变化

幅度不大。其他性能随 ENR 环氧度有浮动, 变化幅度较小。可见, 加入 ENR 对 NR 的综合力学性能影响较小, 可保证橡胶制件安全、稳定地工作^[23-24]。

表 1 NR 及 ENR-NR 硫化后的力学性能

Table 1 Mechanical properties for the vulcanized rubbers of NR and ENR-NR

	Epoxidation degree	Shore A hardness(HA)	Modulus at 100%/MPa	Modulus at 300%/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tension set/%
NR	—	50	1.34	6.06	32.22	667.4	25.84
ENR25-NR	25	51	1.47	5.93	30.98	680.0	23.2
ENR40-NR	40	51	1.39	5.68	31.38	692.7	26
ENR50-NR	50	53	1.54	6.54	30.48	646.9	27

2.2 ENR-NR 混炼胶的流变性能

NR 和 ENR-NR 混炼胶的黏度随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 变化如图 1 所示。ENR-NR 混炼胶黏度随剪切速率增大而减小, 即剪切变稀; 相同剪切速率下, 加入 ENR 后形成的 ENR-NR 混合胶黏度 η 比 NR 的大, ENR-NR 质量比一定(20:80)时, ENR-NR 混合胶的黏度随 ENR 环氧度增大而增加。这种变化是有效改性的表现, NR 分子链上部分碳碳双键被环氧化后, 增加了其分子刚性; 环氧基团增强高分子与炭黑的黏结性, ENR 环氧度越大该效果越显著。

橡胶是典型多组分粒子填充复合材料, 其动态模量随应变增加而急剧下降的现象称为 Payne 效应。图 2 为 NR 和不同环氧度 ENR 及其 ENR-NR 并用混炼胶的动态储能模量 G' 随动态应变幅值变化。由图 2(a)可以看出, ENR25 的 G' 曲线非常接近 NR, 在中等应变下略高, 之后, ENR40 和 ENR50 的储能模量随环氧度增大而显著提高, 即 Payne 效应越明显。由于环氧度大的 ENR 比 NR

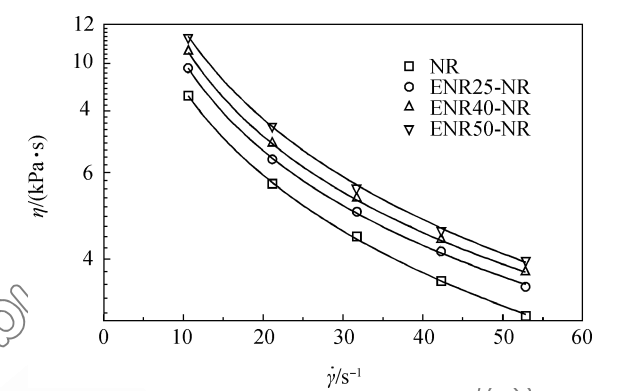


图 1 NR 和 ENR-NR 混炼胶的黏度 η 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 变化
Fig. 1 Variation of viscosity η with strain rate $\dot{\gamma}$ at 60°C for NR and ENR-NR

极性和黏度更大, 因此炭黑粒子在其中分散的更小, 但不容易均匀分散, 小应变下储能模量大, 而在大应变下填料网络容易破坏导致模量下降更显著。实际上, ENR-NR 复合材料中橡胶基体含量一定时, 减小 ENR 含量, 如与 NR 并用, 则减弱了这种效果。这样, 正如图 2(b)所示, ENR-NR 并用混

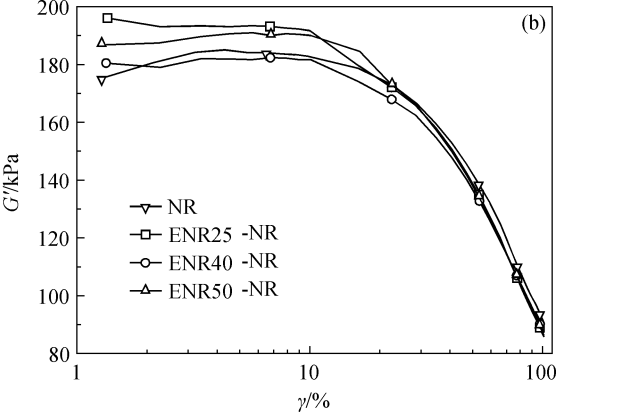
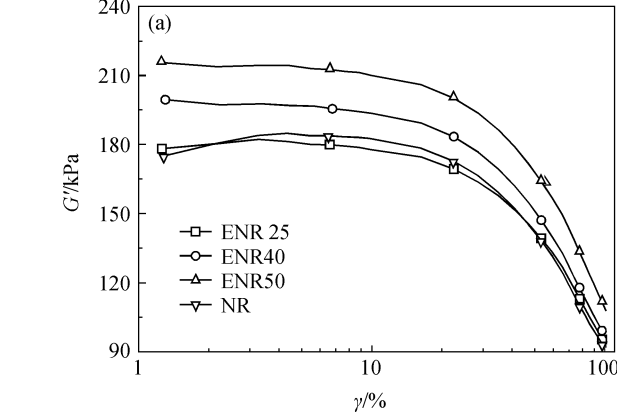


图 2 NR 和 ENR (a) 及 ENR-NR (b) 混炼胶在 60°C 和 1 Hz 下的储能模量 G' 随动态应变幅值 γ 的变化

Fig. 2 Storage modulus G' versus strain amplitude γ at 60°C and 1 Hz for compound rubbers of NR and ENR (a) as well as ENR-NR (b)

炼胶的 G' 接近 NR 的。注意到 ENR40-NR 接近于 NR, ENR25 和 ENR50 的小应变 G' 较大而在大应变下几乎一样。ENR 和 NR 是宏观均匀分散的, 但微观上是相分离的^[17]; ENR25 环氧度小, 对炭黑-胶体界面作用不强, ENR50 的环氧度过大则使 ENR50-NR 并用混炼胶中较多炭黑粒子更易分散在 ENR 表面, 进而分布于高含量连续相 NR 中, 而 ENR40 在两方面则较平衡, 使炭黑分布粒子较小且较均匀。这些可以从图 3 的脆断面电镜图像看出。

图 4 为 60℃ 和 7% 小应变振幅下 ENR-NR 混炼胶储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)随频率的变化曲线。在 1~30 Hz 范围内, NR、ENR 及 ENR-NR 并用胶的 G' 随频率增大而逐渐增大。相同频率下, NR 储能模量最低而 ENR 较高, ENR-NR 并用胶介于二者之间; 随着环氧度的增大, ENR 和对应 ENR-NR 的 G' 增大。这反映了在 ENR 环氧官能团作用下, 链间相互作用较强, “刚性”形变表现出较高弹性模量; ENR 改善了 NR 与炭黑的界面

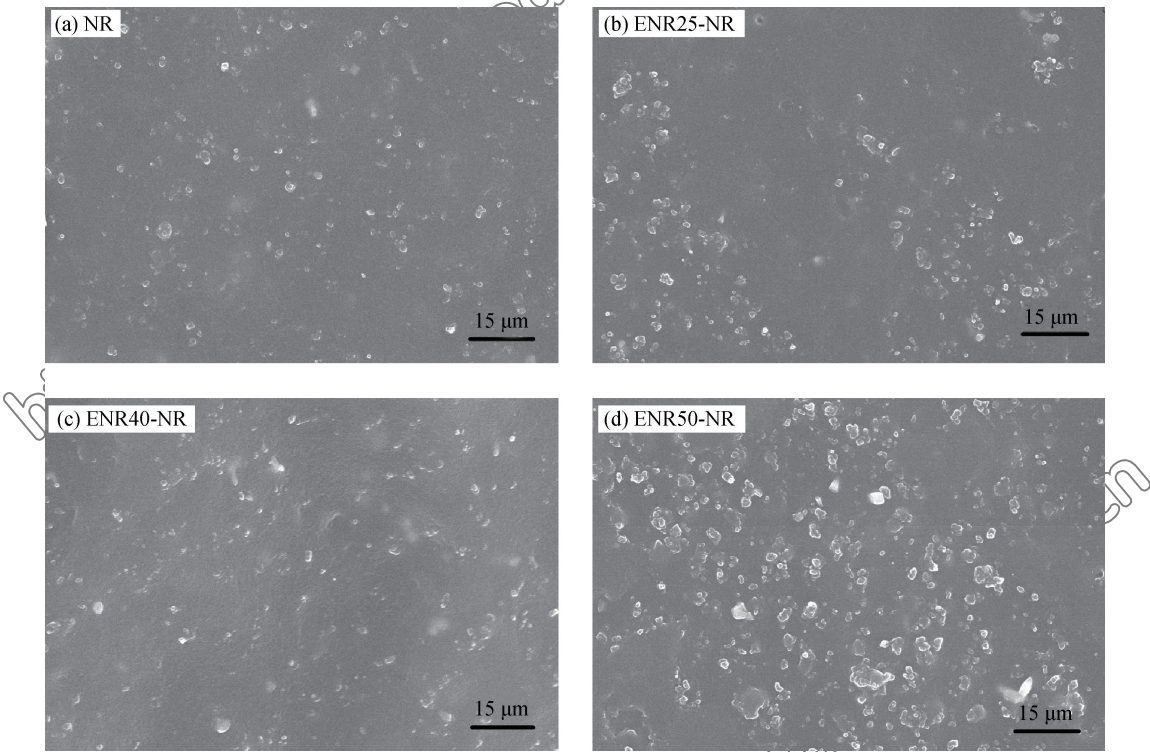


图 3 NR 和 ENR-NR 混炼胶的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of NR and ENR-NR rubbers

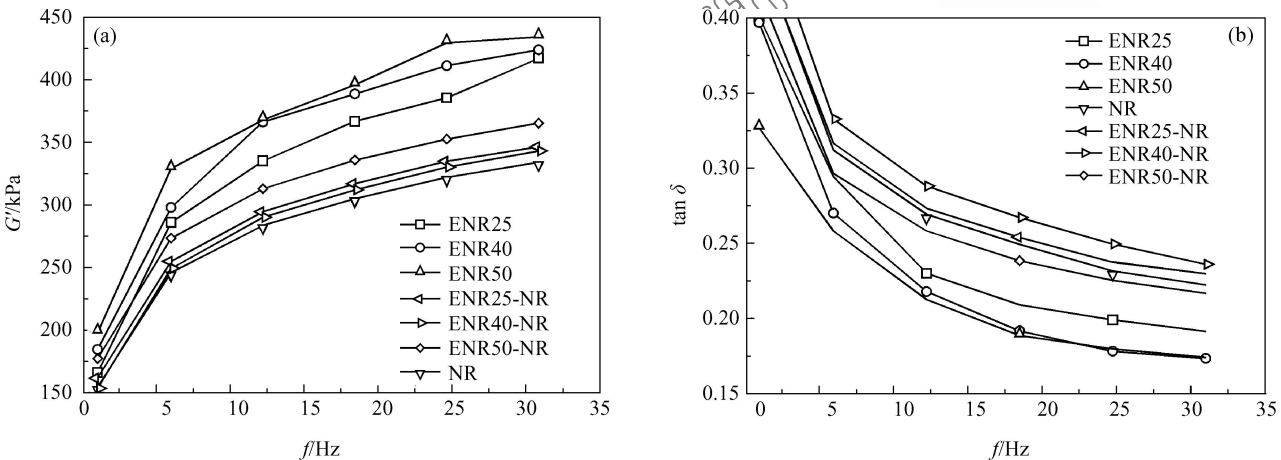


图 4 ENR 和 NR 及 ENR-NR 混炼胶在 60℃ 和应变幅值 7% 下储能模量 G' (a) 和损耗因子 $\tan\delta$ (b) 对频率 f 的曲线
Fig. 4 Curves of storage modulus G' (a) and loss factor $\tan\delta$ (b) versus frequency f for compound rubbers of ENR and NR as well as ENR-NR at 60℃ and strain amplitude 7%

相容性, 提高了混炼胶的弹性响应能力。

由图 4(b)可知, NR、ENR 及 ENR-NR 并用胶的损耗因子 $\tan\delta$ 随着频率的增加而逐渐减小。ENR 的 $\tan\delta$ 小于 NR; ENR 的 $\tan\delta$ 随环氧度增大而降低。ENR5-NR 和 ENR40-NR 并用胶的 $\tan\delta$ 大于 NR, ENR40-NR 并用胶的 $\tan\delta$ 最大, 但 ENR50-NR 反而比 NR 小。这也是环氧化对 ENR 基体黏性、炭黑粒子分散和基体-填料作用三方面相互平衡的结果。

2.3 ENR-NR 硫化胶的动态流变性能

ENR-NR 硫化胶的 G' 随扫描频率的变化曲线如图 5(a)所示。相同剪切频率下, ENR 及其与 NR 并用胶的 G' 都大于 NR; ENR 硫化胶及其与 NR 并用硫化胶的 G' 随其环氧度增大而提高。ENR-NR 硫化胶的 G' 对应成型制品的弹性, 主要取决于橡胶的交联密度和填料炭黑-橡胶网络的恢复能力。环氧基团比 $C=C$ 双键更易于交联, 环氧化后改进了

炭黑-橡胶界面结合, 这两方面作用都有助于提高 G' 。实际上, 胶体总量一定时, 并用胶中 ENR 增多则 NR 减少, 更多炭黑粒子分散于极性 ENR 或其界面而 NR 中减少, 故相同环氧度 ENR 胶比其与 NR 并用胶的 G' 大。

ENR 与 NR 相容性好, 但未完全相容; 并用胶中 ENR-NR 相分离和炭黑在连续相 NR 中减少; 并用胶中 ENR 的环氧、 $C=C$ 双键与 NR 的 $C=C$ 双键可能发生交错交联。因此, 并用胶中填料-胶体网络受到剪切时粘滞损耗增强, 但交错交联会减弱这种效果。由图 5(b)可看出, 7%小应变下, 并用胶的损耗因子 $\tan\delta$ 高于 NR, 硫化并用胶的 $\tan\delta$ 随 ENR 环氧度增大而减小。

图 6 为 NR 和 ENR 及 ENR-NR 硫化胶的损耗因子 $\tan\delta$ 对应变幅值 γ 的曲线。由图 6(a)可看出, 1 Hz 动态剪切下, ENR 的损耗因子随应变增大而增大, 这是由于大应变下微观结构变形大甚至破坏

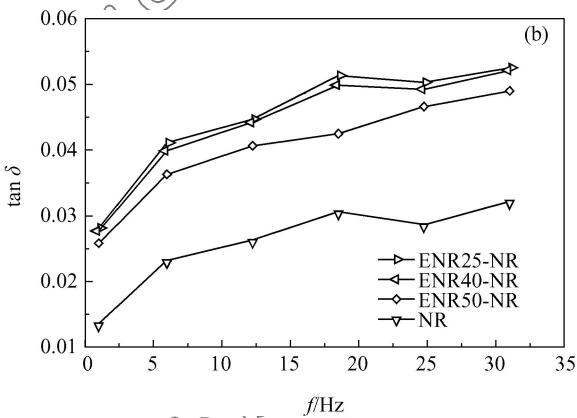
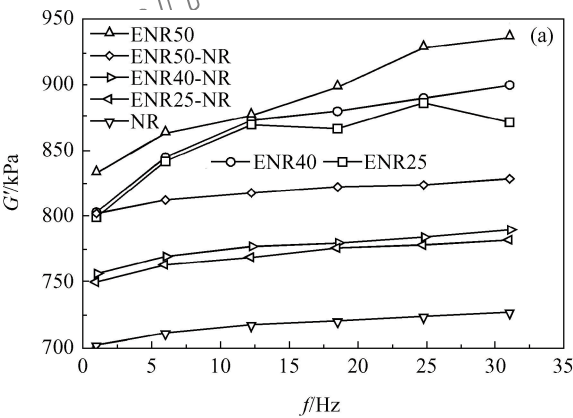


图 5 ENR 和 NR 及 ENR-NR 硫化胶在 60℃ 和应变幅值 7% 下储能模量 G' (a) 和损耗因子 $\tan\delta$ (b) 对频率 f 的曲线

Fig. 5 Curves of storage modulus G' (a) and loss factor $\tan\delta$ (b) versus frequency f for vulcanized rubbers of ENR and NR as well as ENR-NR at 60℃ and strain amplitude 7%

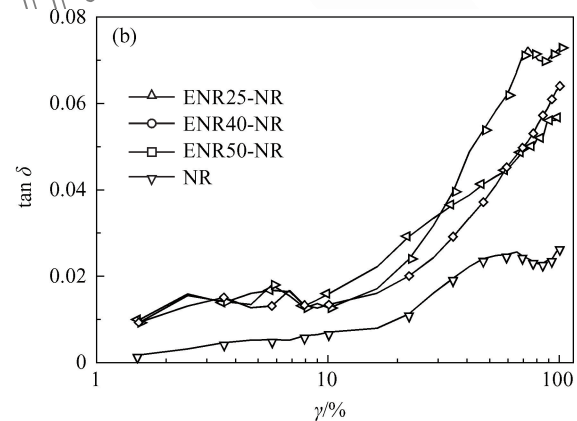
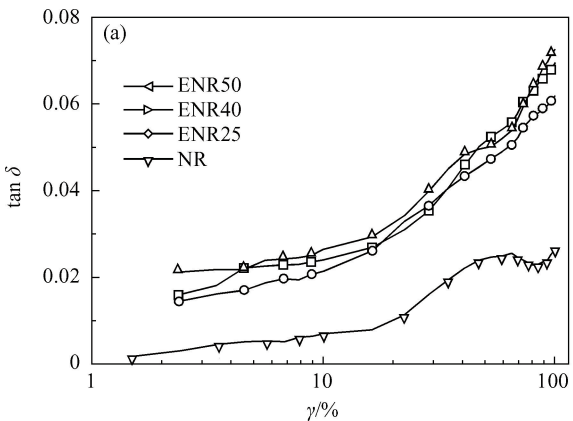


图 6 NR 和 ENR (a) 及 ENR-NR (b) 硫化胶的损耗因子 $\tan\delta$ 对应变幅值 γ 的曲线

Fig. 6 Loss factor $\tan\delta$ versus strain amplitude γ at 60℃ and 1 Hz for vulcanized rubbers of NR and ENR (a) as well as ENR-NR (b)

而使动态损耗增加造成。应变较小时, NR、ENR 及 ENR-NR 并用胶的 $\tan\delta$ 值随应变略微增大, 但当应变超过 10% 后, $\tan\delta$ 快速增长。ENR 的 $\tan\delta$ 比 NR 大, 但较大应变范围内 ENR40 的 $\tan\delta$ 比 ENR25 和 ENR50 小。前面毛细管流变测试的 ENR 黏度随环氧度增大而增大, 胶体中炭黑不容易分散均匀, 极性增大后填料-胶体界面相容性改善, 这两种效应综合后看出中等环氧度 ENR 橡胶的损耗较小。

图 6(b) 中也说明 ENR-NR 并用后的 $\tan\delta$ 比 NR 高, 说明 ENR 的加入可明显改善 NR 阻尼性能。由图 6(a) 看出, 并用胶中少组分 ENR40 内比 ENR25 和 ENR50 分布更多炭黑, 此时连续相 NR 内炭黑分布情况相反, 整体上连续相主导损耗行为, 从而造成图 6(b) 中 ENR40-NR 的损耗因子比

ENR25-NR 和 ENR50-NR 大, 在接近 100% 应变下这种效应更加显著, 即 ENR40-NR 阻尼性能更好。

2.4 ENR-NR 硫化胶的动态力学热性能

相较于 RPA 流变仪中恒低温变频扫描剪切, 下面 DMA 测试中采用频率 10 Hz 小应变振幅动态拉伸模式进行升温扫描, 考察橡胶在交联后的热变形特点, 结果如图 7 和图 8 所示。

从图 7(a) 看出, NR 的软化温度范围 I 约在 $-60\sim 20^{\circ}\text{C}$, 而 ENR25、ENR40 和 ENR50 的软化温度范围 II 分别约在 $-25\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 和 $-15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。天然橡胶环氧化后形成的环氧基团使对应链段“刚性”增大, 因此 ENR 的转变温度比 NR 高, 环氧度增大则更明显, 使其转变温度和高温平台模量随环氧度增大而升高。

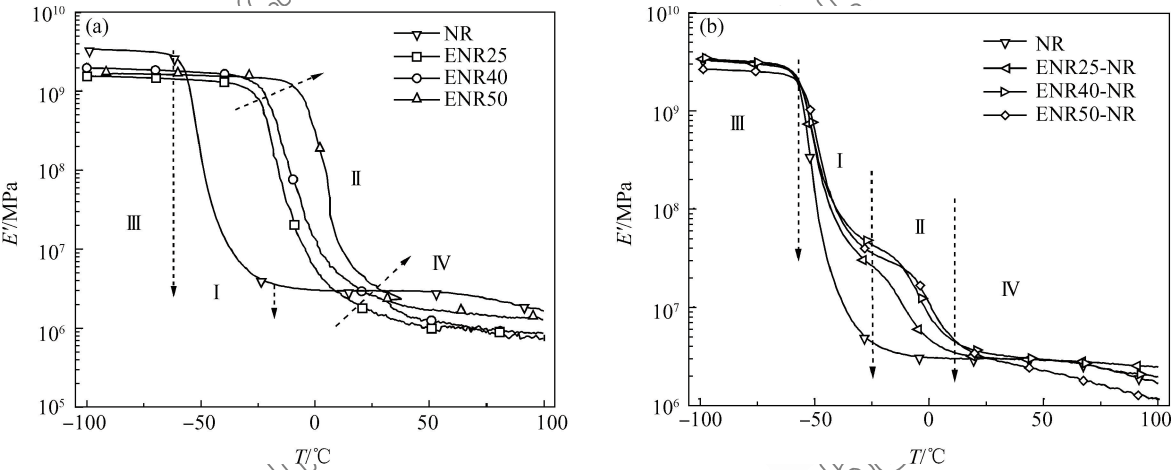


图 7 NR 和 ENR (a) 及 ENR-NR (b) 硫化胶在 10 Hz 和升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DMA 测试中储能模量 E' 与温度 T 关系
Fig. 7 Storage modulus E' versus temperature T for vulcanized rubbers of NR and ENR (a) as well as ENR-NR (b) in DMA at 10 Hz and heat rate $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

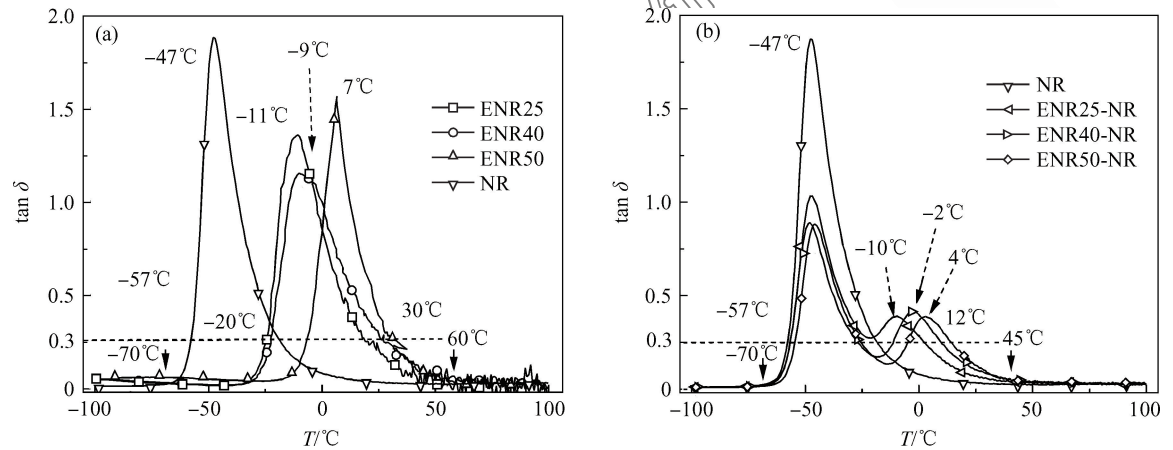


图 8 NR 和 ENR (a) 及 ENR-NR (b) 硫化胶在 10 Hz 和升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DMA 测试中损耗因子 $\tan\delta$ 与温度 T 关系
Fig. 8 Loss factor $\tan\delta$ versus temperature T for vulcanized rubbers of NR and ENR (a) as well as ENR-NR (b) in DMA at 10 Hz and heat rate $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

从图 7(b)看出, ENR 和 NR 混合后形成的并用胶 ENR25-NR、ENR40-NR 和 ENR50-NR 具有两个组分 NR 和 ENR 的两个软化温度范围 I 和 II, 即用胶组分软化温度范围涵盖两个组分的, 相比 NR 明显拓宽了高温软化范围。

ENR 是 NR 上双键部分环氧化形成的, 硫化时发生部分开环交联, 分子局部上比 NR 中 C=C 双键交联“柔”。在图 7(a)中, 低温区 III 及高温区 IV, ENR 储能模量 E' 均低于 NR, 而转变区 II 内反而大。

在图 7(b)中, 在转变范围内, 并用胶的模量大于 NR, 而在低温区 III 和高温区 IV 内并用胶的模量介于 NR 和对应 ENR 之间, 显示混合效应。

损耗因子 $\tan\delta$ 常用作评价材料减震性能的依据。NR、ENR 及 ENR-NR 的损耗因子如图 8 所示。橡胶分子结构不同, 造成在受到交变应力时的滞后损耗不同, 即阻尼性能有差异。

从图 8 看出, NR、ENR 及 ENR-NR 的阻尼峰位、大小及分布均不同; 有效阻尼要求 $\tan\delta > 0.3$ ^[25], 以 $\tan\delta = 0.3$ 作线对损耗峰范围和面积进行简单统计, 数值列于表 2。对 NR 环氧化后, 阻尼峰位显著提高, 有效阻尼温度范围明显向高温偏移。NR 有效阻尼温度范围在 $-57 \sim -20^\circ\text{C}$, ENR 的在 -20°C 以上, 有效上限温度和峰值温度随环氧化增大而提高, 这是环氧化局部增强 NR 分子链刚性的结果。同时, ENR 的峰面积小于 NR。可见, NR 和 ENR 分别适用于不同温度下阻尼, 根据使用温度选择二者的配比来满足需要。为保证室温弹性, 兼顾在 0°C 以下和室温具有较好阻尼性能。按照 20 : 80 质量配比制备的 ENR-NR 混合胶 $\tan\delta$ 如图 8(b) 所示。并用胶的有效阻尼温度范围明显拓宽, NR 的在 $-57 \sim -20^\circ\text{C}$, ENR-NR 的在 $-57 \sim 10^\circ\text{C}$ 左右, 即在零度以上有可接受的阻尼性能, 环氧化高的 ENR50 效果最显著。

表 2 NR、ENR 及 ENR-NR 硫化胶的动态力学热测试特征值

Table 2 DMA-characteristic values for vulcanized NR, ENR and ENR-NR

	Peak position ($\tan\delta$)/ $^\circ\text{C}$	Temperature range/ $^\circ\text{C}$ ($\tan\delta > 0.3$)	Area/ $^\circ\text{C}$ ($\tan\delta > 0.3$)	Area/ $^\circ\text{C}$ ($\tan\delta < 0.3$)
NR	-47	$-57 \sim -20$	25.1	—
ENR 25	-11	$-20 \sim 16$	20.8	—
ENR 40	-9	$-20 \sim 23$	21.7	—
ENR 50	7	$-20 \sim 30$	17.6	—
ENR 25-NR	-47, -10	$-57 \sim 1$	11.4	—
ENR 40-NR	-47, -2	$-57 \sim -27; -9 \sim 7$	8.9	1.7
ENR 50-NR	-47, 4	$-57 \sim -27; -4 \sim 12$	8.5	2.7

并用胶有两个阻尼峰分别是 NR 和 ENR 两个组分, 但 NR 和 ENR 组分的分峰中有效 ($\tan\delta > 0.3$) 上限位置分别有所降低, 两个峰的面积和小于单一胶种, 这是并用胶中微观相结构变化造成的, ENR 的极性和黏度大, 吸附较多炭黑形成的团聚不均匀, C-ENR 相畴再分散于连续相 NR (其中分布的炭黑减少), 较高温度下填料网络结构容易破坏。因此, $\tan\delta < 0.3$ 的峰宽度明显增大, 在此范围的阻尼减弱甚至失效。由表 2 看出, ENR25 与 NR 并用时有效阻尼温度在 $-57 \sim 1^\circ\text{C}$, 未出现阻尼失效区; ENR40 与 NR 并用时, 在 $-27 \sim -9^\circ\text{C}$ 范围时阻尼失效; ENR50-NR 的阻尼失效区在 $-27 \sim -4^\circ\text{C}$ 。即随 ENR 环氧化度的增大, 阻尼失效温度范围增大。可见, 为保证较宽温度范围内阻尼连续有效, NR 中加入 ENR25 较好。

3 结 论

天然橡胶 (NR) 环氧化得到环氧化天然橡胶 (ENR), 增强了分子链局部刚性, 改善了橡胶基体与填料的黏结性, 硫化时环氧基团更易交联。但 ENR 吸附较多炭黑后不易均匀分散于连续相 NR 中。

(1) 少量加入 ENR 对 NR 的模量和断裂伸长率影响较小, 具备 NR 基本性能。

(2) ENR-NR 混炼胶剪切变稀, 其黏度和储能模量随 ENR 环氧化度增大而增加。

(3) 在 NR 中加入 ENR 可改善硫化胶的弹性和阻尼性能, 软化阻尼温度范围拓宽到室温, 但高环氧化 ENR 与 NR 并用时存在中间温度阻尼失效区。

参考文献:

[1] ZHOU X Q, YU D Y, SHAO X Y, et al. Research and

- applications of viscoelastic vibration damping materials: A review[J]. *Composite Structures*, 2016, 136: 460-480.
- [2] 王丽, 任昆, 丁新静. 聚合物基复合材料阻尼研究进展[J]. *纤维复合材料*, 2015, 32(4): 24-27.
- WANG L, REN K, DING X J. Research progress on damping technology for polymer composites[J]. *Fiber Composites*, 2015, 32(4): 24-27 (in Chinese).
- [3] 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.
- [4] WU C, WEI C, GUO W, et al. Dynamic mechanical properties of acrylic rubber blended with phenolic resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(4): 2065-2070.
- [5] JIANGJITSIRIPONG K, PATTAMAPROM C. Effects of epoxidized natural rubber on gas barrier and mechanical properties of NR/BIIR composites[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2011, 43(4): 341-355.
- [6] BAKER C S L, GELLING I R. Epoxidized natural rubber[J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 1987, 58(1): 67-85.
- [7] LU X, LI X, TIAN M. Preparation of high damping elastomer with broad temperature and frequency ranges based on ternary rubber blends[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(1): 21-28.
- [8] 余和平, 李思东, 彭政. 环氧化天然橡胶玻璃化转变温度与环氧化程度的关系[J]. *弹性体*, 1999, 9(3): 21-23.
- YU H P, LI S D, PENG Z. The relation between T_g and B of epoxidized natural rubber[J]. *China Elastomerics*, 1999, 9(3): 21-23 (in Chinese).
- [9] LU X, LI X. Broad temperature and frequency range damping materials based on epoxidized natural rubber[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2014, 46(1): 84-93.
- [10] TANRATTANAKUL V, KAEWPRAKOB T. Effect of different curing systems on heat shrinkability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate/epoxidized natural rubber blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 119(1): 38-46.
- [11] PICHAIYUT S, NAKASON C, KUMMERLÖWE C, et al. Thermoplastic elastomer based on epoxidized natural rubber/thermoplastic polyurethane blends: Influence of blending technique[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(6): 1011-1019.
- [12] SENGLOYLUAN K, SAHAKARO K, DIERKES W K, et al. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 51: 69-79.
- [13] 许体文, 贾志欣, 罗远芳, 等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/炭黑复合材料的改性作用[J]. *橡胶工业*, 2014, 61(4): 202-207.
- XU T W, JIA Z X, LUO Y F, et al. Properties of NR/carbon black composites modified by ENR[J]. *China Rubber Industry*, 2014, 61(4): 202-207 (in Chinese).
- [14] POH B T, TE C S. Cure index and activation energy of vulcanization of natural rubber and epoxidized natural rubber vulcanized in the presence of antioxidants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(14): 3234-3238.
- [15] HE C, WANG Y, LUO Y, et al. Thermal degradation kinetics and mechanism of epoxidized natural rubber[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2013, 33(4): 331-335.
- [16] XU K, HE C Z, WANG Y Q, et al. Preparation and characterization of epoxidized natural rubber[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 396-398: 478-481.
- [17] 汪月琼, 彭政, 许遼, 等. NR/ENR/SiO₂ 复合材料的阻尼性能研究[J]. *热带作物学报*, 2014, 35(9): 1848-1852.
- WANG Y Q, PENG Z, XU K, et al. Damping properties of NR/ENR/SiO₂ composites[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2014, 35(9): 1848-1852 (in Chinese).
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样): GB/T 529—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of tear strength (Trousar, angle and crescent test pieces): GB/T 529—2008[S]. Beijing: China Standards Press (in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法(邵氏硬度): GB/T 531.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of indentation hardness-Part 1: Durometer method (Shore hardness): GB/T 531.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [21] WANG L, XIANG P Y, ZHANG L Q, et al. Effect of epoxidized natural rubber on the properties of rectorite/carbon black/natural rubber nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(4): 2578-2584.
- [22] MOHAMAD N, YAKUB J, ABD R J, et al. Effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) and processing parameters on the properties of NR/EPDM blends using response surface methodology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 132(17): 8777-8784.
- [23] 殷俊, 张玉红, 张伟丽, 等. 氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(9): 1879-1885.
- YIN J, ZHANG Y H, ZHANG W L, et al. Manufacture and properties of oligraphite oxide/natural rubber-nitrile-butadiene rubber[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2016, 33(9): 1879-1885 (in Chinese).
- [24] 方庆红, 宋博, 高雨, 等. 纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(6): 1446-1451.
- FANG Q, SONG B, GAO Y, et al. Stress softening and dynamic properties of nano-graphite/natural rubber composites[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2014, 31(6): 1446-1451 (in Chinese).
- [25] KENJI U, TAKASHI M, TOSHIKAZU T, et al. Damping elastomer based on model irregular networks of end-linked poly(dimethylsiloxane)[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 16(1): 173-178.