复合材料学报 第24卷 第2期 4月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 2 April 2007

文章编号: 1000-3851(2007)02-0044-06

受阻酚/丁腈橡胶复合材料的结构与性能

赵秀英[1], 向 平[1], 张立群[*1,2]

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029;
2. 北京化工大学 教育部纳米材料制备及应用科学重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 在丁腈橡胶中添加受阻酚AO-60制备受阻酚/丁腈橡胶复合材料。利用差示扫描量热(DSC)、扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、动态力学分析(DMTA)等测试手段对该复合材料的结构进行了表征, 并对其动态力学性能进行了研究。结果表明: 该复合材料中受阻酚AO-60的结晶性能发生变化, 由结晶态转变为无定形态。AO-60在丁腈橡胶基体中形成了富集区, 在AO-60分子间和AO-60与NBR分子之间形成了大量的氢键。该复合材料不仅存在丁腈橡胶的玻璃化转变, 还有两次异常的松弛过程, 这归因于体系中分子间氢键的解离。该复合材料具有很高的损耗性能, 有很好的阻尼材料应用前景。

关键词: 受阻酚; 动态力学性能; 氢键; 阻尼

中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Structure and properties of hindered phenol/nitrile-butadiene rubber composites

ZHAO Xiuying[1], XIANG Ping[1], ZHANG Liqun[*1,2]

(1. The Key Laboratory on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. The Key Laboratory for Nano-Materials, Beijing University of Chemical Technology, China Mnistry of Education, Beijing 100029, China)

Abstract: A crosslinked nitrile-butadiene rubber (NBR)/hindered phenol composite was successfully prepared by mixing tetrakis (methylene-3-(3-5-ditert-butyl-4-hydroxy phenyl) propionyloxy) methane (AO-60) into NBR. The microstructure of the NBR/AO-60 composite was characterized by DSC, SEM, XRD and DMTA, and its thermal and dynamic mechanical properties were studied. The results show that the pure AO-60 is a crystalline material, but in the hindered phenol/NBR composites most of the AO-60 molecules are amorphous and form AO-60 domains. In the case of NBR/AO-60 composites, large numbers of hydrogen bonds are formed not only in the AO-60 molecules within AO-60-rich domains but also between NBR and AO-60 molecules. The dissociation of the intermolecular hydrogen bonds leads to the appearance of two novel transitions above the glass transition temperature of the matrix NBR. It was found that it is a good damping material because of the novel dynamic mechanical property of the NBR/AO-60 composites.

Keywords: hindered phenol; dynamic mechanical properties; hydrogen bonds; damping

橡胶阻尼材料是基于橡胶的黏弹性, 即在玻璃化转变区域内, 由分子链运动产生的内摩擦将外场作用的机械能或声能部分地转变为热能散逸, 而具有减振降噪作用的功能材料。由于具有优异的阻尼效果, 橡胶阻尼材料被广泛地用于交通运输、建筑土木、精密仪器和军事装备等领域[1,2]。

橡胶阻尼材料的动态力学性能受使用温度、振动频率的影响很大, 同时其均聚物的玻璃化转变温度范围(20~30 ℃)很小, 使得橡胶阻尼材料在工程领域中的应用受到一定的限制。因此, 需要采用共混、共聚技术等进行改性, 提高材料的损耗因子, 拓宽转变区的温度范围, 使材料具有更好的阻尼效果[3,4]。

吴驰飞等[5,6]提出了一种设计高性能阻尼材料

收稿日期: 2006-06-19; 收修改稿日期: 2006-09-03
通讯作者: 张立群, 教授, 长江学者, 研究方向: 弹性体的新型增强技术与理论, 特种弹性体复合材料, 功能性弹性体复合材料 E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn

的新思路。在具有极性侧基的高分子中添加大量的极性有机小分子，通过调节成型工艺参数，形成一种均匀分散的分子复合体。由于高分子与小分子间存在的相互作用，该复合体表现出高阻尼特性。对氯化聚乙烯(CPE)和受阻酚AO-80有机混杂体系的研究[7-10]发现，由于AO-80的无定形相、高度有序相、结晶相三相结构的存在，使得在共混体系中一部分AO-80分子得以分散在CPE相中，大部分因氢键作用富集成AO-80相，这一结构使材料具有极高的减振性，吸音性佳且价格低，易加工，并表现出形态记忆性能，有很好的应用和产业化前景。

按照这一思路，本文作者将受阻酚AO-60加入到丁腈橡胶基体中，希望提高丁腈橡胶的阻尼性能。AO-60是聚烯烃最常用的受阻酚型抗氧剂，带有4个端羟基，可以不同的形式存在于溶液和聚合物中。而实验用丁腈橡胶的丙烯腈含量为41 %，两者有较好的相容性。本文作者的研究目的是在丁腈橡胶中加入有机小分子制备具有高阻尼性能的新型橡胶复合材料并研究其结构与性能。这一方面的研究尚未见国内外报道。

1 实验部分

1.1 原材料

实验用丁腈橡胶的型号为220S，日本JSR公司生产，丙烯腈的含量为41 %(质量分数)。AO-60(化学结构如图1)是一种常用抗氧剂，在此作为一种功能型添加剂，北京加成助剂研究所生产，工业级。我们知道，AO-60是典型的结晶性小分子。为了更好地观察AO-60的热性能，将它在160 ℃下熔融，置于液氮中快速冷却得到AO-60的淬冷样品。为了便于区分，将原始的AO-60样品记为AO-60C，而将经过淬冷处理的AO-60样品记为AO-60A，并分别进行性能测试。

1.2 基本配方

NBR 100(质量份数，下同)；氧化锌5；硬脂酸2；促进剂DM 0.5；促进剂D 0.5；促进剂TMTD 0.2；硫磺2；AO-60变量(0，66.6)。

1.3 复合材料的制备

将丁腈橡胶在开炼机上室温塑炼，然后加入AO-60，割刀混炼，薄通，打三角包，使之混炼均匀，下片，得到NBR/AO-60的冷混胶(记为Sample A)；将冷混胶上热辊混炼，温度为135～140 ℃，使AO-60充分熔融，下料，室温冷却，得到热混胶(记为Sample B)；将热混胶在开炼机上加入各种橡胶配合剂，割刀混炼，薄通，打三角包，使之混炼均匀，得到混炼胶。然后，用北京环峰化工机械实验厂生产的LH-2型盘式硫化仪测定硫化曲线。在上海橡胶机械制造厂生产的25t电热平板硫化机上硫化试样，得到NBR/AO-60复合材料硫化胶(记为Sample C)。硫化条件为：160 ℃×t_{90}(t_{90}为正硫化时间)。对不同工艺阶段的复合材料样品测试分析其微观结构和性能。

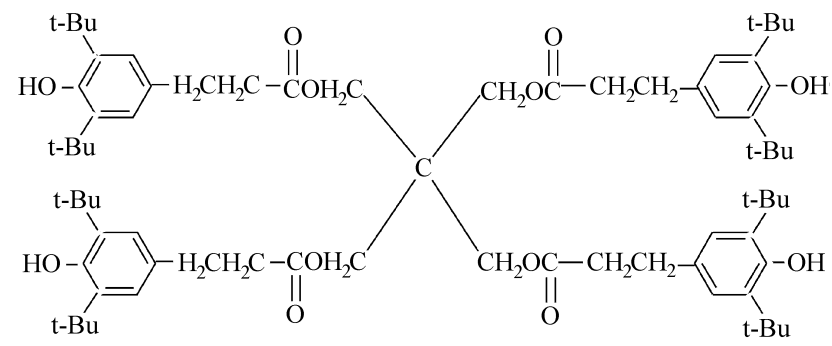

图1 AO-60的化学结构

Fig.1 Chemical structure of AO-60

1.4 测试与表征

差示扫描量热分析(DSC)所用设备为德国NETZSCH公司生产的DSC 204F1型差示扫描量热仪；测试条件是将待测样品在铝密封的情况下快速降温至-60 ℃，再以10 ℃/min的扫描速度等速升温至160 ℃，用N_2保护，观察样品的热行为，测量样品的熔点、玻璃化转变温度(T_g)。

X射线衍射分析(XRD)所用设备为D/Max2500VB2HPC型X射线衍射仪，日本理学公司产品。测试样品的扫描范围为3～90°，扫描率：0.02°/0.12 s，铜靶(40 kV，200 mA)，用来分析样品的结晶情况。

扫描电子显微镜(SEM)所用设备为XL-30场发射环境扫描电镜，美国FEI公司生产。将样品表面喷金，其实验条件是：工作范围5 mm，倾斜角15°。用SEM对样品进行扫描，考察AO-60与橡胶大分子的相容性、分散情况、结晶情况及微观结构。

动态力学分析(DMTA)所用设备为DMTA V型动态力学分析仪，美国流变科学公司生产。DMTA测量样品尺寸为20 mm×6 mm×1 mm(长×宽×厚)，测量条件是在-60 ℃到150 ℃温度范围内，频率为1 Hz，升温速度为3 ℃/min，测量样品的动态黏弹性。

2　结果与讨论

2.1　NBR 和 AO-60 样品的热性能

丁腈硫化胶和小分子 AO-60 的不同样品的热性能见图2。丁腈硫化胶的DSC 曲线在-10.8 ℃出现一个平台，呈现典型的高分子材料的玻璃化转变的特征。AO-60C 的DSC 曲线在124.0 ℃有一个明显的熔融峰，即AO-60 的熔点为124.0 ℃，熔融焓是62.73 J/g。相对应的AO-60A 样品在124.0 ℃没有出现吸热熔融峰，而是在46.3 ℃出现玻璃化转变。这表明小分子 AO-60 经过淬冷后其热性能发生了转变，由结晶态转变为无定形态。

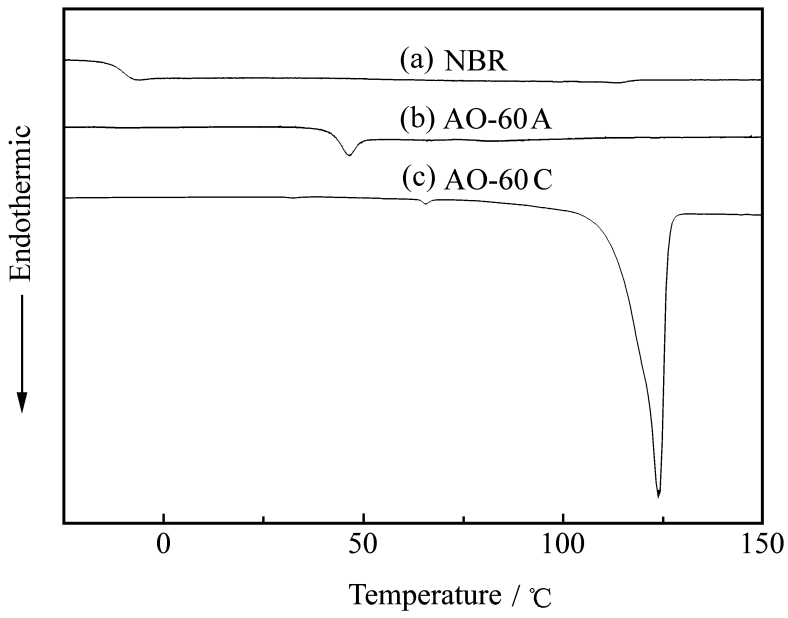

图2　NBR 硫化胶(a)、AO-60A(b) 和 AO-60C(c) 的DSC 曲线

Fig.2　DSC curves of (a) vulcanic NBR, (b) AO-60A and (c) AO-60C

图3 是丁腈硫化胶和小分子 AO-60 的不同样品的XRD 曲线。AO-60C 样品的谱图由一系列尖峰所组成，验证了 AO-60C 是典型的结晶小分子。但在淬冷样品 AO-60A 的曲线中，宽隆峰代替了系列尖峰，这表明经过淬冷处理后 AO-60 由典型的结晶态转变为无定形态。NBR 硫化胶的 XRD 曲线基本为宽隆峰，出现的尖峰是硫化助剂(如ZnO)的特征衍射峰。

2.2　NBR/AO-60 复合材料中AO-60 的结晶性能

图4 是 NBR/AO-60(60/40) 复合体系不同工艺阶段样品的DSC 曲线。其中，NBR/AO-60 冷混样(Sample A)、热混样(Sample B) 以及硫化样(Sample C) 的玻璃化转变温度分别为-15.5 ℃、-0.8 ℃、-0.9 ℃。与纯丁腈橡胶的玻璃化转变温度(T_g 为-16.0 ℃) 相比，NBR/AO-60 冷混样的 T_g 变化不明显，说明在 NBR/AO-60 样品中两组分只是简单共混，分子间没有发生相互作用。但

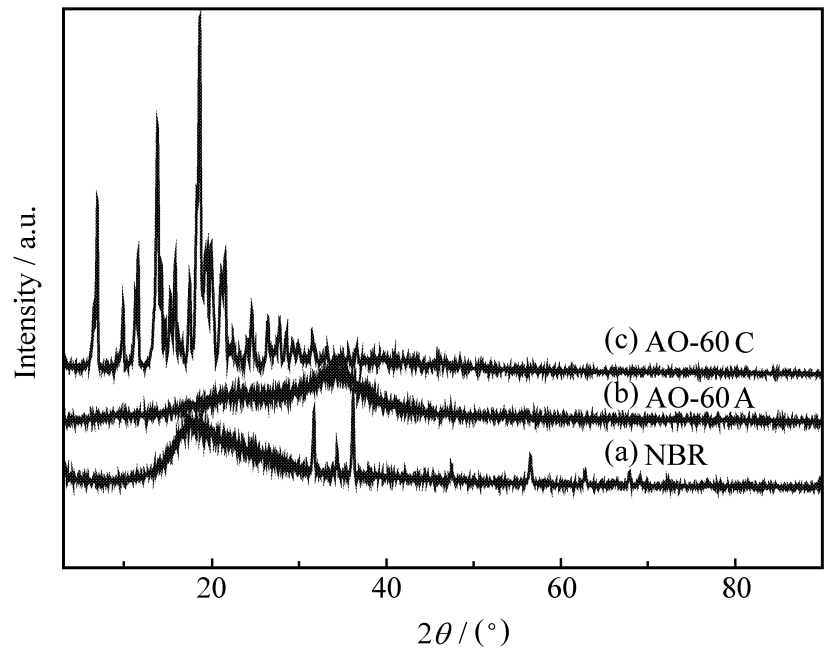

图3　NBR 硫化胶(a)、AO-60A(b) 和 AO-60C(c) 的XRD 曲线

Fig.3　XRD spectra of (a) vulcanic NBR, (b) AO-60A and (c) AO-60C

是，NBR/AO-60 热混样和硫化样的 T_g 却有大幅度的提高。

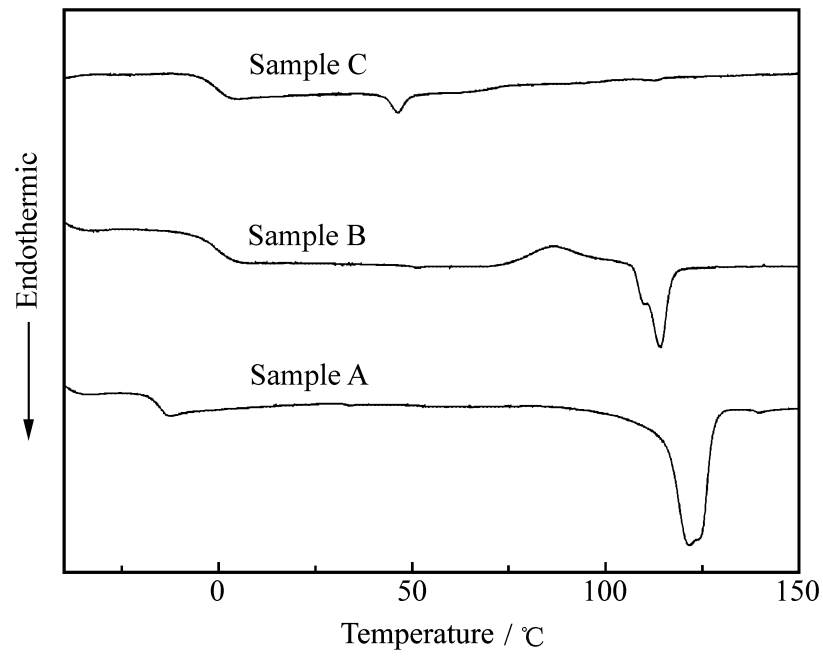

图4　NBR/AO-60(60/40) 体系不同工艺阶段样品的DSC 曲线

Fig.4　DSC curves of the samples of NBR/AO-60 (60/40)

通常，聚合物的交联引起 T_g 的升高，交联度越大，T_g 越高。因此，可以认为NBR/AO-60 热混样和硫化样体系的交联度比 NBR/AO-60 冷混样高。根据制样工艺条件，热混样只是在高温下(135～140 ℃，高于AO-80 的 T_m) 进行了混炼。那么，交联度为什么会大幅度升高呢？我们知道 AO-60 是一种极性小分子，带有4 个端羟基，分子间存在氢键作用。在 NBR/AO-60 热混样中，AO-60 的多个极性官能团与 NBR 大分子链上的极性基团相互作用，在分子间可能形成大量的氢键，从而提高了体系的交联度。因此，NBR/AO-60 热混样的 T_g 明显升高。对于 NBR/AO-60 硫化样品，经过硫化

工艺，体系内发生交联。同时，在硫化过程中AO-60为熔融态(硫化温度为160 ℃，高于AO-60的熔点)，便于AO-60在体系中进一步均匀分散以及与NBR分子间形成更多的氢键。两方面的因素使得NBR/AO-60复合材料的交联度提高，从而T_g提高(见图2，NBR硫化胶的T_g为-10.8 ℃)。

图5是NBR/AO-60(60/40)体系不同工艺阶段样品的XRD曲线。结合图4和图5可以判断不同样品中小分子AO-60的结晶变化情况。NBR/AO-60冷混样的XRD曲线在宽隆峰的基础上出现大量的尖锐峰，可以看成NBR与AO-60的XRD曲线(见图3)的叠加。其DSC曲线在纯AO-60的熔点温度附近出现一个吸热峰(121.6 ℃，-22.45 J/g)，但是没有纯AO-60的吸热峰(124.0 ℃，-62.73 J/g)明显。如果考虑到冷混样中AO-60的含量为40 %，那么这两个吸热峰值就很接近了。这表明该样品为NBR与AO-60的共混物，体系中AO-60仍是结晶性物质，结晶性能几乎没有改变。

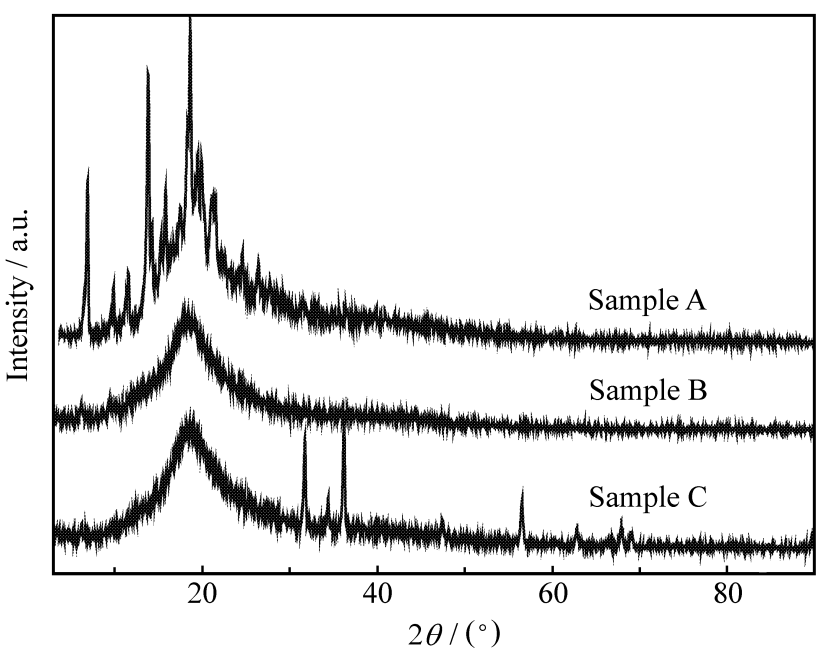

图5 NBR/AO-60(60/40)体系不同工艺阶段样品的XRD曲线

Fig.5 XRD spectra of the samples of NBR/AO-60 (60/40)

与冷混样相对比，NBR/AO-60其它样品的DSC曲线和XRD曲线发生了显著的变化。热混样在108 ℃前和后分别出现了峰值相近的弱放热峰和吸热峰，这可能是样品在DSC热分析过程中产生了重结晶导致的。相应的XRD曲线为宽隆峰，只是在2θ值为6和9时有很弱的峰。该现象说明在热混样中AO-60为无定形态，但存在少量的有序结构。硫化样的DSC曲线没有与AO-60的熔点相对应的吸热峰，但在46.3 ℃存在一个很弱的吸热峰(-1.277 J/g)，这与AO-60淬冷样的玻璃化转变相对应，说明样品中形成了无定形态的AO-60

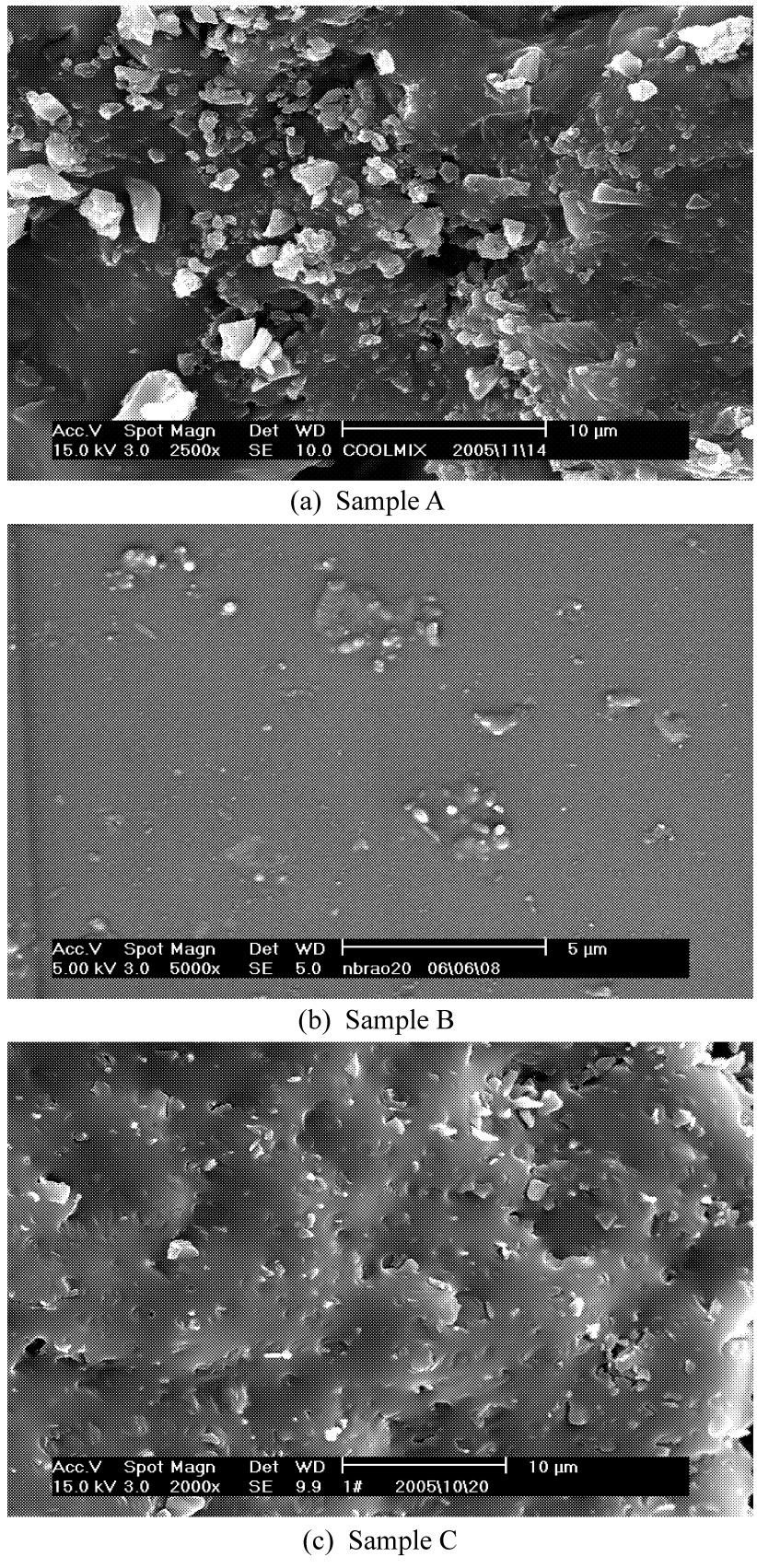

图6 NBR/AO-60(60/40)体系不同工艺阶段样品的SEM照片

Fig.6 SEM photographs of the samples of NBR/AO-60 (60/40)

相。相应的XRD曲线也显示硫化样为无定形的，2θ值为6时有很弱的峰表明样品中可能存在少量有序结构。

图6是NBR/AO-60(60/40)体系不同工艺阶段样品的SEM照片。照片中的聚合物体系呈现两相，丁腈橡胶为连续相，AO-60为分散相。在NBR/AO-60冷混样(Sample A)中可以清楚地看到大量的AO-60小分子结晶物存在，但在热混样(Sample B)中只找到少量的AO-60聚集体，大部分的AO-60与基体相容。这说明在热混过程中，熔融状态的AO-60小分子(热混温度高于AO-60的熔点)可以更均匀地分散到基体中，AO-60小分

子的端羟基与NBR 大分子的极性基团间可能形成了大量的氢键，从而表现出良好的相容性。在硫化样(Sample C)中，大量的AO-60 以颗粒状分散在橡胶基体中。在硫化过程中AO-60 再次熔融，而NBR 的硫化交联使得AO-60 的分散受限，体系的相容性变差，大量的AO-60 团聚形成了AO-60 相。从SEM 照片可以看出，就AO-60 的分散性来说，硫化样明显好于冷混样，AO-60 的颗粒小且分布更均匀。而热混样中只有少量的AO-60 颗粒，说明AO-60 与NBR 基体的相容性最好。结合图4 和图5 的信息，冷混样中的AO-60 颗粒为结晶态，而热混样和硫化样中的AO-60 颗粒却是无定形的。

不同工艺过程中，NBR/AO-60 复合材料 T_g 的升高和小分子AO-60 在NBR 基体中结晶形态的变化是NBR/AO-60 复合材料的结构随着工艺阶段的不同而变化的体现，而结构的变化必然会引起材料性能的变化。

2.3　NBR/AO-60 复合材料的损耗性能

图7 为NBR 和NBR/AO-60(60/40)体系的储能模量和tan δ与温度的关系曲线。由图7 可见，纯NBR 体系只有一次松弛过程，并且纯NBR 在tan δ峰之前，内耗随温度升高而升高，之后则相反。但是NBR/AO-60 复合材料体系却出现了3 次松弛过程，第一个损耗峰的高度与纯NBR 相当，但是峰的位置向高温方向移动，并在之后的高温区域出现了第二个和第三个损耗峰。

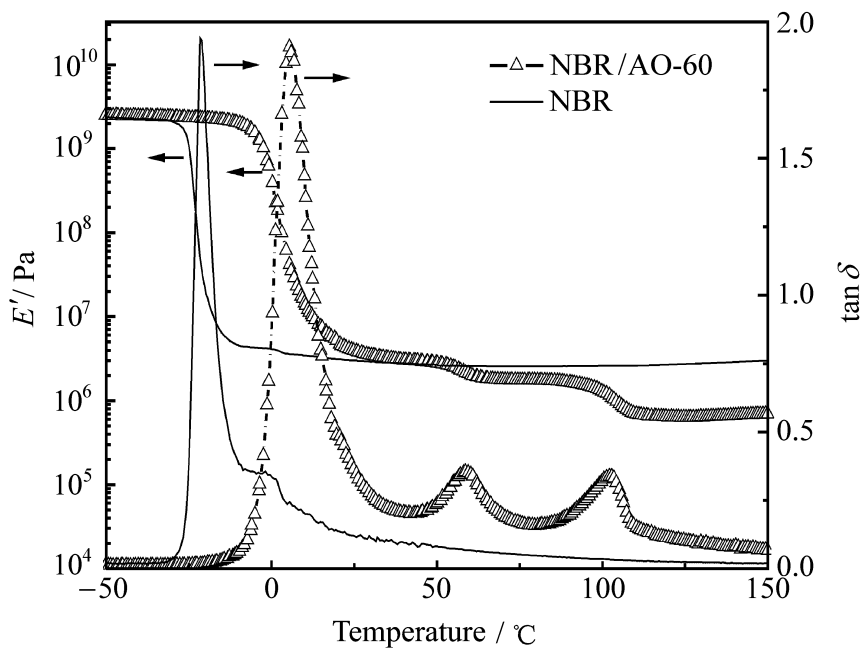

图7　NBR 和NBR/AO-60(60/40)体系中E′、tan δ与温度的关系曲线

Fig.7　Temperature dependence of E′and tan δ of NBR and NBR/AO-60(60/40)

结合图6 的SEM 分析，NBR/AO-60 复合材料中存在两相：NBR 相和AO-60 富集相。根据以前的研究，在不完全相容的体系中，例如聚合物共混物、共聚物、可塑性聚合物，一种组分的tan δ峰值会随另一种组分的加入而降低。因此，NBR/AO-60 体系第一个tan δ峰值的保持不变可能是由于在AO-60 和NBR 基体间存在着某种特殊作用。根据相关研究[11]，AO-60 质量分数大于15 %，则一些AO-60 分子就可能分散到聚合物基体中。也就是说，在NBR/AO-60 体系中NBR 基体和AO-60 分散相共同存在，同时一部分AO-60 互容于NBR 基体中。相容于NBR 相中的AO-60 分子与NBR 分子间形成了大量的氢键，氢键的形成和交联使NBR/AO-60 体系中形成了超分子网络结构。因此，NBR/AO-60 复合材料体系第一个损耗峰的峰值保持并向高温区移动。

在NBR/AO-60 复合材料的损耗因子曲线中，第二个和第三个峰的出现是AO-60 富集相中分子间氢键的裂解所引起的。在AO-60 富集相中不仅存在AO-60 分子间的氢键，也大量存在进入AO-60 富集相中的NBR 大分子与AO-60 分子间的氢键。正是这种丰富而复杂的作用形式导致了新颖损耗峰的出现。这两个损耗峰分别对应于体系中AO-60 富集区的无定形部分和结晶部分，并出现在相应的温域，这与前面的分析也是相吻合的。

在图7 中，纯NBR 体系的储能模量的温度谱有一个平台，而NBR/AO-60 体系出现了3 个平台。NBR/AO-60 的E′曲线，第一个平稳区呈现出相当高的储能模量值，甚至高于纯NBR 体系，是由于在NBR/AO-60 体系中存在着大量的氢键。前两个平稳区之间，E′随温度的增加而剧烈减少，这是由于随温度升高，体系的运动能力增强，逐渐发生塑化。第二个和第三个平稳区的存在分别与第二次和第三次松弛相对应，是由于AO-60 相中分子间氢键的裂解所引起的。最后一个平稳区中的E′远低于纯NBR 的值，这是因为高温下体系中的AO-60 分子已经接近熔融，E′大幅度下降。

3　结　论

通过大量的实验，对NBR/AO-60 复合材料不同工艺阶段样品中AO-60 的结晶性能进行了系统研究。研究发现，该复合材料中AO-60 的结晶形态随着工艺阶段的不同而变化，冷混样中大部分的AO-60 保持结晶态，在热混样和硫化样中转变为无

定形态。小分子 AO-60 加入后, 在丁腈橡胶基体中形成了 AO-60 富集区, 在硫化样中分散均匀。经过热混和硫化, 在 AO-60 分子间和 AO-60 与 NBR 分子之间形成了大量的氢键, 相应样品的玻璃化转变温度呈现大幅度的升高。

通过对 NBR/ AO-60 复合材料损耗性能的研究发现, 该材料出现了3 次松弛。第一个损耗峰值与纯 NBR 相当, 且峰的位置向高温方向移动, 并在之后的高温区域出现了第二个和第三个损耗峰。第一个损耗峰的移动与峰值的保持是因为在丁腈橡胶基体中渗透了大量的 AO-60 分子, AO-60 的羟基组和 NBR 分子链之间形成氢键作用并构成超分子网络结构所导致的。第二个和第三个峰的出现是 AO-60 富集相中分子间氢键的裂解所引起的, 分别对应 AO-60 富集相中的无定形态和结晶态。

在 NBR/ AO-60 复合材料体系中存在的丰富、复杂的氢键作用使得该材料具有很高的损耗性能。该复合材料有着很好的阻尼材料应用前景。

参考文献:

[1] 孙庆鸿, 张启军, 姚慧珠. 振动与噪声的阻尼控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992: 1-60.

[2] 张 诚, 盛江峰, 吴鸿飞, 等. 聚合物基阻尼材料研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(1): 83-87.
Zhang Cheng, Sheng Jiangfeng, Wu Hongfei, et al. Research progress in polymer based damping materials [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(1): 83-87.

[3] 张 琦, 田 明, 吴友平, 等. 纳米氢氧化镁/ 橡胶复合材料的分散特性及分散机理[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 88-95.
Zhang Qi, Tian Ming, Wu Youping, et al. Dispersion structure and mechanism of the nano-magnesium hydroxide rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 88-95.

[4] 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.
Chen Bingyong, Ma Guofu, Ruan Jiasheng. Research progress of high-damping rubber suitable for a wide temperature range [J]. World Rubber Industry, 2004, 31(11): 33-37.

[5] Wu Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Viscoelastic properties of an organic hybrid of chlorinated polyethylene and a small molecule [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38(10): 1341-1347.

[6] Wu Chifei, Mori Kazue, Otani Yoshio, et al. Effects of molecule aggregation state on dynamic mechanical properties of chlorinated polyethylene/ hindered phenol blends [J]. Polymer, 2001, 42(19): 8289-8295.

[7] Wu Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅰ: Dynamic mechanical properties [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38(17): 2285-2295.

[8] Wu Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅱ: Influence of the chemical structure of small molecules on viscoelastic properties [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38(11): 1496-1503.

[9] Wu Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅲ: Influence of the molecular weight and chlorine content of the polymer on the viscoelastic properties [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38(22): 2943-2953.

[10] u Chifei. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅳ: Modification on dynamic mechanical properties by chlorinated paraffin [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2001, 39(1): 23-31.

[11] u Chifei, Yamagishi Tada-aki, Nakamoto Yoshiaki, et al. Crystallization behaviour of hindered phenol on chlorinated polyethylene matrix [J]. Polym Int, 2001, 50(4): 1095-1102.