复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第6 期　12 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 6　December　2007

文章编号: 1000-3851(2007)06-0044-06

受阻酚 AO-80/ NBR/ PVC 交联复合材料的结构与动态力学性能

向　平[1]，肖大玲[1]，赵秀英[1]，卢咏来[2]，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试验室，北京100029；
2. 教育部纳米材料重点试验室，北京100029)

摘　要: 在丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)共混基体中添加了受阻酚AO-80，制备了AO-80/ NBR/ PVC交联复合材料，并研究了其微观结构和动态力学性能。扫描电镜、透射电镜的结果证明，大部分AO-80溶解在NBR/ PVC基体中，少量的AO-80以亚微米尺寸的微粒分散于基体中；X射线衍射、差示扫描量热分析(DSC)结果证明，AO-80在基体中处于非晶态。DSC、动态热机械分析的结果表明，AO-80与基体之间形成了很强的分子间作用力，使材料的玻璃化温度大幅度上升。同时，AO-80/ NBR/ PVC交联复合材料的损耗因子tan δ 温度T曲线只有一个单峰，与纯的NBR/ PVC交联橡胶相比，随着AO-80用量增加，tan δ峰明显向高温移动，并且峰值由0.96增加到1.56。AO-80/ NBR/ PVC交联复合材料呈现明显的拉伸取向，具备优异的力学强度，具有很好的实用价值。

关键词: 复合材料；分子间作用力；AO-80；阻尼；动态力学性能
中图分类号: TB332　　**文献标志码**: A

Microstructure and dynamic mechanical properties of hindered phenol AO-80/ NBR/ PVC crosslinking composites

XIANG Ping[1], XIAO Daling[1], ZHAO Xiuying[1], LU Yonglai[2], ZHANG Liqun*[1,2]

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

Abstract: The hindered phenol AO-80/ nitrile-butadiene rubber (NBR)/ poly(vinyl chloride) (PVC) crosslinking composites were prepared and their microstructure and dynamic mechanical properties were investigated. SEM and TEM prove that the majority of AO-80 dissolve in the NBR/ PVC matrix and the remnants AO-80 in the sub micro-size particles distribute in the matrix. The DSC and XRD results illustrate that AO-80 in the matrix exists in an amorphous form. The results of DSC and DMTA prove that strong intermolecular interactions are formed between AO-80 and NBR/ PVC matrix. All the AO-80/ NBR/ PVC crosslinking composites have only one tan δ peak, which displays the excellent compatibility between the AO-80 and the NBR/ PVC matrix. More importantly, the tan δ peaks of the crosslinking composites shift to the higher temperature with increasing of the AO-80 amount in the composites, and the tan δ value of the crosslinking composites obviously synchronously increases. The chemical crosslinking of the composites results in considerable tensile strength. The high damping and mechanical properties endow the composites with a potential and promising application future in engineering.

Keywords: composites; intermolecular interactions; AO-80; damping; dynamic mechanical properties

近年来，有机小分子/极性聚合物复合材料的研究得到了重视[1-4]。在这种复合材料中，有机小分子能与聚合物基体形成强的分子间作用力(如氢键，偶极-偶极作用力)，使有机小分子与聚合物基体之间形成良好的界面结合，从而使这种材料具有独特的性能。吴驰飞教授等在这方面做了大量的富

收稿日期: 2007-01-31；收修改稿日期: 2007-06-15
通讯作者: 张立群，教授，长江学者，研究方向为弹性体的新型增强技术与理论，特种及功能性弹性体复合材料
E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn

有成效的工作[1-3]：在氯化聚乙烯(CPE)中添加受阻酚(如 AO-60、AO-80 等)，通过热压法制得受阻酚/CPE 复合材料。在该类复合材料中，部分受阻酚分子较均匀地分散在 CPE 基体中；而大部分受阻酚分子形成含有 CPE 分子的聚集体。他们认为在这种受阻酚聚集体中，受阻酚的羟基与 CPE 分子链间形成了氢键，这就在动态作用下增加了分子间的摩擦力，同时由于分子间氢键的断裂会吸收大量的能量，从而提高了材料的阻尼性能。但是目前所报道的有机小分子/聚合物复合材料仅限于 CPE 和丙烯酸酯橡胶(ACM)等热塑性弹性体，未涉及到具有更高实用价值的硫化橡胶；另外，这类材料的力学性能也未报道过[1,3-4]。

本文中选用工程上常用的丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)共混胶作为基体，加入受阻酚 AO-80 对基体材料进行化学交联，制备出受阻酚 AO-80/ NBR/ PVC 交联复合材料，期望通过受阻酚与基体之间的分子间作用力来改善 NBR/ PVC 共混胶的阻尼性能和力学性能。与 CPE 的氯碳键相比，NBR 的氰基(—CN)具有更大的极性，同时 PVC 分子链的极性也大于 CPE 分子链的极性。因此，理论上 NBR/ PVC 共混胶基体可能与受阻酚 AO-80 的羟基之间形成更强的分子间作用力，从而提高丁腈橡胶/聚氯乙烯共混胶的阻尼性能。而基体交联后可以赋予 AO-80/ NBR/ PVC 复合材料良好的力学性能，使其有望成为一种具有实际应用价值的阻尼材料。

1　实　验

1.1　原材料

NBR/ PVC 共混胶，混合比例70∶30，NBR 中丙烯腈质量分数为34%，北京北化新橡科技有限公司产品，在本文中简记为 NBVC。AO-80，日本阿洒旭电化(上海)有限公司产品，其化学结构式如图1 所示。

AO-80 是一种典型的有机小分子晶体，其熔点为122.5 ℃。将 AO-80 升温到熔点以上，使其完全融化，然后在液氮中淬冷，就可以得到玻璃态 AO-80，其玻璃化温度为40.9 ℃。

1.2　实验工艺及配方

将 NBVC 胶在开炼机上塑炼，控制辊温(辊温 < 40 ℃)加入 AO-80 粉体，混合均匀，得到 AO-80/ NBVC a 共混物；接着将 AO-80/ NBVC a 在135 ℃(高于 AO-80 的熔点)下混炼5 min，出样冷却，得到 AO-80/ NBVC b 共混物；然后将 AO-80/ NBVC b 在开炼机(辊温 < 40 ℃)上混炼，加入小料，最后在平板硫化机上按160 ℃×t_{90} 硫化，得到交联的 AO-80/ NBVC 复合材料，记为 AO-80/ NBVC c。

试验所用配方：NBVC 100(质量份数，下同)；氧化锌 ZnO 5；硬脂酸 SA 2；促进剂 DM 1；促进剂 TT 0.5；硫磺 S 1.5；AO-80，10，30，50。

1.3　测试与表征

采用美国 FEI 公司的 XL-30 场发射环境扫描电镜(SEM)观察样品断面，以确定 AO-80 在材料中的分散情况。样品表面需要喷金，测试条件：工作范围5 mm，倾斜角15°。采用日本日立公司的 H800 型透射电子显微镜(TEM)观察 AO-80 在材料中的分散情况，样品低温切片。采用日本理学公司的 D/ Max 2500VB2 HPC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 AO-80 在材料中的结晶情况，扫描范围3°～30°，扫描频率0.02°/s，铜靶(40 kV，200 mA)。利用德国 NETZSCH 公司的 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪(DSC)分析样品的玻璃化转变温度 T_g 及样品的热性能，升温速率为10 ℃/ min，测试温度范围为-60～160 ℃。采用美国 PE 公司的 PE7 型动态热机械分析仪(DMTA)测试材料的动态热机械性能，样品尺寸为20 mm×6 mm×1 mm，测试频率为1 Hz，升温速率为3 ℃/ min，采用拉伸模式在-60～160 ℃间测试。拉伸试验采用英国 LLOYD 公司的 LRX plus 型电子拉力机进行测试，按照 ASTM 412(A)处理数据。

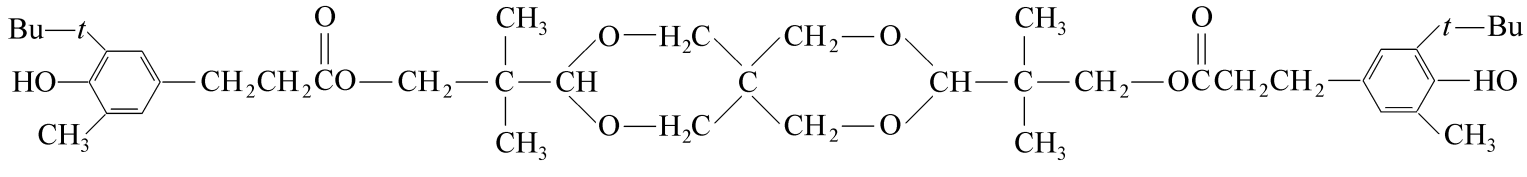


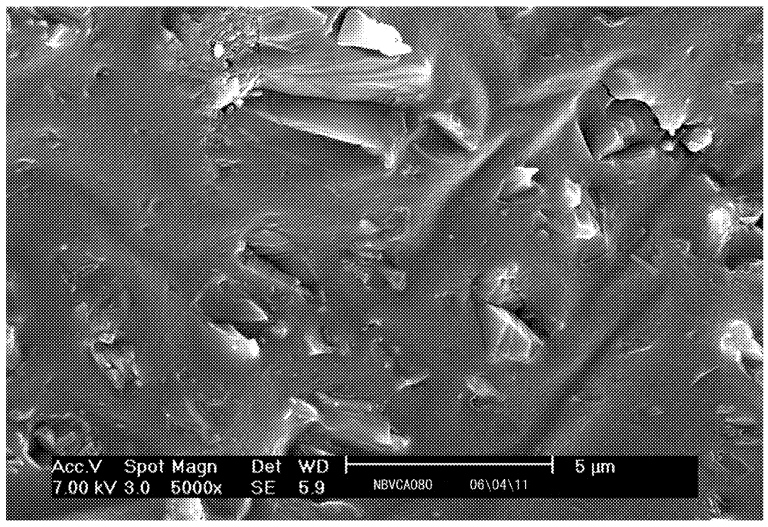
图1　AO-80 的化学结构式

Fig.1　The chemical structure of AO-80

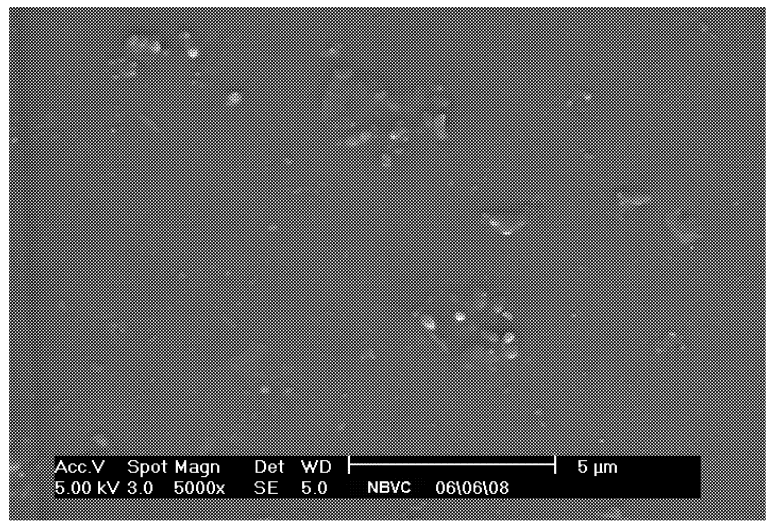
2　结果与讨论

2.1　AO-80/NBVC 复合材料微观结构分析

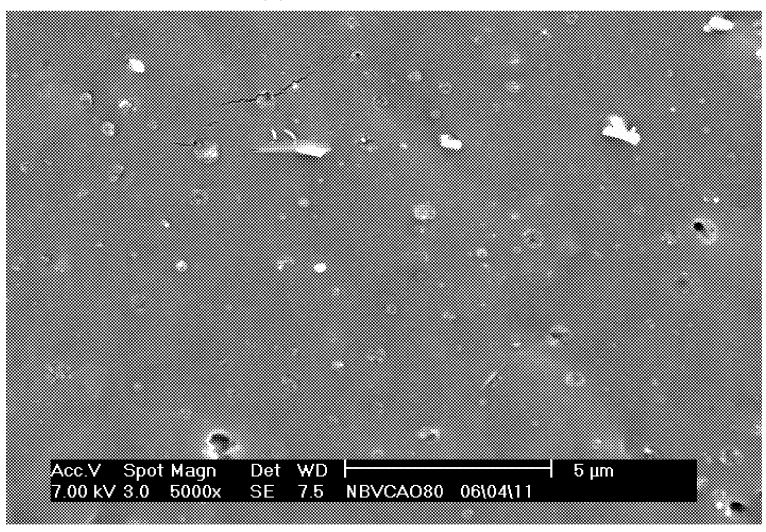
图2 是不同制备阶段的 AO-80/ NBVC(50/100) 混合物的 SEM 图。从图2(a) 中可以清楚看到，在 AO-80/ NBVC a 中，AO-80 主要是以微米级粒子分散在基体中。同时 AO-80 粒子与基体之间存在比较大的空隙或者空洞，说明在此阶段 AO-80 与基体之间的相容性很差，界面结合非常弱，以至于样品在掰断过程中，AO-80 粒子从界面处掉落，产生图2(a) 中的空洞。但 AO-80/ NBVC a 在 135 ℃(高于 AO-80 的熔点温度) 混炼 5 min 以后(即 AO-80/ NBVC b)，AO-80 在基体中的分散尺寸明显减小，如图2(b) 所示。另外，能够观察到的 AO-80 微粒很少，说明大部分的 AO-80 溶解在基体中。这是由于在 135 ℃下 AO-80 由固体变为液体，能够很好地以分子水平溶解在基体橡胶中，同时也减小了 AO-80 分子间的团聚几率。在样品的冷却过程中，部分 AO-80 从基体中析出形成如图2(b) 中所示的颗粒。在交联过程中，AO-80 微粒将会进一步向周围扩散，使其粒径有所减小；而溶解在基体中的 AO-80 在交联的开始阶段受分子链的挤压能够重新析出而聚集成 AO-80 微粒。但是随着交联程度的提高，这种析出再聚集作用将受到交联网络的限制，使再次析出的 AO-80 形成的微粒远小于 AO-80/ NBVC b 中析出的 AO-80 颗粒。最终形成的分散结构如图2(c) 所示，大部分 AO-80 溶解在基体中，少量 AO-80 以几十个纳米到 0.3 μm 的微粒分散在基体中。但是图2(c) 中更小的 AO-80 粒子在 TEM 图(图3) 中没有清楚地观察到。这是因为 AO-80 的密度只是略高于 NBVC 基体，如果 AO-80 粒子的尺寸太小，透射电子束就无法将 AO-80 粒子与基体区别出来。

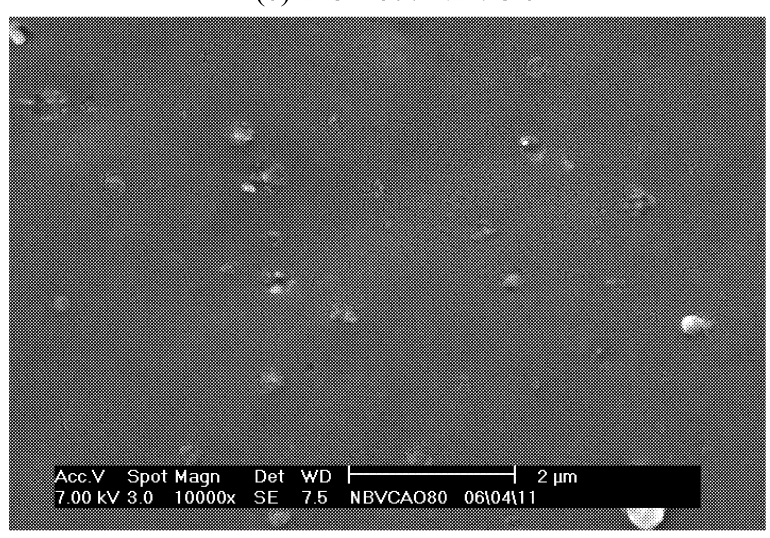


(a) AO－80 / NBVC a



(b) AO－80 / NBVC b





(c) AO－80 / NBVC c

图2　AO-80/ NBVC(50/100) 复合材料在不同加工阶段的 SEM 图

Fig.2　The SEM photos of AO-80/ NBVC(50/100) composites at different steps

图4(a) 是不同制备阶段的 AO-80/ NBVC(50/100) 复合材料的 DSC 曲线。为了对比说明，未交联的 NBVC 基体、纯 AO-80 粉末以及由淬冷得到的非晶态 AO-80(记为 Quenched AO-80) 的 DSC 曲线也列入图中。从图4(a) 中可知，未交联的 NBVC 基体的玻璃化转变温度为 -23.4 ℃(曲线上 90 ℃的吸热峰是由于基体中的 PVC 残余微晶相致)。由简单机械共混得到 AO-80/ NBVC a 的 DSC 曲线同时呈现一个玻璃化转变和一个熔融峰。其玻璃化温度与纯 NBVC 基体相比变化非常小，

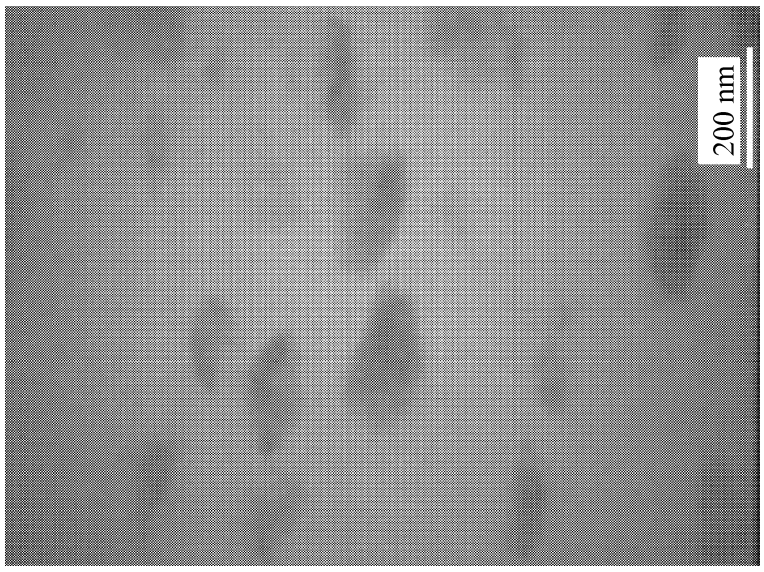


图3　AO-80/ NBVC c(50/100) 交联复合材料的 TEM 图

Fig.3　The TEM photo of AO-80/ NBVC c(50/100) crosslinking composites

熔融峰是 AO-80 晶体在升温过程中熔融所致。这说明在 AO-80/ NBVC a 中, AO-80 仍然是以晶体形式存在的, 与基体之间未产生任何的相互作用, 这与图2(a) 的结果是一致的。但是在 AO-80/ NBVC b 中, AO-80 的熔融峰消失了, 同时材料的玻璃化温度提高了近23 ℃。如前所述, 在135 ℃的温度下 AO-80 变为液体并溶解到基体中, 这就使 AO-80 的羟基能够与基体分子的极性基团在分子水平上形成很强的作用力, 从而大大提高了材料的玻璃化温度。同时, 在样品冷却过程中, 这种强烈的分子间作用力和较快的冷却速率阻碍了 AO-80 分子的结晶, 从而使 AO-80 在 AO-80/ NBVC b 中呈现非晶态。AO-80/ NBVC b 进一步硫化后, 得到 AO-80/ NBVC c, 由于化学交联网络的形成, AO-80/ NBVC c 的玻璃化温度提高了9 ℃; 另外, 曲线上也未出现纯 AO-80 的熔点, 说明在硫化胶中, AO-80 仍然以非晶态存在。虽然硫化后, 基体中存在一些亚微米(0.1 ~0.3 μm) 级 AO-80 细小粒子, 但是在 DSC 曲线上并没有表现它们的性质(非晶态 AO-80 的玻璃化温度为40.9 ℃), 这可能是由于这种微粒比较少以及一些基体分子链进入 AO-80 微粒中所造成的。

图4(b) 为不同制备阶段的 AO-80/ NBVC(50/100) 复合材料的 XRD 曲线。纯 AO-80 和淬冷得到的 AO-80 分别呈现典型的晶体和非晶态的 X 射线衍射图。AO-80/ NBVC a 的 XRD 图与纯 AO-80 相似, 各个吸收峰的位置相同, 这也进一步说明了在此阶段 AO-80 在基体中是以晶体形式存在的。但是 AO-80/ NBVC b 和 AO-80/ NBVC c 的 XRD 曲线都没有 AO-80 晶体的任何衍射峰, 这表明 AO-80 在这2 阶段中以非晶态存在于基体中。XRD 分析结果与 DSC 分析结果完全相同。

2.2　AO-80/NBVC c 交联复合材料动态力学性能分析

图5 是 AO-80/ NBVC c 交联复合材料和纯 NBVC 基体的损耗因子 $\tan\delta$-温度曲线。从图中可知所有的 AO-80/ NBVC c 只有一个转变峰, 这也说明了 AO-80 与基体拥有优异的相容性。随着 AO-80 用量的增加, AO-80 与基体之间总的分子间作用力越来越强, 使 AO-80/ NBVC c 的 $\tan\delta$ 峰(玻璃化温度) 明显向高温移动。最重要的是, AO-80/ NBVC c 的 $\tan\delta$ 峰值由基体的0.95 升高到

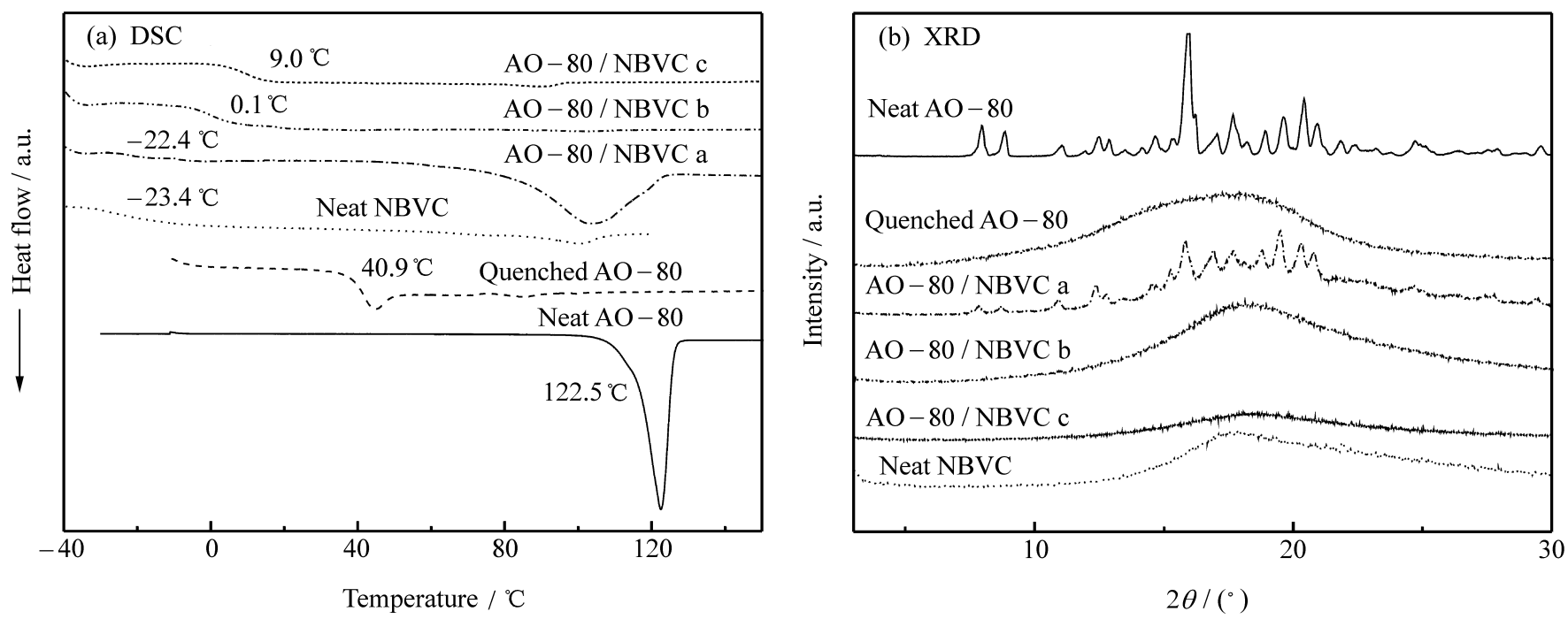


图4　AO-80/ NBVC(50/100) 复合材料在不同加工阶段的 DSC 和 XRD 曲线

Fig.4　DSC and XRD curves of AO-80/ NBVC (50/100) composites at different steps

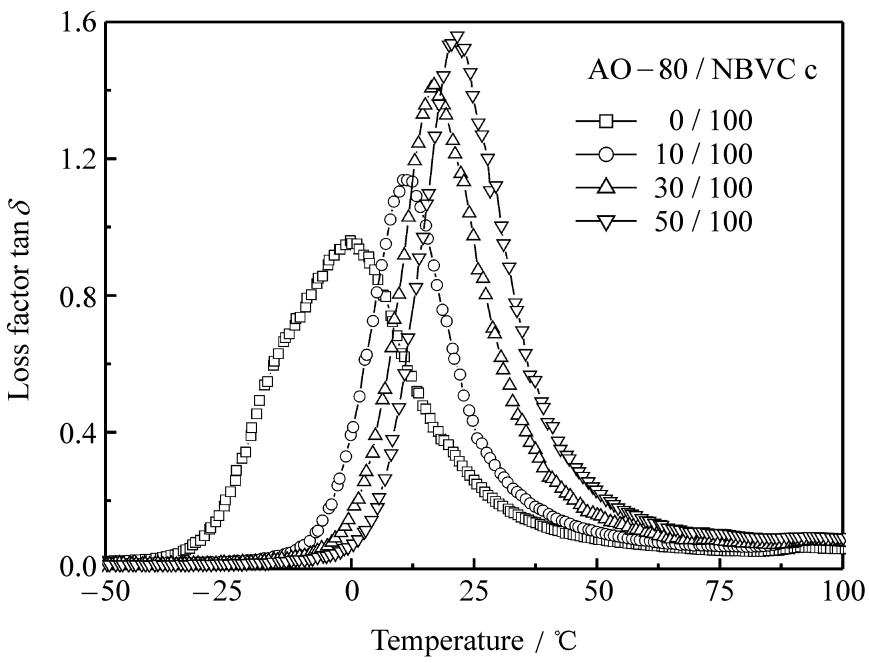


图5　AO-80/ NBVC c 交联复合材料的损耗因子tan δ-温度曲线

Fig.5　Temperature dependence of loss factor tan δ of AO-80/ NBVC c crosslinking composites

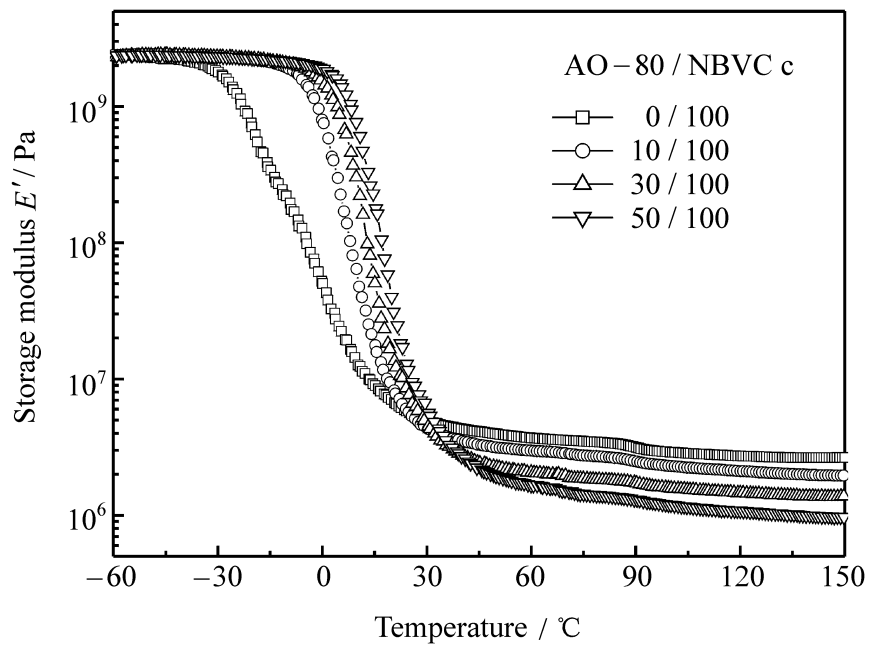


图6　AO-80/ NBVC c 复合材料的储能模量 E′-温度曲线

Fig.6　Temperature dependence of storage modulus E′ of AO-80/ NBVC c crosslinking composites

1.56，同时在室温附近的阻尼值和阻尼温域显著增大。通常利用填料(如炭黑，白炭黑，碳纳米管，黏土等)来改善橡胶的动态力学性能的结果是：材料的tan δ峰的位置不会移动且峰值会明显降低[5-10]。但是在AO-80/ NBVC c 交联复合材料中这种tan δ峰整体向高温区域移动是由于AO-80 与基体之间的强烈的分子间作用力产生的。这种分子间作用力在动态行为中遭到破坏时会吸收更多的能量从而显著提高NBVC 基体的tan δ值。图5 说明可以很方便地采用加工方法来获得具有不同阻尼温域的阻尼橡胶材料。

图6 是AO-80/ NBVC c 和纯NBVC 基体的储能模量 E′-温度曲线。众所周知，在橡胶中添加填料后，其储能模量将升高[5,9,11-12]。但是在AO-80/ NBVC c 交联复合材料中，AO-80/ NBVC c 玻璃态的储能模量与基体相比几乎没有增加。这是因为AO-80 大部分溶解在基体中(图2(c))，而以微粒存在的部分较少，另外这种微粒的刚性并不是很高，因此使AO-80/ NBVC c 的玻璃态模量没有明显的变化。当温度升高到30 ℃左右时，AO-80/ NBVC c 的储能模量开始低于纯NBVC 基体，并且AO-80 用量越多，两者之间的差值越大。这是因为非晶态AO-80 的玻璃化温度只有40.9 ℃，当温度升高到30 ℃左右时，AO-80/ NBVC c 中的AO-80 微粒开始软化起到增塑剂的作用，使AO-80/ NBVC c 的模量低于纯NBVC 基体的储能模量。

2.3　AO-80/NBVC c 交联复合材料力学性能分析

图7 是AO-80/ NBVC c 交联复合材料和纯NBVC 基体的应力-应变曲线。从图中可以看出，未交联的AO-80/ NBVC b 复合材料，拉伸强度很低，没有实际应用价值。但是交联后，AO-80/ NBVC c 均呈现出很高的拉伸强度，并且随着AO-80 用量的增加而增大。图7 中交联复合材料的应力-应变在350 %以上明显上翘，呈现分子链取向的特征，而在纯NBVC 交联物中，并没有分子链取向现象出现。前面的分析证明了AO-80 与基体之间存在强烈的分子间作用力，与化学交联键相比，这种物理分子间作用力是很弱的，但是其特点是可以在破坏后轻易在原位/异位重新形成。AO-80/ NBVC c 在拉伸过程中，当伸长率达到一定值后，AO-80 与基体之间的分子间作用力遭到破坏，这个破坏过

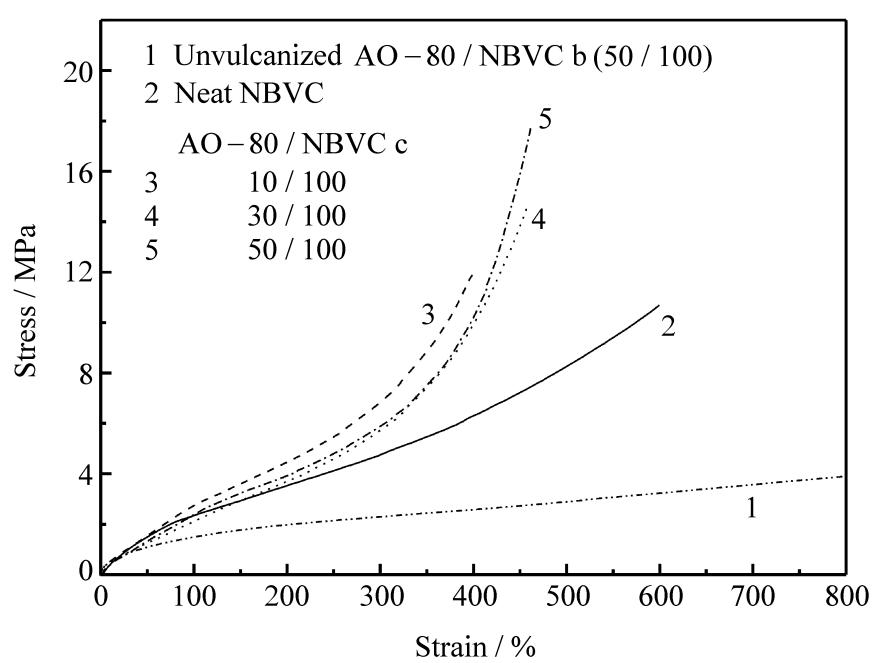


图7　AO-80/ NBVC c 复合材料的应力-应变曲线

Fig.7　The stress-strain curves of AO-80/ NBVC c crosslinking composites

程可以缓解材料内部产生的应力集中, 而随后在原位/ 异位重新形成的分子间作用又可以再次分配材料内部的应力, 从而使应力分配趋于均匀; 在分子间作用力破坏、重新形成的反复过程中, 基体分子的链段可以有效地形成分子链的取向束; 同时, 在原位/ 异位及时形成的分子间作用力又使这种分子链取向束得到一定程度的固定, 使材料呈现明显的拉伸取向现象。以上这些原因使得 AO-80/ NBVC 的拉伸强度明显高于纯基体的拉伸强度。未化学交联的复合材料没有化学交联网的限制, 其分子链在拉伸过程中会产生过度滑移和松弛, 因此不能产生一定数量的取向束, 拉伸强度低, 永久变形很大。

3　结　论

与传统的橡胶基复合材料不能同时解决力学增强和提高阻尼因子的矛盾相比, 本文中通过构建填料与橡胶基体之间的强烈的分子间作用力, 成功地将这二者结合在一起, 制备了具有高阻尼性能、高力学性能的 AO-80/ NBVC 交联复合材料。大部分 AO-80 溶解在基体中, 少量的 AO-80 在基体中形成尺寸为0.1～0.3 μm 的微粒。XRD 与 DSC 的结果表明, AO-80 在交联的 AO-80/ NBVC 复合材料中是以非晶态存在的, 并且与基体之间形成了强烈的分子间相互作用力。这种分子间作用力使材料的玻璃化温度明显升高, 其损耗因子也大幅度增大, 使材料呈现优异的阻尼性能。同时, 化学交联赋予了材料优异的力学性能, 使其具有实际使用价值。

参考文献:

[1] Wu Chifei, Yamagishi T, Nakamoto Y, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅰ: Dynamic mechanical properties [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(17): 2285-2295.

[2] Wu Chifei, Yamagishi T, Nakamoto Y, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol Ⅱ: Influence of the chemical structure of small molecules on viscoelastic properties [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(11): 1496-1503.

[3] Wu Chifei. Effects of a hindered phenol compound on the dynamic mechanical properties of chlorinated polyethylene, acrylic rubber, and their blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 2468-2473.

[4] 刘继涛, 吴丽莉, 俞建勇, 王善元. 氯化聚乙烯和双[(2-羟基-3-环己基-5-甲基)-苯基]甲烷混杂材料的粘弹性能分析[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2003, 29(2): 97-100.
Liu Jitao, Wu Lili, Yu Jianyong, Wang Shanyuan. Viscoelastic properties of an organic hybrid made from chlorinated polyethylene and 2, 2-methylene-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol) [J]. Journal of Donghua University, 2003, 29(2): 97-100.

[5] Sirichai Pattanawanidchai, Pongdhorn Saeoui, Chakrit Sirisinha. Influence of precipitated silica on dynamic mechanical properties and resistance to oil and thermal aging in CPE/ NR blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 2218-2224.

[6] Chakrit Sirisinha, Nootjaree Prayoonchatphan. Study of carbon black distribution in BR/ NBR blends based on damping properties: Influences of carbon black particle size, filler, and rubber polarity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 3198-3203.

[7] Bazgir S, Katbab A A, Nazockdast H. Silica-reinforced dynamically vulcanized ethylene-propylene-diene monomer/ polypropylene thermoplastic elastomers: Morphology, rheology, and dynamic mechanical properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 2000-2007.

[8] 罗权焜, 郭建华, 王真智. IIR/ CIIR 共混胶的动态力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(1): 26-30.
Luo Quankun, Guo Jianhua, Wang Zhenzhi. Dynamic mechanical properties of IIR/ CIIR [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2004, 27(1): 26-30.

[9] 张　琦, 刘　力, 田　明, 吴友平, 张立群. 纳米碳酸钙/ 炭黑并用对丁苯橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(6): 6-8.
Zhang Qi, Liu Li, Tian Ming, Wu Youping, Zhang Liqun. The combination effect of nano-calcium carbonate and carbon black on property of styrene-butadiene rubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2004, 25(6): 6-8.

[10] 隋　刚, 杨小平, 梁　吉, 朱跃峰. 碳纳米管/ 天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 72-77.
Sui Gang, Yang Xiaoping, Liang Ji, Zhu Yuefeng. Preparation and properties of carbon nanotubes/ nature rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 72-77.

[11] 张　琦, 田　明, 吴友平, 张立群. 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, Zhang Liqun. Dispersion structure and mechanism of the nano-magnesium hydroxide/ rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 88-95.

[12] 韩　炜, 刘　炜, 吴驰飞. 纳米有机蛭石/ 天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 77-81.
Han Wei, Liu Wei, Wu Chifei. Preparation and properties of nature rubber/ organic vermiculite nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 77-81.