

原材料·配方

配合剂用量对丁基橡胶动态力学性能的影响

孙攀, 李静, 解希铭, 刘苹

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院/橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要: 研究在硫黄硫化体系下炭黑N774、环烷油和增粘树脂用量对丁基橡胶(IIR)胶料动态力学性能的影响。结果表明: 随着炭黑N774用量的增大, IIR混炼胶的剪切储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)增大, 硫化胶的损耗峰值[$\tan\delta$ 最大值($\tan\delta_{\max}$)]减小, $\tan\delta_{\max}$ 温度(T_p)向高温方向移动; 随着环烷油用量的增大, IIR混炼胶的 G' 减小, $\tan\delta$ 增大, 硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 增大, T_p 向低温方向移动; 随着增粘树脂用量的增大, IIR混炼胶的 G' 减小, $\tan\delta$ 增大, 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线呈双峰形态, T_p 向高温方向移动。

关键词: 丁基橡胶; 配合剂用量; 炭黑; 环烷油; 增粘树脂; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.6; TQ330.38

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)11-0841-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.11.0841



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁基橡胶(IIR)是异丁烯和少量异戊二烯的阳离子聚合制得的共聚物, 其中异丁烯结构单元占比大于97%。由于异丁烯单体分子含有两个甲基, 聚合后IIR分子链含有许多侧甲基, 分子链运动受限, 内摩擦大、滞后损失高^[1-6]。IIR因特有的液态转变和玻璃化转变具有一个高强度的阻尼耗散区, 使得以IIR为基体的阻尼胶料的损耗峰既高又宽^[7]。通常情况下, 以硫黄硫化的IIR胶料具有较好的低温阻尼性能, 而以树脂硫化的IIR胶料具有较好的高温阻尼性能^[4]。

除橡胶及硫化体系外, 填料、增塑剂和增粘剂也是影响胶料动态力学性能的重要因素。因此, 这些配合剂对改善IIR胶料的阻尼性能具有重要意义。为了获得性能优良的高阻尼IIR胶料, 目前对树脂硫化体系的IIR胶料进行了较多的研究^[2-3, 8-9], 而对硫黄硫化体系的IIR胶料的研究报道较少。

本工作研究在硫黄硫化体系下填料、增塑剂和增粘树脂用量对IIR胶料动态力学性能的影响,

旨在为今后阻尼IIR胶料的配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号1751, 中国石化北京燕山石化公司产品; 炭黑N774, 美国卡博特公司产品; 环烷油, ASTM 103[#], 金伦科技(香港)有限公司产品; 增粘树脂, 牌号EscorezTM1102, 美国埃克森美孚公司产品。

1.2 试验配方

IIR 100, 氧化锌 1, 硬脂酸 1, 硫黄 0.5, 促进剂DM 1, 促进剂TMTD 0.5, 炭黑N774、环烷油、增粘树脂 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160开炼机, 青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品; BR1600型Banbury密炼机, 美国法拉尔公司产品; P-50-PCD-3L 400×400型平板硫化机, 磐石石油工业股份有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GABO EPLEXOR[®] 500N型动态热机械分析

作者简介: 孙攀(1985—), 男, 江苏丰县人, 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院高级工程师, 博士, 主要从事橡胶加工及纳米复合材料的研究。

E-mail: sunpan101@126.com

引用本文: 孙攀, 李静, 解希铭, 等. 配合剂用量对丁基橡胶动态力学性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(11): 841-846.

Citation: SUN Pan, LI Jing, XIE Ximing, et al. Effect of ingredient dosages on dynamic mechanical properties of IIR[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(11): 841-846.

(DMA)仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。70 °C下先将1/2的IIR加入密炼机中塑炼30 s,再加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、环烷油、增粘树脂和剩余IIR,当胶料温度达到150 °C或总时间达到6 min后出料,胶料停放4 h。二段混炼设定温度为60 °C,转子转速为60 r·min⁻¹,将一段混炼胶加入密炼机中混炼30 s,再加入硫磺和促进剂混炼4 min,温度控制在110 °C以内出料。将二段混炼胶在开炼机上纵向薄通3次后下片。

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为160 °C/15 MPa×t₉₀。

1.5 性能测试

(1)RPA分析。采用RPA仪对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:应变范围 5%~100%,频率 1 Hz,温度 60 °C。

(2)DMA分析。采用DMA仪对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:压缩模式,频率 60 Hz,升温速率 3 °C·min⁻¹,温度范围 -80~80 °C,动态应变 0.1%,试样尺寸 Φ10 mm×10 mm。

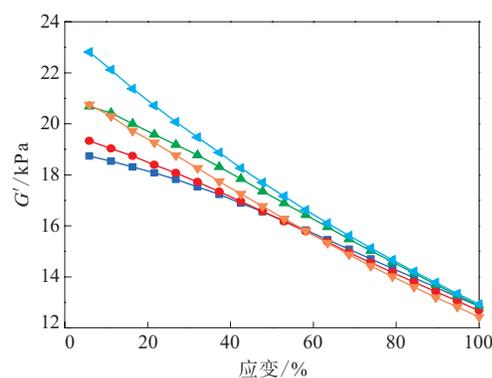
2 结果与讨论

2.1 炭黑N774用量的影响

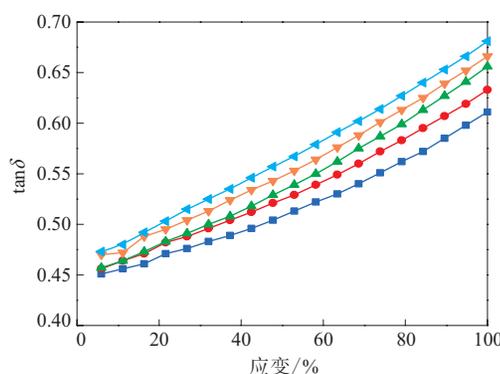
不同炭黑N774用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线如图1所示,G'为剪切储能模量,tanδ为损耗因子。

从图1(a)可以看出:当应变较小时,随着炭黑N774用量的增大,IIR混炼胶的G'呈非线性增大;随着应变的增大,IIR混炼胶的G'呈现典型的非线性减小,这就是所谓的Payne效应,且随着炭黑N774用量的增大,Payne效应呈增强趋势。这是因为随着炭黑N774用量的增大,填料与橡胶的接触面积增大,填料有效体积增大,G'增大;随着应变的增大,填料网络逐渐受到破坏,其中包容胶释放,减小了有效填充体积分数,IIR混炼胶的G'迅速减小^[10]。

从图1(b)可以看出,在相同应变下,随着炭黑N774用量的增大,IIR混炼胶的tanδ增大。在小应变下,高填充混炼胶的炭黑粒子间的相互作用



(a) G'



(b) tanδ

环烷油用量为6份,增粘树脂用量为10份。

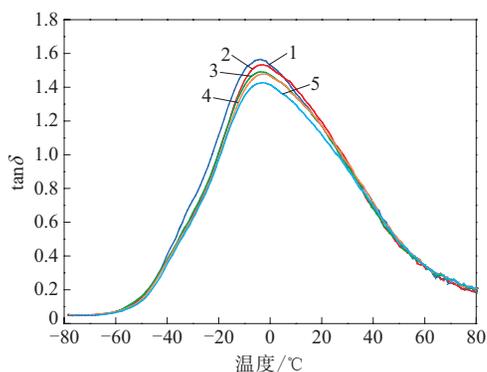
炭黑N774用量/份: ■—4; ●—8; ▲—12; ▼—16; ◆—20。

图1 不同炭黑N774用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线
Fig. 1 Strain scanning curves of IIR compounds with different carbon black N774 dosages

及炭黑-橡胶的摩擦比低填充混炼胶增大,填料相互作用或网络结构的打破需要耗散更多的能量。而在大应变下,高填充混炼胶的炭黑-橡胶存在更大的相互作用(内摩擦增大),在被破坏时也要耗散更多的能量^[11]。

虽然理想状态下RPA应变扫描时特定应变下的tanδ与DMA温度扫描时特定温度下的tanδ有相关性和一定的温度同效性^[12],但其缺少低温区域分析,很难对IIR硫化胶的tanδ和温度变化有全面描述。DMA测试的不同炭黑N774用量的IIR硫化胶的tanδ-温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,随着炭黑N774用量的增大,IIR硫化胶的损耗峰值[tanδ最大值(tanδ_{max})]由加入4份炭黑N774时的1.566减小至加入20份炭黑N774时的1.427。这是由于炭黑用量增大,一方面会导致更多结合胶产生,提高了硫化剂在纯胶中的



环烷油用量为6份,增粘树脂用量为10份。

炭黑N774用量/份:1—4;2—8;3—12;4—16;5—20。

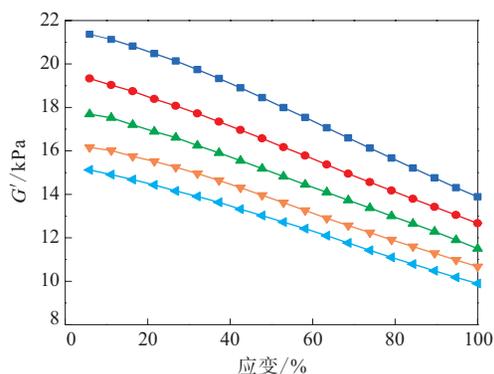
图2 不同炭黑N774用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig.2 $\tan\delta$ -temperature curves of IIR vulcanizates with different carbon black N774 dosages

浓度,使硫化胶的交联密度增大,在交变应力作用下橡胶分子链在炭黑表面滑动困难,使炭黑-橡胶的摩擦造成的能量损耗减小;另一方面,更多炭黑加入时会减小复合材料的自由体积,在玻璃化转变区橡胶分子链部分被冻结,体积效应显著,因此硫化胶的 $\tan\delta$ 在玻璃化转变区减小。而在高弹态下,橡胶分子链的运动阻力小于玻璃态,且随着温度的升高而下降,使橡胶分子间的摩擦增大,当炭黑N774用量增大后,橡胶分子链在炭黑表面滑动所造成的能量损耗将增大,此时硫化胶的 $\tan\delta$ 比低填充硫化胶稍大^[3]。随着炭黑N774用量的增大,IIR硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 温度(T_p)略向高温方向移动,有效阻尼温域稍有减小(损耗峰逐渐变窄),损耗峰面积减小。这是因为更多的炭黑加入在炭黑-橡胶界面形成更多结合橡胶,在一定程度上限制了橡胶分子的运动,因此,需要更高的温度克服高分子热运动所需要的位垒^[13]。

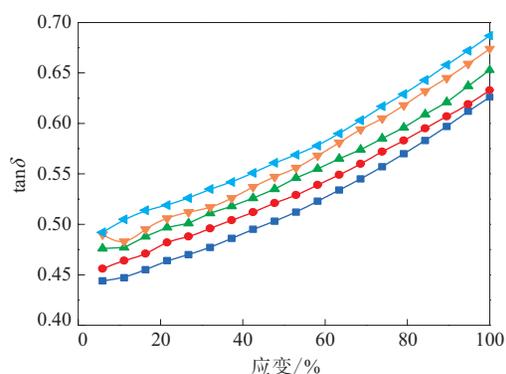
2.2 环烷油用量的影响

不同环烷油用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线如图3所示。

从图3(a)可以看出:随着应变的增大,IIR混炼胶的 G' 逐渐减小;在相同应变下,随着环烷油用量的增大,IIR混炼胶的 G' 减小。混炼胶的 $\Delta G'$ [G' (应变5%) - G' (应变100%)]由添加3份环烷油时的7.48 kPa减小至添加15份环烷油时的5.23 kPa,Payne效应减弱,这说明环烷油对填料网络具有稀释作用,从而降低了填料-填料的相互作用,



(a) G'



(b) $\tan\delta$

炭黑N774用量为8份,增粘树脂用量为10份。

环烷油用量/份:■—3;●—6;▲—9;▼—12;◀—15。

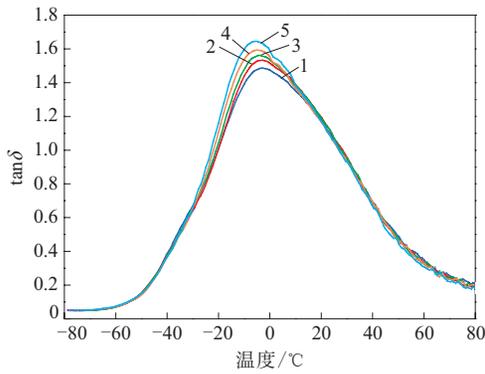
图3 不同环烷油用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线
Fig.3 Strain scanning curves of IIR compounds with different naphthenic oil dosages

进一步改善了炭黑在橡胶中的分散性。

从图3(b)可以看出:在较小应变范围内,IIR混炼胶的 $\tan\delta$ 变化均较小;当应变超过一定值后,IIR混炼胶的 $\tan\delta$ 显著增大,并且高环烷油用量混炼胶的 $\tan\delta$ 较大。

不同环烷油用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图4所示。

从图4可以看出,随着环烷油用量的增大,IIR硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 逐渐增大, T_p 向低温方向移动, $\tan\delta_{\max}$ 由添加3份环烷油时的1.488增大至添加15份环烷油时的1.645, T_p 由 -2.6°C 降低至 -5.7°C 。分析认为,环烷油起到了物理隔离作用,破坏了橡胶分子链的紧密堆叠,一定程度上提高了橡胶分子链的运动能力,使得硫化胶的玻璃化温



炭黑N774用量为8份,增粘树脂用量为10份。

环烷油用量/份:1—3;2—6;3—9;4—12;5—15。

图4 不同环烷油用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig.4 $\tan\delta$ -temperature curves of IIR vulcanizates with different naphthenic oil dosages

度降低;同时,由于环烷油的隔离作用,橡胶分子链间距增大,填料-橡胶间的摩擦增大,导致 $\tan\delta_{\max}$ 逐渐增大,但阻尼温域范围变化不大。

2.3 增粘树脂用量的影响

不同增粘树脂用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线如图5所示。

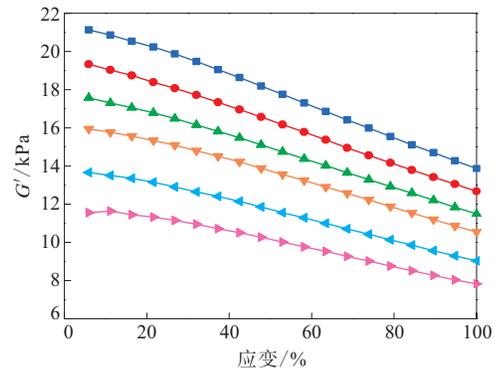
从图5(a)可以看出,随着增粘树脂用量的增大,IIR混炼胶的 G' 不断减小,说明增粘树脂使IIR与炭黑间的相容性提高^[14]。需要注意的是,胶料中加入过多的增粘树脂会引起 G' 减小较大,不利于胶料的加工成型,有时还会不可避免地裹挟气泡。

从图5(b)可以看出,增粘树脂的加入使得炭黑在IIR中有相对更好的分散性,且在相同应变下,更好的炭黑分散性导致填料有更大的吸附效应,因此高用量增粘树脂胶料有更大的 $\tan\delta$ 。

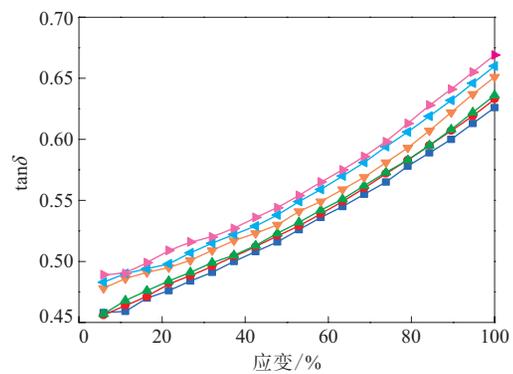
不同增粘树脂用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图6所示。

从图6可以看出,IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线呈双峰形态,并且随着增粘树脂用量的增大而双峰形态愈加明显。高温侧主峰通常表征大分子Rouse链以及sub-Rouse链运动(慢松弛模式),低温侧的肩峰则通常表征大分子局部链段运动^[15-16]。随着增粘树脂用量的增大,高温侧主峰的 T_p 不断向高温方向移动,从加入5份增粘树脂时的 -5.9°C 升高至加入40份增粘树脂时的 18.3°C 。

大分子局部链段运动通常是相邻几个重复



(a) G'

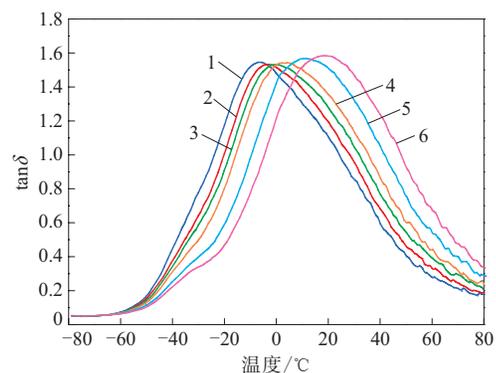


(b) $\tan\delta$

炭黑N774用量为8份,环烷油用量为6份。

增粘树脂用量/份:■—5;●—10;▲—15;▼—20;
◀—30;▶—40。

图5 不同增粘树脂用量的IIR混炼胶的应变扫描曲线
Fig.5 Strain scanning curves of IIR compounds with different tackifying resin dosages



炭黑N774用量为8份,环烷油用量为6份。

增粘树脂用量/份:1—5;2—10;3—15;4—20;5—30;6—40。

图6 不同增粘树脂用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig.6 $\tan\delta$ -temperature curves of IIR vulcanizates with different tackifying resin dosages

单元的协同运动,需要的自由体积小;而Rouse链的长度比局部链段更长,需要的自由体积大,因此

Rouse链向高温移动的幅度一般会大于局部链段移动的幅度。本研究所用增粘树脂是芳香石油树脂,与橡胶分子链的直接作用主要是范德华力作用。增粘树脂分子不仅会稍微限制IIR分子局部链段运动,而且会大大限制IIR分子Rouse链运动,而IIR分子链的松弛需要更多的能量,导致损耗峰主峰和肩峰以不同的趋势向高温方向移动。石油树脂即使以几个微米尺度的分散相存在也会限制IIR分子Rouse链运动,但是对需要小自由体积的局部链段运动几乎无影响,因此主峰向高温移动趋势大于肩峰。

另外,随着增粘树脂用量的增大,IIR硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 先减小后增大,但总体变化不大。分析认为,少量增粘树脂的加入会在橡胶分子间、填料粒子间以及橡胶与填料间起到减小摩擦的作用,使阻尼峰值略有减小;增粘树脂用量较大时,其增粘作用凸显,增大了橡胶分子运动时的摩擦力,同时大量增粘树脂的加入导致硫化剂含量减小,较小的交联密度也会促进橡胶分子运动,使得 $\tan\delta$ 增大。

增粘树脂用量对IIR硫化胶阻尼性能的影响如表1所示。

表1 增粘树脂用量对IIR硫化胶阻尼性能的影响
Tab. 1 Effect of tackifying resin dosages on damping performances of IIR vulcanizates

增粘树脂 用量/份	$\tan\delta_{\max}$	$\tan\delta\geq 0.3$ 的有效阻尼温域/ $^{\circ}\text{C}$			$\tan\delta\geq 0.7$ 的有效阻尼温域/ $^{\circ}\text{C}$		
		T_1	T_2	ΔT	T_1	T_2	ΔT
5	1.546	-44.4	57.7	102.1	-31.9	36.8	68.7
10	1.533	-42.8	63.2	106.0	-28.0	39.5	67.5
15	1.531	-41.9	67.8	109.7	-25.9	42.4	68.3
20	1.542	-40.4	71.3	111.7	-22.4	46.3	68.7
30	1.568	-36.9	77.7	114.6	-16.7	52.4	69.1
40	1.584	-34.0	>80	>114.0	-12.1	58.8	70.9

注: T_1 为最低阻尼温度, T_2 为最高阻尼温度, $\Delta T=T_2-T_1$ 。

从表1可以看出,增粘树脂用量从5份增大至40份时,IIR硫化胶的 $\tan\delta\geq 0.3$ 的有效阻尼温域从102.1 $^{\circ}\text{C}$ 扩展至114.0 $^{\circ}\text{C}$ 以上, $\tan\delta\geq 0.7$ 的有效阻尼温域有一定扩展,说明增粘树脂能拓宽硫磺硫化IIR硫化胶的有效阻尼功能区域。

3 结论

(1) IIR混炼胶的 G' 随着炭黑N774用量的增大而增大,随着环烷油和增粘树脂用量的增大而减小;增大3种配合剂用量均可以增大IIR混炼胶的 $\tan\delta$ 。

(2) 随着炭黑N774用量的增大,IIR硫化胶的玻璃化转变区域逐渐变窄, $\tan\delta_{\max}$ 减小, T_{peak} 稍向高温方向移动;而增大环烷油用量与增大炭黑N774用量的变化趋势刚好相反。

(3) 不同增粘树脂用量的IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线呈明显的双峰形态, T_p 向高温方向移动,且主峰向高温移动趋势大于肩峰, $\tan\delta_{\max}$ 先减小后增大。

参考文献:

- [1] 徐雄,刘松,李晨健,等. 白炭黑与硅藻土填充丁基橡胶的性能对比研究[J]. 橡胶工业,2016,63(3):150-154.
XU X, LIU S, LI C J, et al. Comparative study on properties of IIR filled with silica and diatomite[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(3):150-154.
- [2] 陈兵勇,马国富,严宏洲. 阻尼丁基橡胶[J]. 世界橡胶工业,2005,32(2):31-33.
CHEN B Y, MA G F, YAN H Z. Study on the damping property of butyl rubber[J]. World Rubber Industry, 2005, 32(2):31-33.
- [3] 王永刚,李超芹. 炭黑填充丁基橡胶动态力学性能研究[J]. 世界橡胶工业,2010,37(10):10-14.
WANG Y G, LI C Q. Dynamic mechanical properties of CB-filled IIR[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(10):10-14.
- [4] 王广克,侯东,吕运强,等. 改性氧化石墨烯/丁基橡胶复合材料的制备和隔声性能研究[J]. 橡胶工业,2021,68(1):25-30.
WANG G K, HOU D, LYU Y Q, et al. Preparation and sound insulation performance of modified GO/IIR composite[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1):25-30.
- [5] 张玉德,刘钦甫,李和平,等. 高岭土/白炭黑并用填充丁基橡胶复合材料的气体阻隔性能[J]. 化工新型材料,2010,38(7):103-105, 125.

- ZHANG Y D, LIU Q P, LI H P, et al. Gas barrier properties of IIR composites with kaolin and silica hybrid filler[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(7): 103-105, 125.
- [6] 杨子芹, 刘卫卫, 杨小兵, 等. 蒙脱土有机改性对丁基橡胶复合材料微观结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(9): 52-55.
- YANG Z Q, LIU W W, YANG X B, et al. Influence of montmorillonite organic modification on the microstructure and properties of IIR composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(9): 52-55.
- [7] ZHU Y C, ZHOU W, WANG J J, et al. Study on damping mechanism based on the free volume for CIIR by PALS[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39): 11388-11392.
- [8] 丁国芳, 石耀刚, 张长生, 等. 丁基橡胶阻尼材料阻尼行为的研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(21): 2233-2236.
- DING G F, SHI Y G, ZHANG C S, et al. Study of the damping properties of butyl rubber damping materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(21): 2233-2236.
- [9] 刘凯, 周波, 马猛, 等. 宽温域高阻尼丁基橡胶的制备[C]. 2017创新驱动加快发展丽水生态工业——新材料学术论坛学术论文集. 丽水: 浙江工业大学, 2017: 125-130.
- [10] 战艳虎, 孟艳艳, 夏和生. 不同维数填料对橡胶Payne效应的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1): 92-96.
- ZHAN Y H, MENG Y Y, XIA H S. Influence of the filler with different dimension on the rubber Payne effect[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(1): 92-96.
- [11] 刘德居, 赵东阳, 周海军, 等. 炭黑对氯化丁基橡胶阻尼材料性能影响研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 139-141.
- LIU D J, ZHAO D Y, ZHOU H J, et al. Research on the influence of carbon black on CIIR damping material performance[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(9): 139-141.
- [12] 刘华侨, 顾培霜, 朱家顺, 等. DMA与RPA对胶料动态性能研究相关性分析[J]. *橡塑技术与装备*, 2017, 43(13): 53-56.
- LIU H Q, GU P S, ZHU J S, et al. Correlation analysis of DMA and RPA on dynamic performance of rubber[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2017, 43(13): 53-56.
- [13] 孙志勇, 马卫东, 张鲲, 等. 氯化丁基橡胶阻尼材料动态力学性能的影响因素研究[J]. *世界橡胶工业*, 2009, 36(1): 18-20.
- SUN Z Y, MA W D, ZHANG K, et al. Study on the affecting factors of dynamic mechanical property of CIIR damping material[J]. *World Rubber Industry*, 2009, 36(1): 18-20.
- [14] LIU C, FAN J F, CHEN Y K. Design of regulable chlorobutyl rubber damping materials with high damping value for a wide temperature range[J]. *Polymer Testing*, 2019, 79: 106003.
- [15] ZHANG F S, HE G S, XU K M, et al. Damping mechanism and different modes of molecular motion through the glass transition of chlorinated butyl rubber and petroleum resin blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(13): 40464.
- [16] WANG X A, HUANG G S, WU J R, et al. Using two-dimensional correlation dynamic mechanical spectroscopy to detect different modes of molecular motions in the glass-rubber transition region in polyisobutylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(8): 1775-1779.

收稿日期: 2022-08-10

Effect of Ingredient Dosages on Dynamic Mechanical Properties of IIR

SUN Pan, LI Jing, XIE Ximing, LIU Ping

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch/National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

Abstract: The effects of the carbon black N774, naphthenic oil and tackifying resin dosages on the dynamic mechanical properties of butyl rubber (IIR) compound with sulfur curing system were studied. The results showed that with the increase of carbon black N774 dosage, the shear storage modulus (G') and loss factor ($\tan\delta$) of the IIR compound increased, the loss peak value ($\tan\delta_{\max}$) of the vulcanizate decreased, and the temperature of the $\tan\delta_{\max}(T_p)$ moved towards the high temperature direction. With the increase of naphthenic oil dosage, the G' of the IIR compound decreased, the $\tan\delta$ increased, the $\tan\delta_{\max}$ of the vulcanizate increased, and the T_p moved towards the low temperature direction. With the increase of tackifying resin dosage, the G' of the IIR compound decreased, the $\tan\delta$ increased, the $\tan\delta$ -temperature curve of the vulcanizate was bimodal, and the T_p moved towards the high temperature direction.

Key words: IIR; ingredient dosage; carbon black; naphthenic oil; tackifying resin; dynamic mechanical property