



杜仲橡胶-丁苯橡胶复合体系的共硫化及其动静态力学性能

邓琳惠 殷德贤 向万坤 孙泉 丁晓冬 赵秀英

Co-vulcanization of eucommia ulmoides gum-styrene butadiene rubber composite system and its dynamic and static mechanical properties

DENG Linhui, YIN Dexian, XIANG Wankun, SUN Quan, DING Xiaodong, ZHAO Xiuying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220105.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

芳纶纤维对炭黑/丁苯橡胶复合材料疲劳行为的影响

Influence of aramid fiber on the fatigue performance of carbon black/styrene butadiene rubber composites
复合材料学报. 2018, 35(8): 2177–2184 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171023.001>

发泡CaCO₃/杜仲胶形状记忆复合材料的制备与表征

Preparation and characterization of foamed CaCO₃/eucommia ulmoides gum shape memory composites
复合材料学报. 2018, 35(8): 1994–2001 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.005>

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

Viscoelastic damping properties of natural rubber–epoxidized natural rubber composites
复合材料学报. 2018, 35(3): 537–544 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170523.001>

有机支架结构对丁苯橡胶/乙烯-醋酸乙烯共聚物复合发泡材料性能的影响

Effect of organic scaffold structure on properties of styrene butadiene rubber/ ethylene vinyl acetate composite foams
复合材料学报. 2021, 38(7): 2123–2131 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.001>

表面功能化纳米SiO₂的制备及其在溶液聚合丁苯橡胶-顺丁橡胶中的应用

Preparation of surface functionalized nano SiO₂ and its application in solution polymerized styrene butadiene rubber-polybutadiene rubber
复合材料学报. 2020, 37(7): 1703–1712 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.002>

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

Preparation and damping properties of hindered phenol AO-60/nitrile butadiene rubber-epoxidized natural rubber-natural rubber composites
复合材料学报. 2019, 36(8): 1796–1803 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181030.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220105.001

杜仲橡胶-丁苯橡胶复合体系的共硫化 及其动静态力学性能



分享本文

邓琳健¹, 殷德贤¹, 向万坤¹, 孙泉¹, 丁晓冬², 赵秀英^{*1}

(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. 中国船舶工业系统工程研究院, 北京 100094)

摘要: 将杜仲橡胶(EUG)与丁苯橡胶(SBR)共混, 制备了EUG-SBR橡胶复合材料。通过剥离实验和拉伸实验表征其共硫化的情况; 通过拉伸实验, SEM、DMA和XRD研究了EUG含量对复合材料动静态性能的影响。结果表明, 硫化体系: 促进剂N,N-二环己基-2-苯并噻唑磺酰胺(DZ)的质量比为1.0%(以EUG-SBR的质量为基准, 下同)、促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)0.1%、硫磺1.5%可以使两种橡胶达到更好的共硫化, 剥离强度达到4.2 kN/m, EUG-SBR(EUG:SBR质量比为70:30)复合材料的拉伸强度达到6.3 MPa。复合材料中的EUG晶区主要以 β 晶型存在, 随着EUG含量增多, 复合材料的结晶度和熔融温度明显提高。EUG相的引入会使复合材料的损耗因子峰值 $\tan\delta_{max}$ 下降, 同时大幅提高复合材料的储能模量, 在10°C时EUG-SBR复合材料的储能模量会从质量比5%EUG时的 3.0×10^6 Pa提高到35%EUG时的 1.7×10^7 Pa。同时晶区的存在起到物理交联点的作用, 提升复合材料的拉伸强度和定伸应力。

关键词: 杜仲橡胶; 丁苯橡胶; 共硫化; 阻尼; 模量; 晶体; 渗透

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)12-5892-09

Co-vulcanization of eucommia ulmoides gum-styrene butadiene rubber composite system and its dynamic and static mechanical properties

DENG Linhui¹, YIN Dexian¹, XIANG Wankun¹, SUN Quan¹, DING Xiaodong², ZHAO Xiuying^{*1}

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Systems Engineering Research Institute of China State Shipbuilding Cooperation, Beijing 100094, China)

Abstract: Eucommia ulmoides gum (EUG) was blended with styrene butadiene rubber (SBR) to prepare EUG-SBR composites. The co-vulcanization was characterized by stripping experiments and tensile experiments, and the effect of EUG content on the dynamic properties of the composites was studied via tensile experiment, SEM, DMA and XRD. The results display that the prepared sulfide formula (mass ratio of accelerator N, N-dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide (DZ) 1.0% (based on the mass of EUG-SBR), accelerator tetramethylthiuram disulfide (TMTD) 0.1%, sulfur 1.5%) could achieve better co-vulcanization of the two rubbers. The stripping strength of the two rubbers reaches 4.2 kN/m and the tensile strength (mass ratio of SBR : EUG=70 : 30) could reach 6.3 MPa. The EUG phase in the composites mainly exists in β -crystalline form, and with the EUG content increasing, the crystallinity and melt temperature of the composites are significantly improved. The introduction of EUG decreases the peak loss factor $\tan\delta_{max}$ value and increases the storage modulus of the composites. At temperatures of 10 °C, the storage modulus of EUG-SBR composites increases from 3.0×10^6 Pa (with 5% mass of EUG) to 1.7×10^7 Pa (with EUG of 35%). At the same time, the presence of crystal zone plays a role of physical crosslinking points to improve the tensile strength and

收稿日期: 2021-11-02; 修回日期: 2021-12-14; 录用日期: 2021-12-19; 网络首发时间: 2022-01-05 12:55:35

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220105.001>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0306904)

通信作者: 赵秀英, 博士, 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: 邓琳健, 殷德贤, 向万坤, 等. 杜仲橡胶-丁苯橡胶复合体系的共硫化及其动静态力学性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5892-5900.

DENG Linhui, YIN Dexian, XIANG Wankun, et al. Co-vulcanization of eucommia ulmoides gum-styrene butadiene rubber composite system and its dynamic and static mechanical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5892-5900(in Chinese).

fixed elongation stress of composites.

Keywords: eucommia ulmoides gum; styrene butadiene rubber; co-vulcanization; damping; storage modulus; crystal; percolation

阻尼材料在国民经济建设、国防建设中发挥着越来越重要的作用^[1]。由于橡胶阻尼复合材料具有独特的黏弹性, 可将声能或振动能量转化为热能耗散, 因此橡胶阻尼复合材料可以用来制作吸声覆盖层、隔振支座等^[2-3]。随着国家和社会需求的发展, 橡胶阻尼材料常常需要在压力下继续保持其阻尼能力^[4], 而在受压状态下, 橡胶分子链的聚集状态改变、自由体积减小^[5], 导致了其阻尼能力的演变。而高储能模量材料在受压状态下能更好地保持其阻尼吸声能力^[6], 因此, 研究新型高储能模量橡胶阻尼复合材料成为当下研究热点。

近年来, 随着我国工业的迅猛发展, 对橡胶等原材料的需求大幅提高。而我国天然橡胶产量较低, 橡胶原材料长期依赖进口。因此, 在过去的十几年中, 从我国分布广泛的杜仲树中提炼杜仲橡胶(EUG)得到了越来越多的关注和研究^[7-8]。EUG分子结构为反式1,4-聚异戊二烯, 是天然橡胶(NR)的同分异构体^[9]。其独特的反式结构使EUG在常温下为结晶状态。一般情况下, 其晶体有α和β两种, α晶体的熔点为62℃, β晶体的熔点为52℃^[10-11]。EUG在硫化过程中存在着三个交联阶段^[11], 每个阶段都会有不同的微观结构和宏观性能, 与之对应可以开发出三种性能不同的材料。Dong等^[12]将EUG与NR共混制备了NR/EUG橡胶纳米复合材料, 研究发现, 当EUG含量控制在30%以下时, 复合材料综合性能较好, 添加10%EUG(NR和EUG质量比为9:1)的NR/EUG复合材料的滚动阻力降低了25.6%, 耐磨性能提高了9.5%。Cao等^[13]将EUG与丁苯橡胶(SBR)共混制备了SBR/EUG复合材料, 研究发现, 与纯SBR相比, SBR/EUG(质量比=70:30)复合材料的平均吸声系数在2.5 MPa、3~8 kHz下提高了24.23%。

SBR是一种通用合成橡胶, 其分子链中含有苯环侧基, 在分子链段运动时空间位阻会影响分子内旋转和摩擦运动, 表现出良好的阻尼吸声性能。但SBR存在强度和储能模量较低等问题^[14-15], 前人通过多种改性方法提高SBR的储能模量与综合性能。Li等^[16]采用喷雾干燥法制备了石墨烯/SBR纳米复合材料, 研究发现填料良好的分散性和石墨烯与橡胶基体之间的强界面黏合使复合材

料具备高模量。当石墨烯的体积分数为15vol%时, 相对于纯SBR, 复合材料的玻璃态和高弹态模量分别提高了393.7%和9159.6%。Zhang等^[17]发现使用二氧化硅代替炭黑可以显著提高SBR模量。但这些提高模量的方式中, 大部分通过填充纳米材料来提高, 少有文献通过并用橡胶的方式提高SBR模量。EUG作为一种天然高分子材料, 环境友好且其易结晶, 杨氏模量高, 双键含量高, 可以与其他橡胶材料实现共交联, 避免出现应力集中, 提高强度和模量。因此, 本工作计划引入EUG来提高SBR的储能模量, 使SBR能更好地在受压条件下保持阻尼能力。

为了使EUG-SBR复合材料具有优良的力学性能和阻尼性能, 必须解决EUG与SBR的共硫化问题。共硫化是指同一硫化条件下共混胶的不同组分同时达到正硫化, 形成相界面的共交联^[18]。共硫化是橡胶科学中的重要科学问题, 解决好共硫化问题可以使应力传递, 避免造成应力集中, 使两种橡胶的优势得以充分发挥。本文研究了EUG与SBR的共硫化问题, 探索了EUG与SBR的最优共硫化配方, 研究了EUG对SBR力学性能和阻尼性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR, 牌号1502), 中国石油吉林石化公司; 杜仲橡胶(EUG), 山东贝隆杜仲生物工程有限公司; 促进剂、硫磺等其他材料均为橡胶行业市售工业级化工产品。

1.2 配方及工艺

1.2.1 EUG-SBR共硫化研究配方及工艺

实验中所需配方如表1所示。

为了避免硫化剂、促进剂在胶料中迁移的影响, 本工作采用两种橡胶先单独混炼, 再按照质量比EUG:SBR=30:70称取进行共混的制备工艺。

EUG-SBR混炼胶停放24 h后, 采用平板硫化机制备复合材料硫化胶, 硫化温度为150℃, 压力为15 MPa, 硫化时间通过无转子硫化仪(高铁检测仪器)测定。

将两种橡胶分别混炼后, 停放24 h, 按照GB/T 2791—1995^[19], 将两种混炼胶放入4 mm厚

的模具中，在平板硫化机上于150℃、15 MPa条件下硫化制备剥离试样。

1.2.2 EUG-SBR 复合材料制备配方及工艺

选取实验配方2为基本配方，将EUG与SBR各自混炼，然后将SBR混炼胶和EUG混炼胶在热

辊上按照质量比EUG:SBR=0:100、5:95、15:85、25:75、35:65进行共混，混炼均匀后制得EUG-SBR混炼胶。

EUG-SBR复合材料硫化胶制备与1.2.1节中硫化胶制备方式相同。

表1 杜仲橡胶-丁苯橡胶(EUG-SBR)共硫化研究用配方

Table 1 Formulations for eucommia ulmoides gum-styrene butadiene rubber (EUG-SBR) co-vulcanization research

Formulation	Raw rubber	ZnO	Stearic acid (SA)	Accelerator CZ	Accelerator DZ	Accelerator NS	Accelerator TMTD	Insoluble sulfur (S)	%
Formulation 1	100	4	1	0.8	-	-	-	1.8	
Formulation 2	100	4	1	-	1	-	0.1	1.5	
Formulation 3	100	4	1	-	-	1	-	1.5	

Notes: CZ—N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide; DZ—N, N-dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide; NS—N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfonamide; TMTD—Tetramethylthiuram disulfide.

1.3 测试与表征

采用高铁检测仪器(东莞)有限公司生产的M-3000A型无转子硫化仪进行硫化特性测试。测试样品两面垫玻璃纸，测试温度为150℃。

采用高铁检测仪器(东莞)有限公司生产的AI-7000S1型伺服控制拉力试验机，按照标准GB/T 528—2009^[20]测量拉伸强度、拉断伸长率、定伸应力等，按照GB/T 2791—1995^[19]测试剥离强度。

采用上海化工机械四厂生产的XY-1型邵尔A硬度计，按照标准GB/T 531.1—2008^[21]进行硬度测量。

采用法国01dB-Metra-vib公司生产的VA3000型DMA仪测试样品的动态黏弹性。裁样尺寸为20 mm×6 mm×2 mm，扫描温度范围为-80~80℃，频率为10 Hz，应变为0.3%，升温速度3℃/min，拉伸模式。

采用法国布鲁克公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射，测试样品的结晶状态及确定样品晶型。实验的扫描速度设置为3°/min，扫描范围为5°~30°。

采用瑞士Mettler-Toledo公司的204F1型差示量热仪(DSC)测试样品的结晶熔融焓和玻璃化转变温度。氮气保护下，消除热历史后，迅速降温至-70℃，保温5 min，然后以10℃/min速度升温至80℃，记录升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同配方对EUG和SBR共硫化的影响

2.1.1 不同配方EUG-SBR复合材料的硫化特性

图1为三种不同配方的EUG-SBR复合材料的硫化曲线。可以看出，随着硫化反应的进行，橡胶分子链缠结程度和分子间交联程度增加，分子

链间滑移阻力增大，达到了更加完善的共硫化状态，扭矩值上升。此外，三种配方的硫化速度都比较快，这是由于三种促进剂都是次磺酰胺类促进剂，该类促进剂有焦烧时间长、硫化速度快等特点。配方2与配方1和配方3相比，其焦烧时间变短。这是由于配方2中的超速促进剂TMTD有两个活性基和两个促进基，硫化时析出活性硫原子参加硫化反应，使焦烧时间变短。还可以看出，三种配方胶料的扭矩差值不大，说明其交联密度相差不大，对力学性能的影响可以忽略不计。

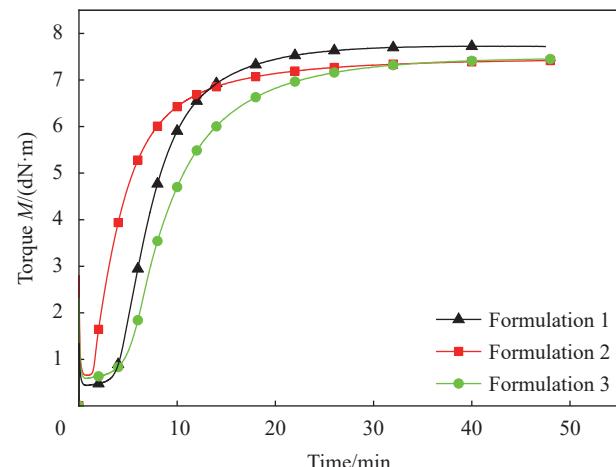


图1 不同配方EUG-SBR复合材料的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of different formula EUG-SBR composites

2.1.2 不同配方EUG-SBR复合材料的剥离强度

剥离强度反映了复合材料两种界面间的牢固度。图2为不同配方EUG和SBR的剥离实验位移-剥离力曲线。在曲线中选取长度为5 cm的一段稳定剥离距离，对其中的剥离力取平均值，通过计

算得出不同配方 EUG-SBR 复合材料的剥离强度, 如表 2 所示。可以看出, 配方 2 的剥离强度最高, 达到了 4.2 kN/m (相对于配方 1 提升了 225%, 相对于配方 3 提升了 82.6%), 说明配方 2 可以使 EUG 和 SBR 两种橡胶界面生成更多的硫磺交联键。这可能是由于相对于促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次碘酰胺 (CZ) 和促进剂 N,N-二环己基-2-苯并噻唑次碘酰胺 (DZ) 分子中存在的三个苯环使其位阻大, 硫化时从硫化速度慢的橡胶迁移到硫化速度快的橡胶更困难, 在两种橡胶的界面可以形成更多的化学交联, 将 EUG 大分子和 SBR 大分子链接起来, 使其剥离强度更高。

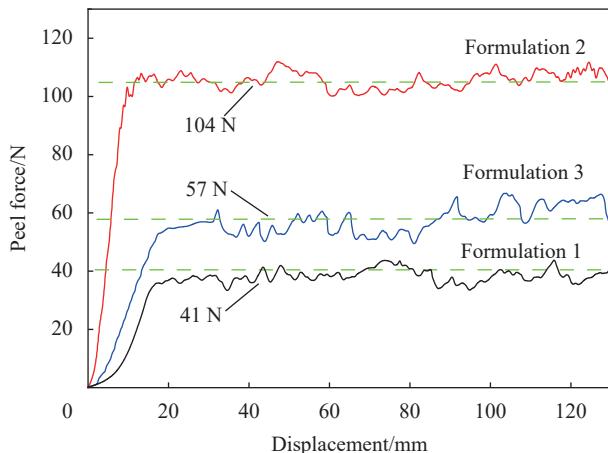


图 2 不同配方 EUG-SBR 复合材料的剥离力-位移曲线

Fig. 2 Peeling force-displacement curves of different formula EUG-SBR composites

表 2 不同配方 EUG-SBR 复合材料的剥离强度
Table 2 Peel strength of different formula EUG-SBR composites

Formulation	Average peel force/N	Peel strength/(kN·m ⁻¹)
Formulation 1	41	1.6
Formulation 2	104	4.2
Formulation 3	57	2.3

2.1.3 不同配方 EUG-SBR 复合材料的力学性能

如图 3 和表 3 所示, 配方 1、配方 2、配方 3 的拉伸强度分别为 2.9 MPa 、 6.2 MPa 、 5.1 MPa , 300% 定伸应力分别为 2.0 MPa 、 3.2 MPa 、 2.8 MPa 。在应变超过 300% 的时候, 三种配方 EUG-SBR 复合材料的应力应变曲线均开始上翘, 但配方 2 的曲线上翘最明显, 配方 3 次之, 配方 1 上翘幅度最小, 说明配方 2 的复合材料在受拉伸时较多的分子链进行了伸直排列。在复合材料中, EUG 质

量比为 30%, 其在复合材料中为纳米级晶粒的存在, 且晶粒间距离足够接近。在复合材料拉伸过程中, EUG 晶粒与 SBR 的相互作用力强, 就会诱导大部分 SBR 分子链伸直平行排列, 相互作用力弱, 只能诱导一部分 SBR 分子链伸直排列, 而橡胶的拉伸强度和定伸应力由伸直链在整体橡胶分子链中的比例决定^[22]。从图 3 中可以看出, 配方 2 使复合材料在拉伸时诱导更多的 SBR 分子链伸直排列, 使复合材料的定伸应力和拉伸强度更高。因此, 配方 2 能使 EUG 晶粒和 SBR 分子链相互作用更强, 共硫化效果好。

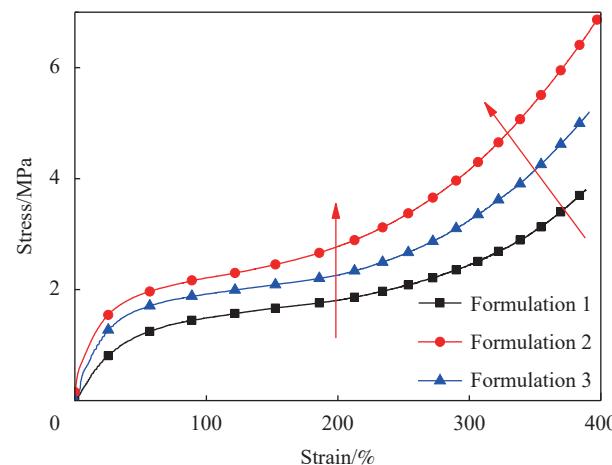


图 3 不同配方 EUG-SBR 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of different formula EUG-SBR composites

通过上述剥离强度和拉伸实验的探讨, 可以看出配方 2 是较理想的两种橡胶共硫化配方。因此在后续实验中选取配方 2 为基本配方, 通过改变 EUG 含量探究其对复合材料性能的影响。

2.2 EUG-SBR 复合材料的动静态性能

2.2.1 EUG-SBR 复合材料的微观相态

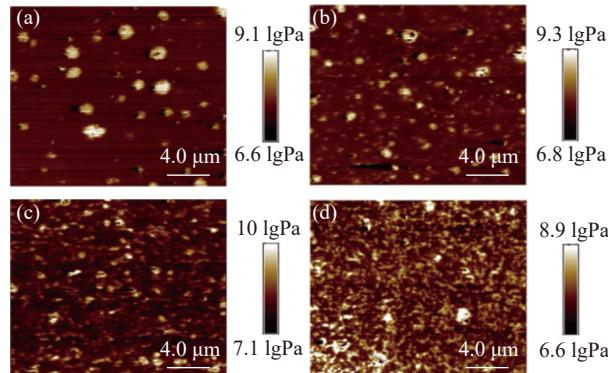
复合材料的微观相态决定了其力学性能。图 4 是不同配比 EUG-SBR 复合材料的 AFM 对数模量图。可见, 连续相为深色区域, 模量低, 对应 SBR 组份。白或浅灰色的分散相对应着模量高的 EUG 组份, EUG 的结晶和有序排列赋予了它高模量特性。EUG 含量为 5% 和 15% 时, 复合材料呈现海岛结构, 大部分岛相大小在 600 nm 左右, 这是由于 EUG 在混炼时被强剪切力分散在 SBR 中。当 EUG 为 25% 时, EUG 含量变多, 岛相数量变多, 并出现了部分颗粒连在一起的情况, 这时由于混炼时 EUG 被剪切成小颗粒后, 又有机率重新结合在一起。当 EUG 含量为 35% 时, EUG 变为山脊状样, 这是由于 EUG 颗粒粘结在一起形成的, 且数

表 3 不同配方 EUG-SBR 复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of different formula EUG-SBR composites

Formulation	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Stress at 100%/MPa	Stress at 300%/MPa	Hardness (Shore A)
Formulation 1	2.9	383	1.3	2.0	51
Formulation 2	6.2	416	1.7	3.2	60
Formulation 3	5.1	429	1.6	2.8	58

量更多，几乎布满整个材料表面。同时可以看到，当 EUG 含量为 15% 及以下时，EUG 岛相之间的距离较大，随着 EUG 的含量进一步增加，EUG 晶粒之间的距离缩小，且大部分晶粒都不超过 1 μm，这就会使同一个 SBR 分子链接到两个 EUG 晶粒之间成为可能，在拉伸时促使 SBR 伸直排列，有助于提升其拉伸强度。



(a)-(d)) EUG-SBR mass ratios of 5 : 95, 15 : 85, 25 : 75 and 35 : 65

图 4 EUG-SBR 复合材料的 AFM 对数模量

Fig. 4 AFM logarithmic modulus of EUG-SBR composites

2.2.2 EUG-SBR 复合材料的结晶性能

为了探究 EUG-SBR 复合材料的结晶性能和热性能，不同配比的 EUG-SBR 复合材料 DSC 测试结果如图 5 所示。可以看出，纯 SBR 的玻璃化转变温度 T_g 为 -44.5°C，EUG-SBR(EUG/SBR=35 : 65) 复合材料的 T_g 降低到 -46.6°C。据文献 [7] 报道，EUG 的 T_g 为 -68°C，低于 SBR，复合材料的 T_g 向低温移动表明两者的相容性良好。

EUG 质量比为 15% 时，复合材料在 33.6°C 附近出现了一个微小的熔融峰(图 5 圆圈处)，这是 EUG 的晶体熔融导致的，随着 EUG 含量的增多，熔融峰的面积增大，这说明材料中的晶体含量变多。同时，EUG 质量比从 15% 提高到 35% 时，EUG-SBR 复合材料的结晶熔融峰温度(T_p)从 33.6°C 上升到 37.7°C，更接近纯 EUG 的 T_p (41.2°C)。这是由于复合材料中 EUG 含量增加，体系中结晶部分的比例提高，所形成的晶体更加完善，导致其熔融温度提高^[12]。

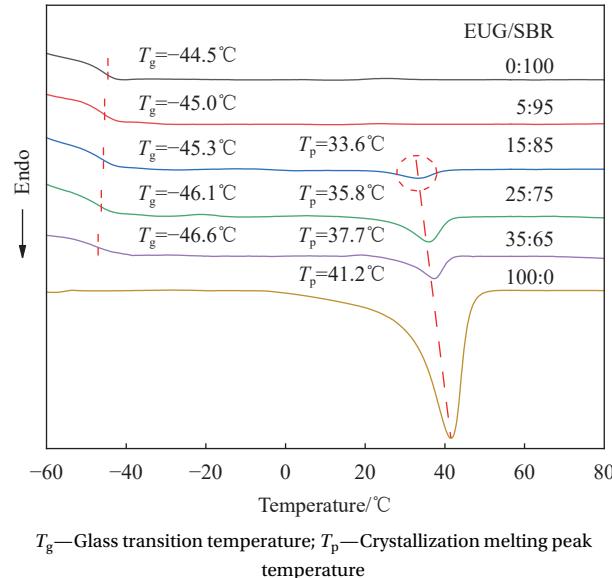
 T_g —Glass transition temperature; T_p —Crystallization melting peak temperature

图 5 EUG-SBR 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of EUG-SBR composites

为了进一步分析 EUG-SBR 复合材料的结晶性能，对不同配比 EUG-SBR 复合材料进行了广角 XRD 图谱分析，如图 6 所示。可以看到，EUG 质量比为 25% 时，XRD 图谱在 18.7° 和 22.7° 附近出现两个结晶衍射峰，且随着 EUG 含量的不断增加，EUG-SBR 复合材料的结晶衍射峰的峰强逐渐增加。通过对 XRD 图谱分峰拟合，可以根据下式计算出材料的结晶度。式中， X_c 为结晶度， I_c 、 I_a 分别为结晶衍射峰和无定型区的面积，计算结果如表 4 所示。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

查阅文献 [23-25] 可知，EUG 在 18.7°(对应晶面间距为 0.47 nm, 下同) 和 22.7°(0.39 nm) 附近的峰为 β -型结晶峰的(120) 和(200) 晶面，26.6°(0.33 nm) 附近的峰为 α -型结晶峰的(210) 晶面。 α 型结晶峰($2\theta=26.6^\circ$)在图 6 图谱中均没有看到，表明 EUG-SBR 复合材料中的 EUG 组分能够生成更多 β 晶型的球晶，而基本不产生 α 晶型的球晶。 α 晶型为热力学相对稳定的晶体，而 β 晶型为亚稳晶型，

EUG 在变温结晶过程中, β 晶型在较快的降温速率下更容易生成^[15,23-24,26]。并且, 当无定型组分 SBR 加入到 EUG 或者合成的反式 1, 4-聚异戊二烯 (TPI) 中后, 非晶态组分对 α 晶体成核和 α 晶核生长速率的抑制作用均高于 β 晶体^[23,26]。因此, 本工作所制备的 EUG-SBR 复合材料中 EUG 主要以 β 晶体的形式存在。

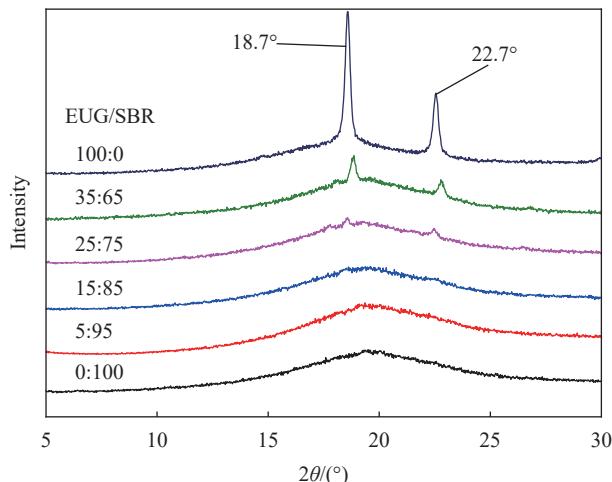


图 6 EUG-SBR 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of EUG-SBR composites

表 4 EUG-SBR 复合材料的结晶度 X_c
Table 4 Crystallinity X_c of EUG-SBR composites

EUG/SBR mass ratio	$X_c/\%$
0 : 100	0.00
5 : 95	0.00
15 : 85	1.43
25 : 75	5.33
35 : 65	7.49
100 : 0	31.12

2.2.3 EUG-SBR 复合材料的动态力学性能

图 7 是不同配比 EUG-SBR 复合材料的动态热机械分析 (DMA) 图谱。由图 7(a) 可见, 随着 EUG 的加入, 复合材料的储能模量发生了两次转变, 分别对应 SBR 的玻璃化转变和 EUG 晶区的熔融。随着 EUG 的加入, 复合材料在 -20~40°C 之间的储能模量明显提高。这是由于 EUG 在此温度范围内可以结晶, 从而提升了复合材料的模量。10°C 时 EUG-SBR 复合材料的储能模量会从 5%EUG 时的 3.0×10^6 Pa 提高到 35%EUG 时的 1.7×10^7 Pa。随着温度升高, 达到了 EUG 结晶熔融温度以后, 其晶体消失, 整个材料为无定形状态, 材料模量降低 (高于 50°C 后)。这说明 EUG-SBR 复合材料的储能模量可以通过改变 EUG 的含量进行可控调节。从图 7(b) 可以看到, EUG-SBR 复合材料只出现一个

与 SBR 玻璃化转变对应的损耗峰, 且随着 EUG 的用量增大向低温方向小幅移动, 这与 DSC 测试曲线结果一致。值得一提的是, 在 40~70°C 温度范围内, EUG 质量比为 25% 时, EUG-SBR 复合材料会出现一个较小的损耗峰, 当 EUG 含量增加到 35% 时, 损耗峰更加明显。这是由于随着温度升高, EUG 晶体逐渐熔融损耗能量导致的。此外, 图 7(b) 的曲线中没有出现明显的与 EUG 玻璃化转变对应的损耗峰, 分析原因可能是 EUG 与 SBR 的玻璃化转变温度 T_g 比较接近且共硫化效果好, 同时 EUG 添加量低且存在结晶^[15], 两者的损耗峰交叠在一起, 因此呈现了峰值下降且向低温区移动的单一损耗峰。

2.2.4 EUG-SBR 复合材料的力学性能

图 8 为不同 EUG-SBR 复合材料的应力-应变曲线, 其力学性能数据如表 5 所示。从图 8 和表 5

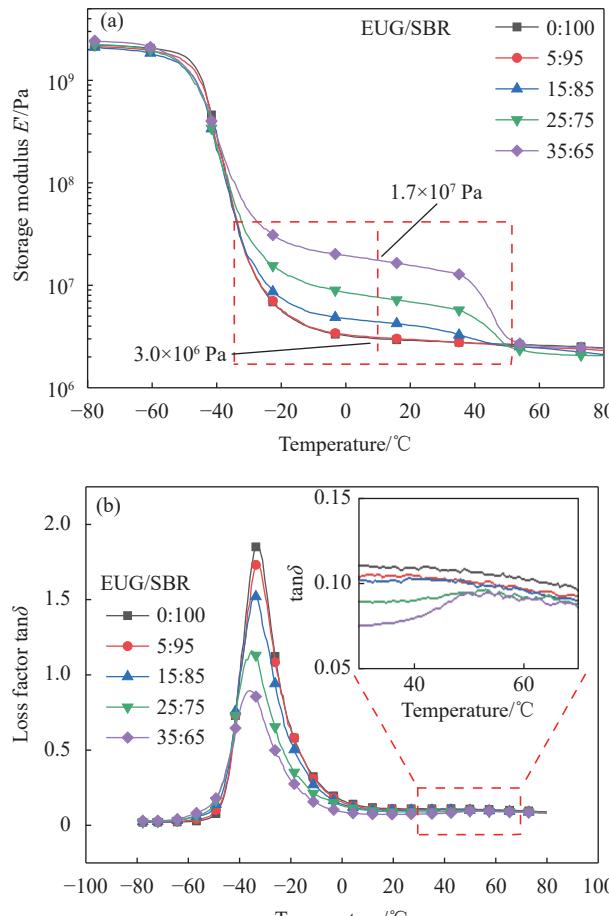


图 7 EUG-SBR 复合材料的动态热机械分析 (DMA) 图谱: (a) 储能模量-温度曲线; (b) 损耗因子-温度曲线

Fig. 7 Dynamic thermal mechanical analysis (DMA) spectra of EUG-SBR composites: (a) Storage modulus-temperature curves; (b) Loss factor-temperature curves

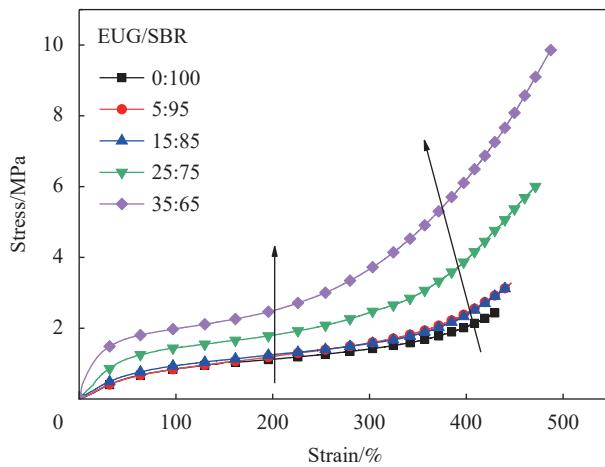


图 8 EUG-SBR 复合材料应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of EUG-SBR composites

可以看到，当 EUG 质量比在 15% 以下时 EUG-SBR 复合材料的拉伸强度和定伸应力变化不大，而当 EUG 质量比达 25% 以上时，EUG-SBR 复合材料的拉伸强度和定伸应力开始急剧提高，同时应力应变曲线在 300% 伸长率之后出现了明显的上翘，当 EUG 质量比为 35% 时复合材料的拉伸强度达到了 9.1 MPa(相当于纯 SBR 的 4 倍)，这是典型的纳米填料补强橡胶的渝渗现象。渝渗现象是指

当纳米填料在橡胶基体中质量比达到一定量的时候，纳米粒子间的距离足够近，同一橡胶分子会搭接在两个纳米填料之间，诱导绝大多数橡胶分子链伸直排列。而橡胶的拉伸强度和定伸应力由伸直链在整体橡胶分子链中的比例决定，因此当纳米填料的质量比达到一定量的时候，材料的定伸应力和拉伸强度开始急剧上升^[22]。图 4 显示，当 EUG 质量比达 25% 及以上时，晶粒之间的距离足够接近，且粒径大多在 1 μm 以下。因此在 EUG-SBR 复合材料中可以将 EUG 看作纳米填料，当体系中 EUG 含量超过渝渗阈值后，EUG-SBR 复合材料的力学性能会发生大幅增强。

值得注意的是，本工作中 EUG-SBR 复合材料的断裂伸长率都不超过 500%，普遍低于炭黑增强 SBR 复合材料体系。这是由于 EUG-SBR 复合材料中的 EUG 晶粒与橡胶分子为化学键结合，不会使橡胶分子链在 EUG 晶粒上滑动。因此，样品在受力拉伸时，只能诱导部分橡胶分子链完全伸直(这部分分子链会造成应力集中)，而另一部分橡胶分子链只能产生部分的伸直，达不到完全的伸直，导致体系的断裂伸长率低于炭黑增强的 SBR 复合材料体系。

表 5 不同 EUG 含量 EUG-SBR 复合材料力学性能

Table 5 Mechanical properties of EUG-SBR composites with different EUG contents

EUG/SBR mass ratio	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Stress at 100%/MPa	Stress at 300%/MPa	Hardness (Shore A)
0 : 100	2.2	413	0.9	1.5	41
5 : 95	2.2	389	0.9	1.5	42
15 : 85	2.6	408	1.0	1.6	44
25 : 75	5.2	464	1.4	2.3	54
35 : 65	9.1	480	1.8	3.3	61

3 结论

(1)采用硫化体系：促进剂 N, N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (DZ) 质量比为 1.0%(以 EUG-SBR 的质量为基准，下同)、促进剂二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)0.1%、硫磺 1.5% 可以使杜仲橡胶 (EUG) 和丁苯橡胶 (SBR) 达到更好的共硫化，剥离强度达到 4.2 kN/m，EUG-SBR(EUG : SBR 质量比=70 : 30) 复合材料的拉伸强度达到 6.3 MPa。

(2)在室温下 EUG-SBR 复合材料中 EUG 相产生的结晶主要以 β 晶型存在。随着 EUG 质量比增加，复合材料中的晶体越来越规整，结晶度和熔融温度明显提高。

(3) EUG 相可以显著提升 EUG-SBR 复合材料

在 -20~50°C 之间的储能模量。足够的 EUG 晶粒会在 EUG-SBR 复合材料中诱导体系分子链伸直，大幅提高复合材料的定伸应力和拉伸强度，出现渝渗效应。

参考文献：

- [1] 张聪, 胡昌飞, 林新志. SSBR分子结构对硫化胶阻尼性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2019, 34(2): 63-69.
- ZHANG Cong, HU Changfei, LIN Xinzhi. Effect of molecular structure on damping properties of solution-polymerized styrene-butadiene vulcanized rubber[J]. Development and Application of Materials, 2019, 34(2): 63-69(in Chinese).
- [2] FU Y F, KABIR I, YEOH G H, et al. A review on polymer-

- based materials for underwater sound absorption [J]. *Polymer Testing*, 2021, 96: 107115.
- [3] 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 Xiaoyan, GUO Datong, ZHAO Detao, 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).
- [4] 向平, 李豪祥, 宋昊, 等. 压力与温度对炭黑填充丁苯橡胶复合材料动静态性质影响的分子模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 93-99, 105. XIANG Ping, LI Haoxiang, SONG Hao, et al. Molecular simulation of the influence of pressure and temperature on the dynamic and static properties of carbon black filled styrene butadiene rubber composites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(3): 93-99, 105(in Chinese).
- [5] 王兵, 任伟伟, 王雯霏. 静压力下粘弹性阻尼材料自由体积分数的分子模拟研究 [J]. 材料开发与应用, 2016, 31(6): 1-5. WANG Bing, REN Weiwei, WANG Wenfei. Molecular simulation analysis for the influence of hydrostatic pressure on the free volume fraction of viscoelastic damping materials [J]. *Development and Application of Materials*, 2016, 31(6): 1-5(in Chinese).
- [6] 浦文婧, 李效东, 王清华. 高分子吸声材料吸声性能与粘弹性之间的关系 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(12): 86-89. PU Wenjing, LI Xiaodong, WANG Qinghua. Relationship between acoustical absorptivity and viscoelasticity of acoustical absorptive polymer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(12): 86-89(in Chinese).
- [7] WEI X N, PENG P, PENG F, et al. Natural polymer eucommia ulmoides rubber: A novel material [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(13): 3797-3821.
- [8] 董宇航, 赵喜源, 曹仁伟, 等. 天然杜仲胶的提取技术和应用研究现状 [J]. *弹性体*, 2020, 30(1): 68-74. DONG Yuhang, ZHAO Xiyuan, CAO Renwei, et al. Research status of extraction technology and application of eucommia ulmoides gum [J]. *China Elastomerics*, 2020, 30(1): 68-74(in Chinese).
- [9] HE X R, WANG J H, LI M X, et al. Eucommia ulmoides Oliv: Ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology of an important traditional Chinese medicine [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2014, 152(1): 14-32.
- [10] 李春霞, 辛振祥, 夏琳. 天然杜仲橡胶在橡塑方面的研究进展 [J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 78-80. LI Chunxia, XIN Zhenxiang, XIA Lin. Research progress of natural eucommia rubber in rubber and plastics [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2014, 35(1): 78-80(in Chinese).
- [11] 张继川, 薛兆弘, 严瑞芳, 等. 天然高分子材料—杜仲胶的研究进展 [J]. *高分子学报*, 2011(10): 1105-1117. ZHANG Jichuan, XUE Zhaohong, YAN Ruifang, et al. Natural polymer material-recent studies on eucommia ulmoides fum [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(10): 1105-1117(in Chinese).
- [12] DONG M J, ZHANG T X, ZHANG J C, et al. Mechanism analysis of Eucommia ulmoides gum reducing the rolling resistance and the application study in green tires [J]. *Polymer Testing*, 2020, 87(8): 106539.
- [13] CAO R W, DENG L H, FENG Z B, et al. Preparation of natural bio-based Eucommia ulmoides gum/styrene-butadiene rubber composites and the evaluation of their damping and sound absorption properties [J]. *Polymer*, 2021, 213: 123292.
- [14] GEORGE S C, NINAN K N, GROENINCKX G, et al. Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 78(6): 1280-1303.
- [15] 郭建华, 曾幸荣, 罗权焜. 橡胶阻尼减震材料的研究进展 [J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(6): 68-73. GUO Jianhua, ZENG Xingrong, LUO Quankun. Research progress of rubber damping materials [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2012, 33(6): 68-73(in Chinese).
- [16] LI Y, XU F, LIN Z S, et al. Electrically and thermally conductive underwater acoustically absorptive graphene/rubber nanocomposites for multifunctional applications [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 14476-14485.
- [17] ZHANG J C, XUE Z H, YAN R F. Damping performance of eucommia ulmoides gum [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2011, 29(2): 157-163.
- [18] 罗权焜, 郭建华. 共混橡胶的共硫化研究 [J]. *特种橡胶制品*, 2011, 32(5): 1-7. LUO Quankun, GUO Jianhua. Study on co-vulcanization of blend rubber [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2011, 32(5): 1-7(in Chinese).
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 胶粘剂T剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料: GB/T 2791—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995. Standardization Administration of the People's Republic of China. Adhesive T peel strength test method Flexible material with flexible material: GB/T 2791—1995[S]. Beijing: China Standards Press, 1995(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. Determination of tensile stress-strain properties of

- vulcanized rubber or thermoplastic rubber: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in chinese).
- [21] 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(邵尔硬度): 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. Vulcanized rubber or thermoplastic rubber indentation hardness test method Part 1: GB/T 531.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in chinese).
- [22] 王振华. 橡胶纳米增强机理及新型增强导热复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- WANG Zhenhua. Nano-reinforcement mechanism of rubber and preparation, structure and performance of new reinforced thermally conductive composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010(in chinese).
- 2010(in chinese).
- [23] YAO K C, NIE H R, LIANG Y R, et al. Polymorphic crystallization behaviors in cis-1, 4-polyisoprene/trans-1, 4-polyisoprene blends[J]. *Polymer*, 2015, 80: 259-264.
- [24] RATRI P, TASHIRO K, IGUCHI M. Experimentally-and theoretically-evaluated ultimate 3-dimensional elastic constants of trans-1, 4-polyisoprene α and β crystalline forms on the basis of the newly-refined crystal structure information[J]. *Polymer*, 2012, 53(16): 3548-3558.
- [25] ZHANG J C, XUE Z H. A comparative study on the properties of Eucommia ulmoides gum and synthetic trans-1, 4-polyisoprene[J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(7): 753-759.
- [26] WU Y F, YAO K C, NIE H R, et al. Confirmation on the compatibility between cis-1, 4-polyisoprene and trans-1, 4-polyisoprene[J]. *Polymer*, 2018, 153: 271-276.