

HNBR/AO80 共混阻尼橡胶的结构和性能

王爽 张继华 赵云峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文摘 在氢化丁腈橡胶(HNBR)中添加受阻酚 AO80,制备 HNBR/AO80 共混橡胶,以改善 HNBR 的阻尼性能。采用 DMA 和 FTIR 等方法研究了 HNBR/AO80 共混硫化体系结构和性能之间的关系,并通过热处理的方法,研究了该体系的稳定性。结果表明:由于 AO80 的羟基与 HNBR 的腈基间强氢键作用,使 HNBR/AO80 硫化体系具有较好的阻尼性能。而热处理后,硫化体系中一些与橡胶分子有氢键作用的 AO80,会不断自聚形成 AO80 的富相区、结晶、长大,形成大的结晶聚集体,导致共混体系的阻尼性能不稳定。

关键词 受阻酚,氢化丁腈橡胶,动态力学性能,阻尼,稳定性

Structure and Properties of Vulcanized HNBR/AO80 Damping Rubbers

Wang Shuang Zhang Jihua Zhao Yunfeng

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to improve the damping properties of hydrogenated nitrilebutadiene rubber (HNBR), 3,9-bis[1,1-dimethyl-2[β-(3-tertbutyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy] ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]-undecane (AO80) were added into it to prepare the vulcanized HNBR/AO80 rubbers. The relationship between the damping properties and micro-structure of this blending system was characterized by DMA & FTIR. Then the stability of this system was studied by thermal treatment at 80°C. The results showed good damping property of this blending system, which was due to the effect of intermolecular hydrogen bonds between the hydroxyl groups of AO80 and the nitrile groups of HNBR. But the damping property of this curing system become unstable after thermal treated because of the self polymerization of AO80. With the increasing of thermal treated time, large number of AO80 formed rich phase, crystallized, grew up, then formed large crystalline aggregates.

Key words Hindered phenol, Hydrogenated nitrile-butadiene rubber, Dynamic mechanical properties, Damping, Stability

0 引言

随着现代科学技术的发展,阻尼减振材料的应用已经愈来愈广泛^[1-2]。近年来有人发现添加有机小分子化合物(如受阻酚类抗氧化剂 AO60 或 AO80 等)可在聚合物内部形成氢键作用,进而提高其阻尼性能^[3-11]。本文在氢化丁腈橡胶(HNBR)中添加有机小分子 AO80 来提高阻尼性能,并研究了其结构与阻尼性能间的关系,同时考察了该共混体系的阻尼稳定性。

1 实验

1.1 原材料

HNBR,日本 Zeon 公司产品,丙烯腈含量 19% 左右;受阻酚 3,9-二[1,1-二甲基-2[β-(3-*t*-丁基-4-羟基-5-甲基苯基)]丙酰氧基乙基]-2,4,8,10-四氧

螺环(5,5)-十一烷(AO80)分子式如图 1 所示。

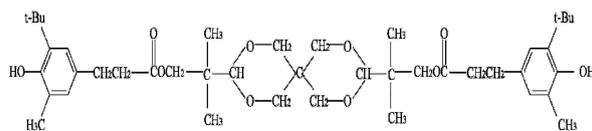


图 1 AO80 的分子式

Fig. 1 Molecular structure of AO80

1.2 试样制备

(1) 基本配方

HNBR 100 份(质量份,下同),硬脂酸 2 份,氧化锌 3 份,促进剂 TMTD 1 份,硫磺 1 份,AO80 的份数分别为:0、10、20、30、50 和 70 份。

(2) 制备工艺

将 HNBR 塑炼后,加入 AO80 混炼均匀;再将开

收稿日期:2012-11-05

作者简介:王爽,1987 年出生,硕士,主要从事特种工程塑料方面的研究。E-mail:wangs22222@163.com

炼机升温至 130℃,混炼 5 min,然后晾置至室温;再加入硫化剂和促进剂等配合剂,室温下割胶、打三角包、薄通,直至混炼均匀,下片;然后在 160℃下硫化成型(时间由橡胶的硫化时间决定)。

1.3 性能测试

样品的动态力学性能由黏弹谱仪测试(法国 METRA2VIB 公司,VA4000),测试标准为 GJB 981—1990,扫描频率为 125 Hz,扫描温度为 -30 ~ 120℃,扫描速率为 3℃/min。样品的红外光谱由傅里叶红外光谱测试仪 (FTIR) 测试,测试波数范围是 550 ~ 4 500 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} 。样品的稳定性通过在 80℃的烘箱内,分别热处理 5 和 12 d 后,观察样品动态力学性能和微观结构的变化来确定。

2 结果及讨论

2.1 AO80 含量对 HNBR/AO80 硫化胶动态力学性能的影响

图 2 为 HNBR/AO80 硫化体系的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线。可以看出:HNBR/AO80 是相容体系,不同 AO80 含量的阻尼全温谱均呈现单一转变峰。随着 AO80 含量的增加,共混体系的 T_g 明显向高温方向移动,由 -18.6℃增加到 18.95℃。同时,相对于纯的 HNBR,其最大阻尼值由 1.86 提高到 2.27,在室温附近的阻尼值和阻尼温域也显著增大,这与曹元一等的研究结果类似^[8]。如表 1 所示,HNBR/AO80 体系 $\tan\delta > 0.5$ 的有效阻尼温域最大达到 42.1℃, $\tan\delta > 0.7$ 的有效阻尼温域最大达到 34.95℃。可见,AO80 显著改善了 HNBR 的阻尼性能。

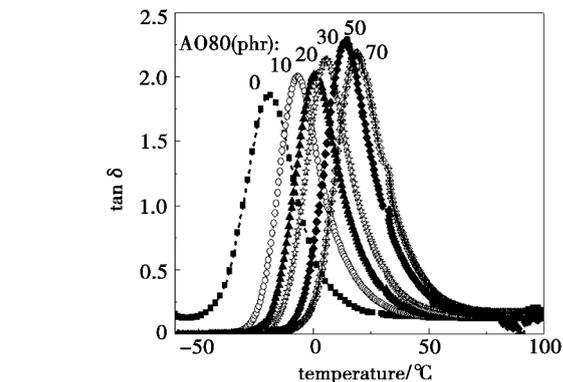
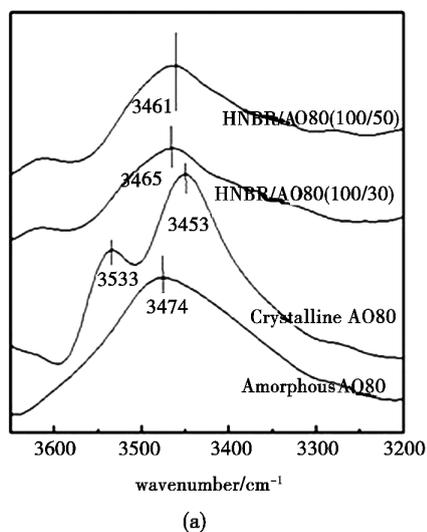


图 2 HNBR/AO80 硫化橡胶的阻尼性能随温度变化曲线
Fig.2 Temperature dependence of the damping properties for vulcanized HNBR/AO80 sample

表 1 不同 AO80 含量的 HNBR/AO80 硫化橡胶的阻尼性能
Tab.1 Damping properties of HNBR/AO80 with different amount of AO80

AO80 含量/phr	$\tan\delta_{\max}$	温度范围/℃		$T_g/^\circ\text{C}$
		$\tan\delta > 0.7$	$\tan\delta > 0.5$	
0	1.86	-33 ~ -1.85	-34.5 ~ 1.55	-18.6
10	2.00	-18.25 ~ 11.2	-19.95 ~ 16	-6.65
20	2.01	-11.65 ~ 19.1	-13.25 ~ 24.5	1.55
30	2.13	-7.05 ~ 27.55	-9.2 ~ 31	5.35
50	2.27	0.25 ~ 35.2	-1.2 ~ 40.9	13.75
70	2.18	5.55 ~ 39.9	3.65 ~ 45.15	18.95

2.2 不同 AO80 含量的 HNBR/AO80 共混硫化橡胶的红外光谱分析

图 3 为 HNBR/AO80 共混硫化橡胶的红外光谱图。

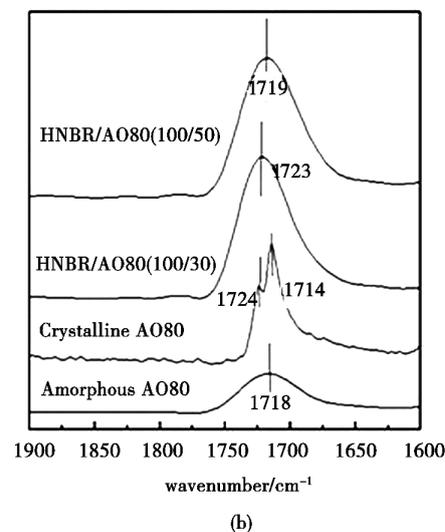


图 3 HNBR/AO80 共混硫化橡胶的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrums of vulcanized HNBR/AO80 rubber

3 200 ~ 3 700 cm^{-1} 和 1 500 ~ 1 900 cm^{-1} 的振动区分别对应着 AO80 的羟基 (OH) [图 3(a)] 和羰基 (C=O) 的拉伸振动区 [图 3(b)]。在 AO80 的羟基振动区,可观察到晶态 AO80 的非氢键自由吸收峰

(3 533 cm^{-1}) 和 (OH-OH) 氢键吸收峰 (3 453 cm^{-1}); 而淬冷的无定形 AO80, 非氢键自由吸收峰消失, 呈现单一吸收峰 (3 474 cm^{-1}); HNBR/AO80 体系也呈现单峰特征, 这与赵云峰研究的 NBR/PR/AO80 体

系研究结果类似^[7]。可见, AO80 以无定形态存在于体系中, 这可能是体系中的硫化交联网络阻止 AO80 的聚集造成的。但其峰谱变宽, 这表明体系中存在较强的分子作用形式, 可能是 HNBR 的—CN 和 AO80 的—OH 间的氢键作用造成的, 并且随着 AO80 含量的增加, 其峰位从 3 464 cm^{-1} 移动到 3 461 cm^{-1} , 这可能是体系中与 CN 形成氢键的羟基数增加, 氢键作用增强造成的。而在 AO80 的羰基拉伸振动区, 晶态 AO80 存在自由的羰基振动峰(1 724 cm^{-1}) 和羰基 C=O 和羟基 OH 间的氢键作用峰(1 714 cm^{-1}); 而淬冷的非晶态 AO80 呈现单一的振动峰(1 718 cm^{-1}), 为羰基的自由振动峰; HNBR/AO80 共混橡胶, 也呈现单峰特征, 这也说明 AO80 以无定形态存在。随着 AO80 含量的增加, 羰基峰的位置并未发生明显变化, 只是对应的波数由 1 722 偏移到 1 717 cm^{-1} , 这说明 AO80 的羰基—C=O 和 HNBR 的腈基(—CN) 没有明显作用, 以自由态存在于橡胶中。

图 4 是根据红外图谱分析绘制的 HNBR/AO80 硫化橡胶的内部结构示意图。

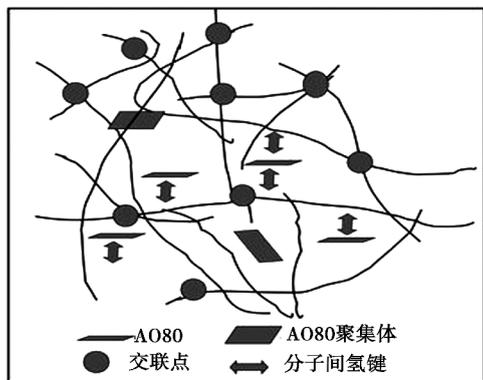


图 4 HNBR/AO80 硫化橡胶的内部结构示意图

Fig. 4 Schematic structure of vulcanized HNBR/AO80 systems

在 HNBR/AO80 共混体系中, 存在多种分子间作用形式: HNBR/AO80 橡胶的氢键网络、橡胶交联网络结构、AO80 分子聚集体(富相区)以及溶解在 AO80 相中的 HNBR 分子。正是由于 AO80 的羟基与 HNBR 的腈基间的强氢键作用, 起到了物理交联点的作用, 大大限制了橡胶分子链的运动, 从而改善了 HNBR 的阻尼性能。并且随着 AO80 含量的增加, 这种分子间作用会逐渐增强, 使体系在动态行为中遭到破坏需吸收更多的能量, 从而使得基体的 T_g 得到显著提高。

2.3 HNBR/AO80 共混体系的热稳定性研究

2.3.1 HNBR/AO80 动态力学性能的变化

图 5 为 80℃ 条件下热处理不同时间的 HNBR/AO80 体系 $\tan\delta$ 随温度变化曲线。可以看出, 未处理的 HNBR/AO80 呈现单峰特征, 对应着基体的玻璃化转变, 而样品热处理后, 均呈现三个转变峰, 这说明

AO80 在 HNBR 中形成新的相态分布。第一个峰与 HNBR 硫化胶的损耗峰值温度(13.75℃)接近, 对应着基体的玻璃化转变, 而第二、三个峰峰值较大、温域狭窄, 吴驰飞等^[12]指出 AO80 的高阻尼值(流动态的 AO80 阻尼峰值可能无限大)是造成聚合物/AO80 体系高阻尼值的原因, 这可认为是 AO80 分子自身的超阻尼作用造成的, 分别对应着 AO80 富集相中的无定形态和结晶态。表 2 列出了热处理不同时间的 HNBR/AO80 体系阻尼峰值 $\tan\delta_{\max}$ 和对应温度。

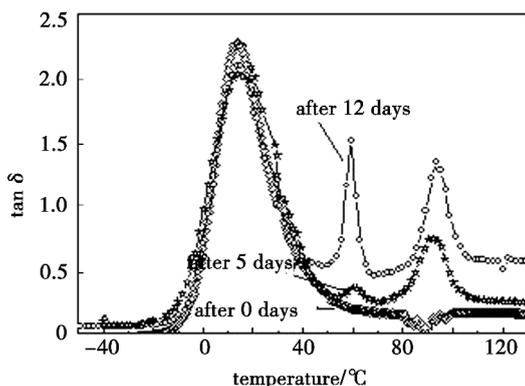


图 5 80℃ 下热处理不同时间的 HNBR/AO80 硫化橡胶 $\tan\delta$ 随温度变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of $\tan\delta$ for HNBR/AO80 rubber treated at 80℃ for different time

表 2 热处理不同时间的 HNBR/AO80 硫化胶的阻尼峰值 $\tan\delta$ 和对应的温度 (T_g)

Tab. 2 Peak value of $\tan\delta$ and the corresponding temperature (T_g) of vulcanized HNBR/AO80 rubbers thermal treated for different time

热处理时间/d	第 1 次转变		第 2 次转变		第 3 次转变	
	$T_{g1}/\text{℃}$	$\tan\delta_{\max}$	$T_{g2}/\text{℃}$	$\tan\delta_{\max}$	$T_{g3}/\text{℃}$	$\tan\delta_{\max}$
0	13.75	2.3	—	—	—	—
5	19.2	2.1	60.1	0.35	93.35	0.74
12	13.75	2.1	59.3	1.51	92.2	1.34

从表中可以看出, 随着热处理时间的延长, $\tan\delta$ 第一个峰峰值变化不大, 而其对应的位置先升高后下降, 这是由于温度升高, 使得溶解在 HNBR 中的 AO80 分子增多, 氢键作用增强造成的, 而随着热处理时间的延长, 由于 AO80 的聚集结晶, AO80 在 HNBR 相(AO80 贫相区)的氢键作用减弱, 使得阻尼损耗峰温度有所下降。而随着热处理时间的延长, $\tan\delta$ 第二、第三个峰的位置变化不大, 但峰值却明显增加, 这是由于热处理时间的延长, 使体系中 AO80 聚集体的数量增加造成的。

2.3.2 HNBR/AO80 的红外光谱(FTIR)分析

图 6 是 80℃ 条件下热处理不同时间的 HNBR/AO80 硫化胶的红外光谱图。先前的研究表明, HNBR/AO80 在 AO80 的羟基振动区和羰基振动区, 均

呈现单峰特征(3 461 和 1 717 cm^{-1}),分别对应着羟基的氢键作用峰和羰基的自由振动峰。图 6(a)为 AO80 的羟基振动区,可以看出:热处理 5 d 后,氢键作用峰对应的波数并未发生明显的移动,这说明体系中并未发生明显的相态变化;而热处理 12 d 后,3 461 cm^{-1} 处的氢键峰移动到了 3 468 cm^{-1} ,这说明 HNBR 和 AO80 间的氢键作用减弱,而且在 3 581 cm^{-1} 处出现一弱的新峰。对比结晶 AO80 的吸收峰,该峰应该是羟基的非氢键自由吸收峰,可认为是 AO80 的自身

结晶造成的。由于 AO80 在橡胶内的结晶不完善(含有 HNBR 分子),改变了自由羟基红外光谱 OH 峰位,向高波数方向发生偏移。因此,随着热处理时间的延长造成了 AO80 在硫化胶内部相态的变化。图 6(b)对应着 AO80 的羰基振动区,可以看出,随着热处理时间的延长,该作用峰位置并未发生明显变化,只是由低波数的 1 717 cm^{-1} 移动到高波数的 1 723 cm^{-1} ,这说明 AO80 的羰基仍以自由态为主要形式存在于体系中,并未发生明显相态变化。

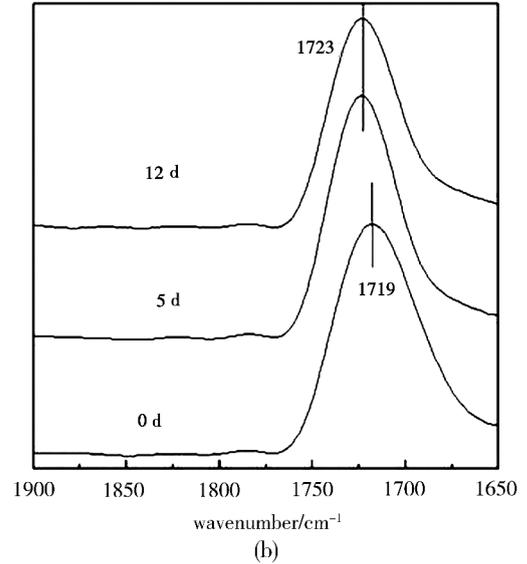
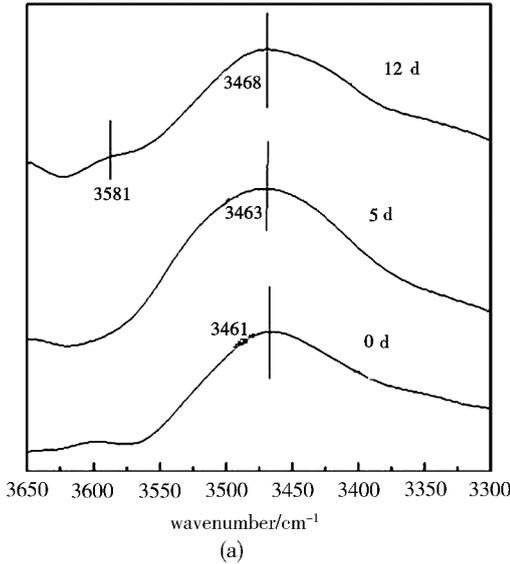


图 6 80°C 下处理不同时间的 HNBR/AO80 共混橡胶的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of HNBR/AO80 rubber treated at 80°C for different time

3 结论

在 HNBR 橡胶中添加 AO80,可得到阻尼性能优异的共混硫化橡胶 HNBR/AO80。AO80 与 HNBR 间有较好的相容性,随着 AO80 含量的增加,共混体系阻尼峰值增加,阻尼温域拓宽,并且阻尼峰值温度向高温方向移动,这是由于 AO80 的羟基与 HNBR 的腈基之间的强氢键作用造成的。而随着热处理时间的延长,硫化体系中一些与橡胶分子有氢键作用的 AO80,会不断自聚形成 AO80 的富相区(HNBR 穿插在 AO80 聚集体),结晶、长大,形成大的结晶聚集体,导致 HNBR/AO80 共混橡胶的阻尼性能不稳定。

参考文献

[1] 赵云峰. ZN 系列粘弹性阻尼材料的性能及应用[J]. 宇航材料工艺,2001,31(2):19-23
 [2] 赵云峰. 高弹性粘弹性阻尼材料及其应用[J]. 宇航材料工艺,2009,39(5):1-6
 [3] Wu Chifei, Tada-aki Yamagishi, Yoshiaki Nakamoto, et al. Viscoelastic properties of an organic hybrid of chlorinated polyethylene and a small molecule[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000,38:1341-1347
 [4] Wu C, Yamagishi T A, Nakamoto Y, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol I dynamic mechanical properties [J]. J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2000, 38:2285-2295

[5] Wu Chifei. Functional design of organic hybrids consisting of polarized polymers and hindered phenol [J]. Journal of Materials Science Letters,2001,20:1389-1391
 [6] 赵秀英,向平,张立群. 受阻酚/丁腈橡胶复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2007,24(2):44-49
 [7] 赵云峰,张继华,游少雄,等. 丁腈橡胶/酚醛树脂/受阻酚 AO80 三元阻尼橡胶的结构与性能[J]. 航空材料学报, 2009,29(3):71-77
 [8] 曹元一,李聪,许海燕,等. 氢化丁腈橡胶/受阻酚阻尼复合材料的制备与结构[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2009,35(3):385-389
 [9] Wu C, Yamagishi T A, Nakamoto Y, et al. Organic hybrid of chlorinated polyethylene and hindered phenol III. Influence of the chemical structure of small molecules on viscoelastic properties[J]. J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2000, 38: 1496-1503
 [10] 赵云峰,张继华,游少雄,等. 丁腈橡胶/酚醛树脂/受阻酚 AO60 共混阻尼橡胶贮存稳定性研究[J]. 材料工程, 2010(12):24-29
 [11] 曹元一. 受阻酚的聚多态及聚合物/受阻酚阻尼杂化材料的制备[D]. 华东理工大学,2010
 [12] 吴驰飞,李慧,张靓,等. 动态机械分析在小分子化合物阻尼性能及橡胶交联过程的评价上的应用[C]//第四届全国高分子表征学术讨论会论文集,杭州,2004

(编辑 吴坚)