

滑动接枝共聚物/丁腈橡胶复合材料及其阻尼性能

耿晓燕¹, 郭大通¹, 赵德涛¹, 王文才^{1, 2}, 赵秀英^{1, 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实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 将丁腈橡胶(NBR)与预硫化滑动接枝共聚物(SGC)混合制备 SGC/NBR 复合材料, 并采用 DSC、橡胶加工分析仪(RPA)、TEM 和 FTIR 等研究了预硫化温度对复合材料内部结构及动态力学性能的影响。结果表明: SGC 作为分散相在 NBR 基体中形成了海岛结构, 且与 NBR 大分子之间形成了分子间氢键, 使两相相容性较好并形成了明显的界面作用区。界面作用区的存在使 SGC/NBR 复合材料的玻璃化转变温度与纯 NBR 基体相比升高, 同时使复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率等力学性能显著增强, 并出现了明显的拉伸取向。由于 SGC 与 NBR 之间分子链的扩散以及氢键作用, 使分子链 σ 单键的内旋转受阻, 旋转时需要消耗能量以克服所受的阻力, 造成 SGC/NBR 复合材料的损耗因子明显增加, 其中预硫化温度为 160 °C 时阻尼效果最好。SGC/NBR 复合材料在建筑桥梁振动频率应变变形范围内表现出优异的损耗性能, 可应用于高阻尼隔震支座。

关键词: 滑动接枝共聚物; 丁腈橡胶; 阻尼; 隔震支座; 氢键; 滑轮效应

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2016)07-1454-07

随着高分子阻尼材料在军事领域和民用产品上的广泛应用, 橡胶类阻尼材料因其独特的黏弹性和优异的能量耗散性能广泛应用于机车、器械、自动办公设施、家用电器、航空航天工程和建筑桥梁隔震等领域^[1-2]。目前最为常用的一种建筑、桥梁隔震装置为高阻尼叠层橡胶支座, 它是由多层橡胶板和薄钢板交互重叠模压硫化而成, 橡胶板由高阻尼橡胶材料制成, 能有效吸收耗散振动能量, 降低建筑桥梁的加速度反应, 抵御振动和地震对建筑桥梁的破坏^[3]。所用橡胶材料需要具有高阻尼、高强度、高弹性和低永久变形等特点, 而单一的橡胶材料很难同时满足其性能需求。

提高橡胶材料阻尼性能的方法有橡胶共混、共聚、填料改性、有机小分子杂化、声子晶体和互穿网络高聚物等^[4-8]。吴驰飞等^[9-11]将受阻酚类有机小分子加入到氯化聚乙烯(CPE)中, 成功制备了具有优异阻尼性能的有机杂化材料。赵秀英等^[12-13]将有机小分子受阻酚 AO-80 [3, 9-双{1, 1-二甲基-2[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙

基]-2, 4, 6, 8-四氧杂螺环(5, 5)十一烷}]通过特定工艺条件混入丁腈橡胶(NBR)制得交联型高阻尼橡胶材料, 所制备的纳米 AO-80/NBR 复合材料存在单一松弛转变、高拉伸强度和相当不错的稳定性, 尤其是其阻尼性能明显提高。Kohzo^[14]对滑动接枝共聚物(SGC)这类聚轮烷衍生物的滞后损耗性能进行了研究, 发现硫化后由于其独特的物理交联点使材料的物理力学性能不同于带有普通物理和化学交联点的材料, 其滞后应力-应变曲线出现大的滞后环, 表现出优异的阻尼性能。

目前, 研究者们主要是将这类聚轮烷衍生物作为基体材料, 研究其超分子交联网络结构所具有的滑轮效应和特殊性能, 而将其应用到其他材料特别是高分子聚合物中的研究却很少^[15]。交联 SGC 与普通弹性体材料相比具有独特的阻尼性能, 但是纯材料的强度低, 单独使用无法满足制品需要。另外, SGC 反应末端带有保护基团, 其交联时间较长, 与橡胶硫化时间无法匹配, 若与橡胶共混需要对其进行预硫化脱除保护基团以达到共硫化的目

收稿日期: 2015-07-09; 录用日期: 2015-09-30; 网络出版时间: 2015-10-14 14:33

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151014.1433.006.html

基金项目: 国家自然科学基金(513101109)

通讯作者: 赵秀英, 副教授, 研究方向为弹性体材料科学与工程。 E-mail: zhaoxy@mail.buct.edu.cn

引用格式: 耿晓燕, 郭大通, 赵德涛, 等. 滑动接枝共聚物/丁腈橡胶复合材料及其阻尼性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1454-1460. GENG X Y, GUO D T, ZHAO D T, et al. Sliding graft copolymer/nitrile butadiene rubber composites and its damping property [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1454-1460 (in Chinese).

的。本文以 NBR 为基体, 制备了一系列 SGC/NBR 复合材料, 研究了 SGC 预硫化温度对复合材料性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

选用日本合成橡胶公司生产的牌号为 N220S 的 NBR, 工业级, 丙烯腈含量(质量分数)为 41%。天津微瑞超分子科技有限公司生产的型号为 S1000 的 SGC, 其数均分子量为 40 万, 为白色蜡状黏稠固体, 其分子结构如图 1(a)所示。环状 α -环糊精(α -CDs)分子均匀穿插在主链聚乙二醇(PEG)上, 以 α -CDs 上的羟基为引发剂, 通过聚环己内酯(ϵ -PCL)的开环聚合反应, 将 ϵ -PCL 接枝到 α -CDs 分子上合成 SGC。SGC 已含有交联剂, 在合适温度时间条件下交联剂可以与支链分子 ϵ -PCL 进行交

联, 形成三维超分子网络结构, 如图 1(b)所示^[16]。由于交联 SGC 的交联点没有固定, 可以随着环状分子 α -CDs 沿着轴分子自由地移动, 这使材料在受到外力作用时可以沿着轴分子链滑动到最佳的位置, 具有“滑轮效应”, 如图 1(c)所示^[17]。

1.2 实验工艺

将 SGC 放在烘箱中分别于 150、160、170、180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下预硫化 3 h, 取出于室温静置, 得到预硫化 SGC。

将 NBR 在上海橡胶机械一厂生产的 \varnothing 160 mm \times 320 mm 型开炼机上室温塑炼 3 min, 然后按照配方依次加入活化剂、促进剂、硫化剂, 割刀混炼, 薄通, 打三角包, 使之混炼均匀, 再加入预硫化的 SGC, 混炼 3~4 min, 得到预硫化 SGC/NBR 混炼胶。

根据北京环峰化工机械实验厂生产的 LH-2 型盘式硫化仪测得的硫化曲线确定硫化时间(T_{90}), 在上海橡胶机械制造厂生产的电热平板硫化机上在 160 $^{\circ}\text{C}$ 、15 MPa 下硫化, 得到 SGC/NBR 复合材料。SGC/NBR(20/100)复合材料配方如表 1 所示。

表 1 SGC/NBR(20/100)复合材料配方

Table 1 Formulation of SGC/NBR (20/100) composites	
Ingredient	Mass ratio to NBR
NBR	100
Zinc oxide	5
Stearic acid	1
Accelerator D	1
Accelerator DTM	3
Sulfur	2
SGC	20

Note: SGC — Precrosslinked under different temperatures.

1.3 测试与表征

差示扫描量热分析: 采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司生产的 DSC 204F1 型差示扫描量热仪测试样品的玻璃化转变温度 T_g 及其热行为。升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围从 -100~170 $^{\circ}\text{C}$, 用 N_2 保护, 观察样品的热行为, 测量样品的 T_g 。

透射电子显微镜: 采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G²20 S-TWIN 进行测试。采用冷冻切片的方法制样, 以观察 SGC 在基体胶中的分散, 不需染色。

傅里叶红外测试仪: 利用美国 BRUKER 公司的 TENSOR27 型红外光谱仪对样品进行分析。测

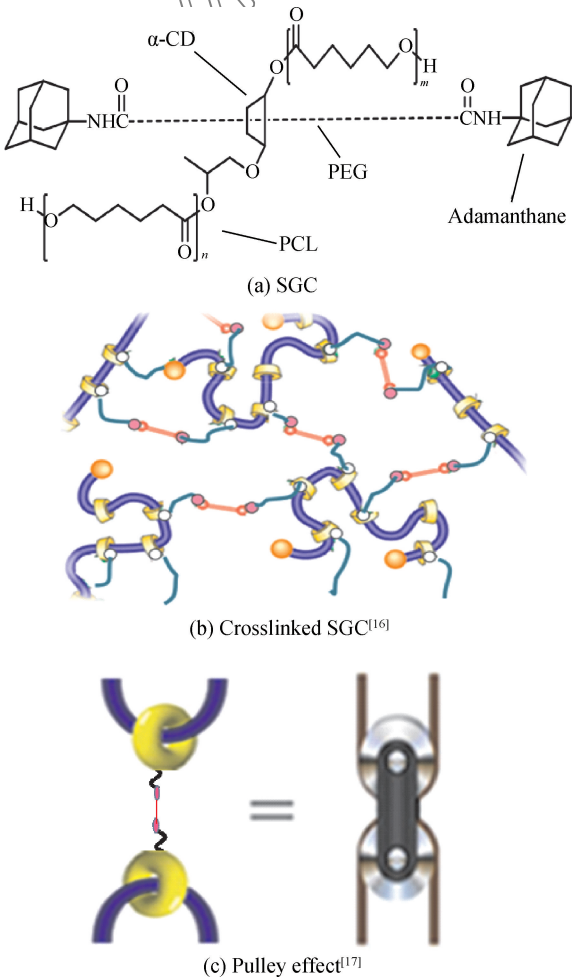


图 1 SGC、交联 SGC 和滑轮效应结构示意图

Fig. 1 Structural schematics of SGC, crosslinked SGC and pulley effect

试过程采用衰减全反射方法测试(ATR)。扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

电子拉力机:利用深圳三思计量技术有限公司生产的型号为 CMT4104 的电子拉力机对材料的力学性能进行测试。

橡胶加工分析仪(RPA):利用美国 ALPHA 公司生产的 RPA-2000 橡胶加工分析仪。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行频率扫描以及应变扫描,频率扫描范围为 0.1~3.6 Hz,应变扫描范围为 0.28%~200%。

2 结果与讨论

2.1 热性能

图 2 为不同温度(T)下预硫化的 SGC、纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的 DSC 曲线。在图 2(a)的 DSC 曲线中,经过预硫化的 SGC 均只呈

现 1 个玻璃化转变。但随着预硫化温度的升高,SGC 的 T_g 有微弱的提高,从 -33.2 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 -31.2 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是预硫化温度升高后 SGC 更易于脱除自身的保护基团,从而提高了交联反应程度而导致的。图 2(b)中纯 NBR 硫化胶的 T_g 为 -18.9 $^{\circ}\text{C}$ 。添加经过预硫化的 SGC 后,SGC/NBR(20/100)复合材料也只有 1 个玻璃化转变,与纯 NBR 基体相比较,其 T_g 向高温方向移动了约 7 $^{\circ}\text{C}$ 。共混物的 T_g 可以用来考察 2 个组分的相容性,唯一的玻璃化转变说明 SGC 与 NBR 基体相容性好,没有呈现微观相分离。SGC 作为极性聚合物,表面带有大量的羟基。该基团可能与 NBR 基体上的氰基形成氢键,从而限制了橡胶大分子链段的运动,导致 SGC/NBR 复合材料的 T_g 明显升高。另外,SGC 预硫化温度的变化对复合材料的 T_g 影响不是很明显。

2.2 内部结构

图 3 为纯 NBR、SGC 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的 FTIR 谱图(SGC 的预硫化温度为 160 $^{\circ}\text{C}$)。可见,SGC 在 3 520 cm^{-1} 和 3 379 cm^{-1} 处形成了与羟基对应的特征吸收峰,分别对应于游离的羟基和缔合的羟基。SGC/NBR 复合材料 FTIR 谱图中,也存在着与羟基对应的吸收峰。在纯 NBR 的 FTIR 谱图中,在此波数范围内无特征峰。所以 SGC/NBR 复合材料中的羟基吸收峰源自 SGC 组分。与纯 SGC 谱带对比,SGC/NBR 复合材料样品 3 520 cm^{-1} 处的特征峰没有发生移动,而 3 379 cm^{-1} 处的特征峰向低波数移动至 3 366 cm^{-1} 处。波数的移动说明羟基氢键峰的键能发生了变

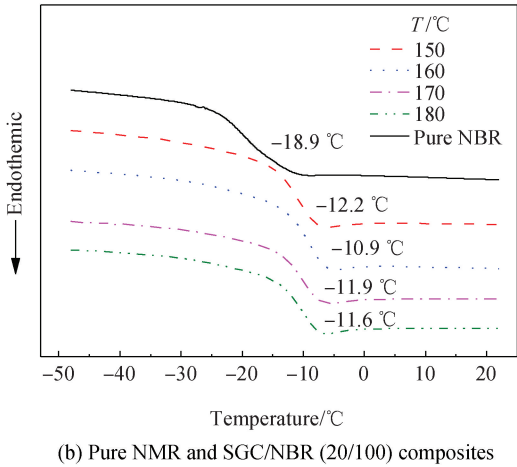
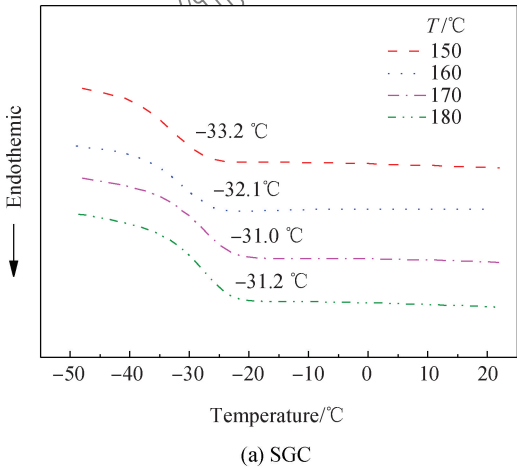


图 2 不同温度下预硫化的 SGC、纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of SGC, pure NBR and SGC/NBR(20/100) composites precured under different temperatures

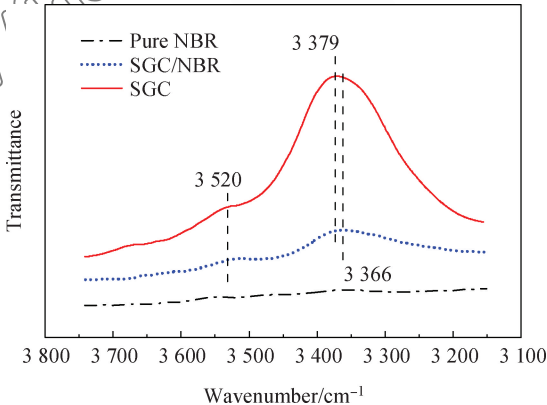


图 3 纯 NBR、SGC 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的 FTIR 谱图(SGC 的预硫化温度为 160 $^{\circ}\text{C}$)
Fig. 3 FTIR spectra of pure NBR, SGC and SGC/NBR (20/100) composites (precured temperature of SGC is 160 $^{\circ}\text{C}$)

化^[18]。分析原因应该是 SGC 上的 O—H 与 NBR 上的 C—N 之间形成了氢键, 而且该氢键的键能大于 SGC 自身 O—H 间的氢键作用。这与 DSC 曲线中 SGC/NBR 复合材料的 T_g 高于纯 NBR 基体的结果相一致。

2.3 微观形貌

图 4 为 SGC/NBR(20/100)复合材料的 TEM 照片。其中深灰色连续相区域是基体 NBR, 浅亮色区域是分布的 SGC 相。SGC/NBR(20/100)复合材料显示出明显的海岛结构, SGC 相均匀地分散在基体胶中, 且分散相尺寸都在 500 nm 以下。

在放大图中可以明显看到分散相与基体胶之间存在界面作用区(图中椭圆内), 说明两相相容性好且界面间有相互作用力。形成这种微观结构的主要原因是 SGC 与 NBR 之间形成了氢键, 并且 SGC 的支链分子 PCL 可能沿着线性分子 PEG 自由滑动扩散和进入了基体橡胶的交联结构, 从而产生了两相间分子链段的扩散和缠结。这种微观结构的形成可能是导致 SGC/NBR 复合材料的 T_g 明显升高的主要原因。

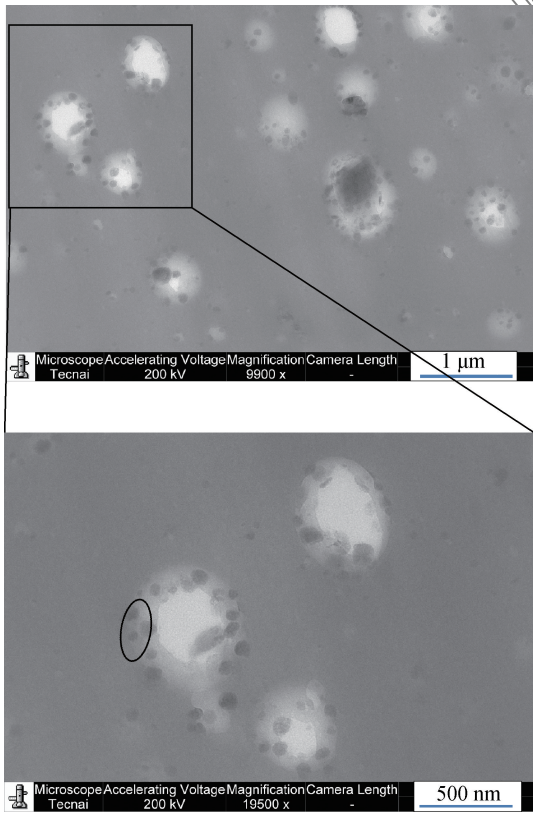
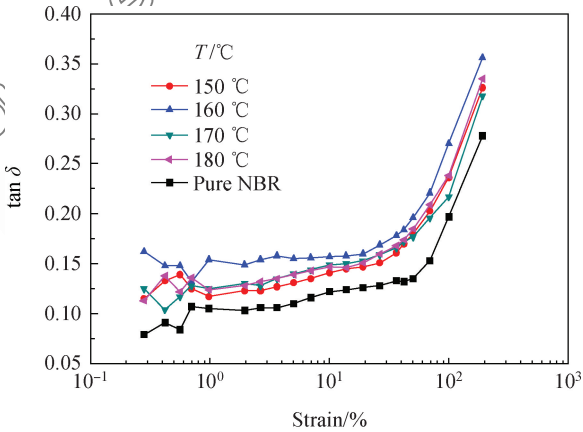


图 4 SGC/NBR(20/100)复合材料的 TEM 照片

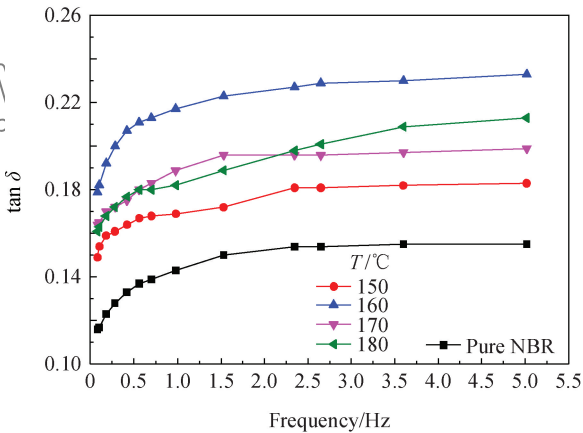
Fig. 4 TEM photographs of SGC/NBR (20/100) composites

2.4 阻尼性能

图 5 为纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的阻尼性能。应变范围为 0.28%~200%。由图 5(a)可见, 纯 NBR 硫化胶的 $\tan \delta$ 值随着应变的增加而上升, 加入预硫化 SGC 后, 复合材料的 $\tan \delta$ 值明显升高, 且在应变范围内 $\tan \delta$ 值都大于纯 NBR 硫化胶 $\tan \delta$ 值。图 5(b)为在 30 ℃ 100% 应变 0.1~5.0 Hz 频率范围内复合材料的损耗因子。随着频率的增加, 全部样品的 $\tan \delta$ 值呈上升趋势。与纯 NBR 硫化胶相比, SGC/NBR(20/100)复合材料的 $\tan \delta$ 值明显提高。结合图 5(a)和图 5(b)的数据可知, SGC 的预硫化温度直接影响了复合材料的动态力学性能。随着预硫化温度的升高, 复合材料的阻尼性能先增强后又减弱, 综合来看, 160 ℃ 下预硫化的 SGC 所制备的复合材料表现出了最好的阻尼效果。一般来说, 聚合物大分子内部摩擦越强, 其损耗因子值越高, 材料的阻尼性能



(a) Variation with dynamic strain sweep



(b) Variation with dynamic frequency sweep

图 5 纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100)复合材料的阻尼性能

Fig. 5 Damping performance of pure NBR and SGC/NBR(20/100) composites

越好。 $\tan \delta$ 值的提高说明 SGC/NBR 复合材料具有优异的阻尼性能,分析原因是 SGC 所具有的独特滑轮效应使支链分子 PCL 沿主链自由滑动并与 NBR 分子链相互扩散、缠结形成界面作用区,以及在 SGC 与 NBR 之间形成了氢键。SGC 作为应力集中点,受到外部剪切力时,通过界面作用首先变形吸收能量。主链原子受相邻原子或原子基团的外层电子云的排斥作用,使分子链段中 σ 单键的内旋转受阻,旋转时需要消耗一定的能量以克服所受的阻力,造成损耗因子的升高。预硫化温度的改变,导致 SGC 分子链与 NBR 分子链之间的扩散效果不同,界面作用区的交联程度不同,单键内旋转时受到阻力不同。根据国际标准规定^[19],对于隔震橡胶支座,橡胶复合材料的 $\tan \delta$ 值在 0.2~5.0 Hz 频率范围和 10%~200% 应变范围内应大于 0.1,从图 5 中可以看出,SGC 的加入使复合材料 $\tan \delta$ 值显著升高并超过国际标准对隔震橡胶支座的要求,是高阻尼抗震橡胶支座的理想橡胶材料。

2.5 力学性能

图 6 为不同预硫化温度 SGC/NBR(20/100) 复合材料应力-应变曲线。表 2 为纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100) 复合材料的力学性能。由表 2 可以看出,纯 NBR 硫化胶的拉伸强度低、拉断伸长率低、定伸应力高。加入预硫化的 SGC 后,SGC/NBR 复合材料的拉伸强度由 2.29 MPa 上升到 8.2 MPa,拉断伸长率由 361% 上升到 494%。当复合材料受到外部拉伸作用时,SGC 作为应力集中点,变形过程中吸收断裂能,此外,在两相界面的作用下,由于“滑轮效应”分散相 SGC 交联点可以沿着主轴分子链滑动到最佳的位置,使得聚合物分子链段共同分担外力,从而减少了复合材料内部的应力集中效应,减少了分子链段的断裂,使拉伸强度和断裂伸长率提高,SGC 的“滑轮效应”示意图^[20] 如图 7 所示。SGC/NBR 复合材料在 100% 和 300% 拉伸下

的定伸应力与纯 NBR 相比明显降低,SGC 作为一种超低强度的材料,它的加入降低了 NBR 在复合材料中的相对含量,并且 SGC 的“滑轮效应”使其在小应力下即可发生分子链段的滑移产生大变形。SGC 与 NBR 之间的氢键作为一种物理作用力明显弱于化学键,所以复合材料在拉伸时表现出小应力大变形的特征。图 6 中纯 NBR 的应力-应变曲线没有分子链段取向的特征,而复合材料的拉伸应力在应变大于 370% 时快速增加,曲线明显上翘,呈现分子链段取向的特征。对于交联结构,当交联程度不大

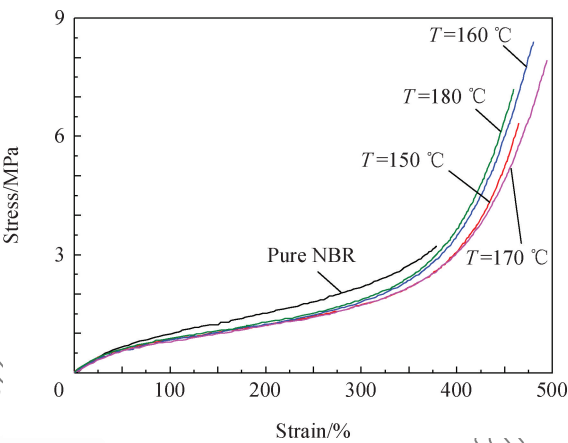


图 6 不同预硫化温度纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100) 复合材料应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of pure NBR and SGC/NBR (20/100) composites precured under different temperatures

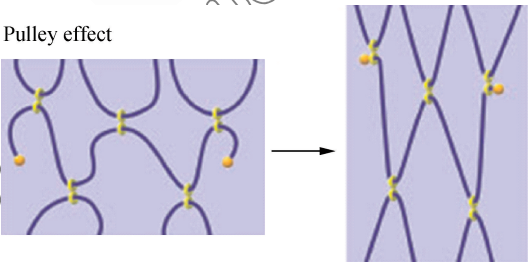


图 7 SGC 的“滑轮效应”示意图^[20]

Fig. 7 “Pulley effect” illustration of SGC^[20]

表 2 纯 NBR 和 SGC/NBR(20/100) 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of pure NBR and SGC/NBR (20/100) composites

Property	SGC/NBR composites				
	0/100	20/100(T=150 °C)	20/100(T=160 °C)	20/100(T=170 °C)	20/100(T=180 °C)
Stress at 100%/MPa	0.98	0.81	0.81	0.75	0.88
Stress at 300%/MPa	2.19	1.66	1.75	1.65	1.89
Tensile strength/MPa	2.29	6.07	8.2	7.66	7.34
Elongation at break/%	361	465	480	494	460
Shore A hardness	58	55	56	56	57
Permanent set/%	0	2	2	2	2

时,对分子链的柔性影响不大;当交联程度达到一定程度时,原子或原子基团绕单键内旋转困难,构象数减少,严重影响分子链的柔性,减弱材料的拉伸取向趋势。预硫化温度的升高引起SGC交联程度升高,内旋转受阻程度增加,分子链柔性改变,SGC分子链与NBR分子链之间的扩散效果不同,引起界面相互作用力不同。滑轮效应在均衡SGC各链段张力的同时也引起NBR分子链段沿作用力方向排列形成取向束,使材料呈现拉伸取向。SGC预硫化温度的不同导致界面间力的传递效果不同,使NBR分子链段不能有效沿作用力方向排列,各复合材料取向效果不同。随着SGC预硫化温度的升高,复合材料的力学性能先升高后下降,其中加入160℃预硫化SGC制备的复合材料的力学性能最好。这与RPA中加入160℃预硫化SGC的复合材料的阻尼效果最好相辅证。表2中列出了SGC/NBR复合材料的硬度和永久变形,数据结果显示复合材料具有小变形和低硬度的特点。

3 结 论

(1) 采用一种新型滑动接枝共聚物(SGC)制备SGC/丁腈橡胶(NBR)复合材料。TEM照片中复合材料微观呈海岛结构,SGC作为分散相均匀分散在NBR基体中,SGC分散相的相态尺寸为亚微米级,并且两相间形成了明显的界面作用区。

(2) 加入不同预硫化SGC后,复合材料的玻璃化转变温度(T_g)升高,损耗因子 $\tan \delta$ 值显著增大,这归结于预硫化SGC与基体之间形成的分子间氢键以及SGC与NBR之间分子链段的相互扩散和缠结,从而限制了NBR分子链段的运动,引起 T_g 的逐渐升高以及能量的大量损耗。另外,SGC预硫化温度的变化对复合材料的 T_g 影响不是很明显。

(3) 随着SGC预硫化温度的升高,复合材料的力学及阻尼性能先增强后减弱。预硫化温度的升高使SGC内部交联程度逐渐提高,相邻交联点之间的平均链长变小,滑轮网络结构更加稳固,相应的交联程度的提高也影响了SGC分子链的柔性,减弱了分子间氢键以及SGC与NBR之间分子链段的相互扩散和缠结作用。当预硫化温度为160℃时,SGC/NBR复合材料的各项性能达到最优。SGC/NBR复合材料表现出了高力学性能和阻尼性能,在抗震橡胶支座领域有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] ANDREI A G, KIRILL F, OLGA G. Using elastomers and rubbers for heat conduction damping of sound and vibrations[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2638-2641.
- [2] WANG Y Q, WANG Y, ZHANG H F, et al. A novel approach to prepare a gradient polymer with a wide damping temperature range by insitu chemical modification of rubber during vulcanization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(14): 1162-1167.
- [3] 梁威,杨青芳,薛丹,等. 减震用橡胶材料及其应用[J]. *合成橡胶工业*, 2006, 29(4): 313-316.
LIANG W, YANG Q F, XUE D, et al. Shock absorbing rubbers and their applications[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2006, 29(4): 313-316 (in Chinese).
- [4] ISMAIL H, SUZAIMAH S. Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends: Dynamic properties, curing characteristics and swelling studies[J]. *Polymer Testing*, 2000, 19(8): 879-888.
- [5] PATTANAWANIDCHAI S, SAEQUI P, SIRISINHA C. 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(6): 2218-2224.
- [6] HOURSTON D J, SCHAFER F U. Polyurethane/polystyrene one-shot interpenetrating polymer networks with good damping ability: Transition broadening through crosslinking, internetwork grafting and compatibilization[J]. *Polymers for Advanced Technology*, 1996, 7(4): 273-280.
- [7] QIAO B, ZHAO Y, ZHANG L Q. A combined experiment and molecular dynamics simulation study of hydrogen bonds and free volume in nitrile-butadiene rubber/hindered phenol damping mixtures[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24): 12339-12348.
- [8] ELASSER M S, HU R, DIMONIE V L, et al. Morphology design and characterization of IPN-containing structured latex particles for damping applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 153(1-3): 241-253.
- [9] WU C F, YAMAGISHI T A, NAKAMOTO Y A, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylen and hindered phenol. I. Dynamic mechanical properties[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(17): 2285-2295.
- [10] WU C F, YAMAGISHI T A, NAKAMOTO Y A, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylen 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.

- [11] WU C F, YAMAGISHI T A, NAKAMOTO Y A, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylen and hindered phenol. III. Influence of the molecular weight and chlorine content of the polymer on the viscoelastic properties[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2000, 38 (22): 2943-2953.
- [12] SONG M, ZHAO X Y, ZHANG L Q, et al. Microstructure and dynamic properties analyses of hindered phenol AO-80/nitrile-butadiene rubber/poly (vinyl chloride): A molecular simulation and experimental study[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2015, 24(1): 41-51.
- [13] ZHAO X Y, XIANG P, TIAN M, et al. Nitrile butadiene rubber/hindered phenol nanocomposites with improved strength and high damping performance[J]. Polymer, 2007, 48(20): 6056-6063.
- [14] KOHZO I. Novel cross-linking concept of polymer network; Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with greely govable junctions[J]. Polymer Journal, 2007, 39(6): 489-499.
- [15] WANG X S, KIM H K, FUJITA Y. Relaxation and reinforcing effects of polyrotaxane in an epoxy resin matrix[J]. Macromolecules, 2006, 39(3): 1046-1052.
- [16] JUN A, TOSHIYUKI K, KOHZO I. Preparation of a "sliding graft copolymer", an organic solvent-soluble polyrotaxane containing mobile side chains, and its application for a crosslinked elastomeric supramolecular film[J]. Soft Matter, 2008, 4(2): 245-249.
- [17] KOICHI M, KOHZO I. Structure and dynamics of polyrotaxane and slide-ring materials[J]. Polymer, 2010, 51(4): 959-967.
- [18] ZHAO X Y, CAO Y J, ZOU H, et al. Structure and dynamic properties of nitrile-butadiene rubber/hindered phenol composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123 (6): 3696-3702.
- [19] International Standards Organization. Elastomeric seismic protection isolators—Part 1: Test methods: 22762-1 [S]. British: ISO, 2005.
- [20] KOHZO I. Slide-ring materials using topological supramolecular architecture[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2010, 14(2): 28-34.

Sliding graft copolymer/nitrile butadiene rubber composites and its damping property

GENG Xiaoyan¹, GUO Datong¹, ZHAO Detao¹, WANG Wencai^{1, 2},

ZHAO Xiuying^{1, 2*}, ZHANG Liquan^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Sliding graft copolymer (SGC)/nitrile butadiene rubber (NBR) composites were prepared by blending NBR with presulfiding SGC. The effects of presulfiding temperature on internal structure and dynamic mechanical properties of the composites were investigated by DSC, rubber processing analyzer (RPA), TEM, FTIR, etc. The results show that the sea island structure forms: with SGC as the dispersed phase in NBR matrix. The intermolecular hydrogen bonds are formed between NBR macromolecule, leading to good compatibility and apparent interfacial interaction region. Compared with the pure NBR matrix, the glass transition temperature for SGC/NBR composites increase and the mechanical properties such as the tensile strength and elongation at break of composites increase significantly with stretch orientation because of the existence of the interfacial interaction region. Due to the diffusion and hydrogen bonding between SGC and NBR molecular chains, the internal rotation of the molecular chain σ single bond is hindered, so composites need to consume energy to overcome the resistance when rotating, resulting in significantly increase of loss factor. Especially, the damping property of composite with the SGC precured at 160 °C is best. The SGC/NBR composites exhibite excellent damping properties in the range of the vibration frequency and strain deformation of the building and could be expected to have important applications as a high damping seismic isolators.

Keywords: sliding graft copolymer; nitrile butadiene rubber; damping; seismic isolator; hydrogen bonds; pulley effect