文章编号:1000-5773(2010)03-0192-09

以修正 WLF 方程研究压力作用下丁腈橡胶的阻尼性能*

刘海露,赵秀英,宋镇宇,吴丝竹,张立群

(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)

摘要:时温等效原理表明固定频率下温度越高,模量越低,而相同温度下频率越低,模量越低,即升高温度与降低频率具有同等效应。根据这一规律,可将聚合物的力学性能随温度的变化转化为这些性能随频率的变化,从而可通过不同温度下的力学性能测试数据,换算成宽频率范围内的材料力学性能表现。为了研究压力作用下橡胶阻尼性能的基本变化规律,通过自由体积理论推导出加压后的修正 WLF 方程,采用动态热机械分析实验,测试得到丁腈橡胶在不同温度下的损耗因子 tanδ 对频率 ω 的曲线,根据计算得到不同压力下的测试温度至室温的平移因子,便可做出加压后的丁腈橡胶的损耗因子-频率谱的主拟合曲线,其曲线的频率跨度达 10 个数量级以上。结果表明,丁腈橡胶的 tanδ 测试段在高于参考温度以后出现,而随着压力的增加,玻璃化温度相应升高,峰值往高频移动达 1.5 个数量级。此结果为研究压力作用下橡胶材料阻尼性能的定量变化提供了理论依据。

关键词:压力作用;WLF 方程;玻璃化转变温度;动态力学分析(DMTA);丁腈橡胶

中图分类号:TQ036$^+$.3 **文献标识码**:A

1 引 言

振动和噪声会危害人体的健康,甚至直接影响电子器件、仪器和仪表的正常工作;军事上各种飞行器在飞行过程中受到发动机和高速气流的激励,所产生的振动和谐动响应而产生的结构疲劳也十分严重,而潜艇和气垫船若受发动机的影响,产生的高分贝噪声将严重影响其战斗力[1]。阻尼材料依靠本身所具有的高阻尼特性达到减振降噪的目的,广泛应用于汽车、建筑、精密机床、火箭、导弹及人造卫星等领域,是国内外学者研究的热点[2-3]。聚合物材料因其独特的粘弹特性使其成为阻尼材料中最主要的成员,而橡胶材料不仅具有高弹性而且具有独特的粘弹性,在声波作用下,柔性橡胶分子链段产生协同运动以重新构象,其运动却与应力不同步,即存在滞后效应,造成分子间内摩擦,将部分弹性能耗散为热能,这种能量耗散称为"内耗",用损耗因子 tanδ 来表示,一般说来分子间的内摩擦越大,能量耗散就越大,从而可减少振幅或降低振幅,所以橡胶作为潜艇的消声材料得以广泛应用[4]。

高分子材料的玻璃化转变对阻尼性能有较大影响,在玻璃化转变区域损耗因子 tanδ 将出现 α 峰,其峰高、宽度等则决定了聚合物的有效阻尼范围。衡量高分子材料阻尼性能是否优良,可依据其阻尼峰高低、所在位置及有效阻尼功能区域范围三方面进行考虑。因此若阻尼材料具有良好的减震降噪效果,必须满

* **收稿日期**:2009-04-30;**修回日期**:2009-08-25

基金项目:国家自然科学基金(50973007)

作者简介:刘海露(1985—),女,硕士研究生,主要从事丁腈橡胶不同压力下的动态力学性能研究. E-mail:liuhailu1015@yahoo.cn

通讯作者:吴丝竹(1964—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事 PAN 原丝及碳纤维结构性能表征体系、结晶取向聚合物的两相模型、分子模拟及粒料填充聚合物熔体和溶液流变性能等研究. E-mail:wusz@mail.buct.edu.cn

足两个要求：其一是在阻尼材料使用的温度和频率范围内 tanδ 值较高；其二是有效阻尼区（tan$\delta \geqslant 0.3$）相对应的温域较宽，这表明在较大范围内有较高的阻尼性能[5]。

为了研制能满足特定使用要求的高聚物粘弹性阻尼材料，一般是将橡胶进行共混、共聚、填充物改性、改变硫化体系等，通过提高损耗因子 tanδ 的同时，达到宽温宽频的阻尼效果。聚合物粘弹性的主要特征是它的时间相关性，研究其特征时间变化往往采用玻璃化转变的动力学理论[6-7]，因此特征时间影响因素复杂，研究也分为好几方面，国外一些学者通过研究材料老化来探讨力学性能和特征时间的相关性[8-10]，危银涛等[11]考虑损伤、Losi 和 Knauss 等[12]考虑压力、溶剂浓度等、O'Connell[13]则考虑应变水平对材料粘性及其对其特征时间的影响，其理论基础均出自 WLF 方程[14]。但时至今日，对与松弛时间密切相关的自由体积的概念仍存在若干不同的定义，其中较常遇到的是 Fox 和 Flory[15-16]定义的自由体积以及 Williams-Landel-Ferry 理论（WLF）[14]。在定性方面，自由体积理论已经取得了相当大的成果，如解释冷却速度快或作用力频率高时测得的玻璃化转变温度 T_g 值高；又如增加压力，玻璃化转变温度 T_g 升高等等。但是，对于定量的研究仍显不足，如对压力作用下玻璃化转变温度变化的定量描述不够理想[17-19]，对阻尼橡胶在压力下的温度和频率的敏感度描述仍然不是很清楚，因而也就不能自信地预测密封装备或设备中大量使用的橡胶件是否能够在高压下准确无误地工作，这成为目前橡胶材料研究中普遍存在的挑战，因而对橡胶密封件的阻尼性在压力作用下的定量变化规律的研究是一项重要的基础性科学工作。

在实际应用中，对定量的研究也较为迫切。如潜艇作为海军的主站兵力，目前正朝着大深度和大型化的方向发展[20]，这样可以增强潜艇的隐蔽性和战斗力以及增大潜水器的工作范围。然而随着下潜深度不断增加，必需考虑水压对其阻尼性的影响并确定阻尼性对温度和频率的敏感度，因此定量地表述压力对其阻尼性的影响具有十分重要的意义。本研究基于自由体积理论推导出含压力参数的 WLF 方程，通过动态力学分析仪（DMTA）测试了丁腈橡胶不同温度下的动态力学性能，然后根据推导出的 WLF 方程计算出不同压力下测试温度至室温的平移因子，即得到加压后的丁腈橡胶的损耗因子-频率谱的主拟合曲线谱图，进而研究压力作用下丁腈橡胶阻尼性能的变化规律，为对潜艇消声所用高性能阻尼橡胶材料的动态力学性能的定量表征提供了理论指导。

2　实　验

2.1　原材料

实验用丁腈橡胶的型号为 N230S，日本 JSR 公司生产，丙烯腈的含量为 41%；日本阿洒旭电化（上海）有限公司生产的 AO-80 是一种常用抗氧剂，在此作为一种功能型添加剂；炭黑为河北龙星有限公司生产的 N330 型产品；其它配合剂均为橡胶工业常用品。配方为：丁腈橡胶 NBR 100（质量分数，下同）；氧化锌 5；硬脂酸 2；促进剂 DM 0.5；促进剂 D 0.5；促进剂 TMTD 0.2；硫磺 2；AO-80 40；炭黑 30。

2.2　复合材料的制备

将丁腈橡胶在开炼机上室温塑炼 2 min，然后加入 AO-80，割刀混炼，薄通，打三角包，使之混炼均匀，下片，得到 NBR/AO-80 的冷混胶；将冷混胶上热辊混炼，温度为 135～140 ℃，时间约为 10 min，使 AO-80 充分熔融，下料，室温冷却，得到 NBR/AO-80 的混合热混胶；将热混胶在开炼机上加入炭黑和各种橡胶配合剂，割刀混炼，薄通，打三角包，得到 NBR/AO-80/炭黑混炼胶。然后于北京环峰化工机械实验厂生产的 LH-2 型盘式硫化仪上测定硫化曲线。在上海橡胶机械制造厂生产的 25 吨电热平板硫化机上进行硫化，得到 NBR/AO-80/炭黑复合材料硫化胶，硫化条件为 160 ℃ × t_{90}（t_{90} 为正硫化时间）。

2.3　仪器和测试方法

动态力学分析仪为法国 01dB-Metravib 公司生产的 VISCOANALY SEUR VA3000 型动态力学分析仪（DMTA），采用 1.5 cm 宽的裁刀制得长、宽、厚分别为 3 cm × 1.5 cm × 0.2 cm 的试样，对 NBR 试样在拉伸模式下分别进行温度扫描和频率扫描，具体测试条件列于表 1。

表 1 DMTA 测试实验条件

Table 1 Test conditions of dynamic mechanical thermal analysis

Test conditions	Temperature scanning	Frequency scanning
Delta force/(%)	0.1	0.1
Frequency/(Hz)	10	1～70
Temperature/(℃)	−70～150	−50～60
Scanning rate/(℃/min)	3	3

3 压力作用下的 WLF 方程推导

3.1 压力作用下的玻璃化转变温度的变化

基于自由体积理论可推导 Doolittle 公式，根据玻璃化转变的等粘度理论，自由体积的增加将导致粘度的降低[21]

$$\eta = A\exp(B/f) \tag{1}$$

式中：A 与 B 为常数，η 为粘度，f 为自由体积分数。而根据平移因子定义，平移因子 a_T 与不同温度下的粘度有关，可表示为

$$a_T = \eta_T/\eta_{Tg} \tag{2}$$

式中：η_T 和 η_{Tg}分别表示温度 T 和 T_g 下高聚物的粘度。

将(1)式带入(2)式，改写为

$$a_T = \exp[B(1/f - 1/f_g)] \tag{3}$$

式中：$f_g = V_f/V_g$，f_g 是玻璃态高聚物的自由体积分数，V_f、V_g 分别为聚合物的自由体积和玻璃化转变温度时高聚物的总体积。

根据自由体积理论，高聚物处于玻璃态时随温度升高而发生的膨胀是由分子振动幅度的增加和键长的变化引起的，即分子占有体积的膨胀，其膨胀系数以 α_g 表示；而在玻璃化转变温度以上，自由体积开始解冻并且膨胀，为链段运动提供了必要的自由空间，同时分子热运动也为链段运动提供了足够的能量，此时用 α_r 表示高弹态自由体积的膨胀系数，α_r 比 α_g 大，其转折点对应的温度即为玻璃化转变温度，T_g 附近自由体积的膨胀系数 α_f 就是 T_g 上下高聚物膨胀系数差，即

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g = \Delta\alpha \tag{4}$$

因而根据 Flory 的自由体积理论[15-16]，高聚物的自由体积分数 f 可写为

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \tag{5}$$

将(5)式代入(3)式，改写得(6)式

$$\begin{aligned} a_T &= \exp\left[B\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g}\right)\right] = \exp\left[B\left(\frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} - \frac{1}{f_g}\right)\right] \\ &= \exp\left\{B\,\frac{-\alpha_f(T - T_g)}{f_g[f_g + \alpha_f(T - T_g)]}\right\} = \exp\left\{-\frac{B}{f_g}\left[\frac{\alpha_f(T - T_g)}{f_g + \alpha_f(T - T_g)}\right]\right\} \\ &= \exp\frac{(-B/f_g)(T - T_g)}{(f_g/\alpha_f) + (T - T_g)} \end{aligned} \tag{6}$$

对(6)式两边取对数，得

$$\lg a_T \approx \frac{(-B/2.303f_g)(T - T_g)}{(f_g/\alpha_f) + (T - T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \tag{7}$$

(7)式即为 WLF 方程的常见形式。若令 $B = 1$，根据自由体积理论[15]，在玻璃化转变温度时，$f_g = 0.025$。带入(7)式后得

$$C_1 = -1/2.303f_g = -17.44 \tag{8}$$

取 $\alpha_f=4.8\times10^{-4}$,得到

$$C_2=f_g/\alpha_f=51.6 \tag{9}$$

因此得到以玻璃化转变温度为参考温度的 WLF 方程常见形式

$$\lg a_T=\frac{-17.44(T-T_g)}{51.6+(T-T_g)} \tag{10}$$

当压力作用时,对处于高弹态的自由体积影响很大,能够将部分自由体积挤压出来。所以在相同的温度下,受压力时聚合物的自由体积分数比常压下的小。根据玻璃化转变的等自由体积假设得知玻璃化温度为自由体积 f_g 达到 0.025 时的温度,从而受到压力作用时聚合物必须提高温度使其自由体积分数达到 0.025 的水平,即相当于玻璃化转变温度的升高。若记常压下的玻璃化温度为 T_g^0,自由体积分数为 f_g,受压力 Δp 时自由体积分数则可写为 $f_g-\kappa_f\Delta p$,其中 κ_f 为压缩系数。在 T_g^0 附近,可认为压缩系数与自由体积膨胀系数为常数,T_g 对压力的变化率为

$$(\partial T_g/\partial p)_f=\kappa_f/\alpha_f \tag{11}$$

(11)式表明 T_g 随压力的变化率为压缩系数与膨胀系数变化率之比,即

$$\alpha_f(T_g^p-T_g^0)=\kappa_f\Delta p \tag{12}$$

从文献中可查询到一些物质的玻璃化温度随压力的变化率,如天然橡胶的 T_g 和$(\partial T_g/\partial p)$分别为 −72 ℃和 0.24 K/MPa,而常用橡胶的$(\partial T_g/\partial p)$大约为 0.25 K/MPa[22]。因而可对(12)式改写如下

$$T_g^p=T_g^0+(\kappa_f/\alpha_f)\Delta p=T_g^0+0.25\Delta p \tag{13}$$

3.2　压力作用下的 WLF 方程

根据公式(7)的常用 WLF 方程,(7)式中 C_1 和 C_2 常数取决于聚合物的种类和参考温度。对高分子材料而言,平移因子又定义为

$$\lg a_T=\lg t-\lg t_0=\lg(t/t_0)=\lg(\tau_T/\tau_{T_0})=\lg(\omega_0/\omega)=\lg(\eta_T/G)/(\eta_{T_0}/G)=\lg(\eta_T/\eta_{T_0}) \tag{14}$$

式中:t 为起点温度的时间标尺,t_0 为平移终点温度的时间标尺,τ 和 τ_0 为不同温度下的特征松弛时间,ω 和 ω_0 为不同温度下的频率,G 为模量。

若取室温 25 ℃为参考温度,则有

$$a_R=t_R/t_g \tag{15a}$$

$$a_T=t/t_g \tag{15b}$$

由公式(15a)和(15b)可得

$$a_{T-R}=t/t_R=(t/t_g)(t_g/t_R)=a_T/a_R \tag{15c}$$

式中:a_R 为室温下的平移因子,a_T 为相应玻璃化转变温度下的平移因子,a_{T-R}为测试温度到室温时的平移因子。

比较公式(13)与公式(7),相应可得压力作用下的 WLF 方程为

$$\lg a_T=\frac{-C_1(T-T_g^p)}{C_2+(T-T_g^p)}=\frac{-C_1(T-T_g^0-0.25\Delta p)}{C_2+(T-T_g^0-0.25\Delta p)} \tag{16}$$

若参考温度选为室温 25 ℃,则(16)式变为

$$\lg a_R=\frac{-C_1(273+25-T_g^0-0.25\Delta p)}{C_2+(273+25-T_g^0-0.25\Delta p)} \tag{17}$$

而带入(15c)式得测试温度 T 平移至室温的平移因子a_{T-R}的形式如下

$$\lg a_{T-R}=\frac{-C_1C_2(T-298)}{[C_2+(T-T_g^0-0.25\Delta p)][C_2+(298-T_g^0-0.25\Delta p)]} \tag{18}$$

对(18)式进行分析可知,增加压力 Δp,相当于提高了玻璃化转变温度,因此其结果必然是玻璃化转变温度相应提高,损耗峰 $\tan\delta$ 往高温方向移动,材料的储能模量 E'变大,而损耗模量 E''也向高温方向移动,与我们通常判断的压力作用下损耗因子移向高温方向的常识吻合,而公式(18)则提供了可定量表征加压条件下平移量的准确计算方法。

4 实验结果讨论及误差分析

4.1 实验结果讨论

由于高聚物结构、填料的种类与含量、制作的几何形状等因素的影响，DMTA 测量的玻璃化转变温度 T_g 可能稍有偏差，图 1 为－70～150 ℃丁腈橡胶动态粘弹谱 DMTA 温度扫描谱图，从图中可知，当温度小于玻璃化转变温度时，分子链间的力比较大，高分子链及其链段的运动均被冻结，材料表现出完全弹性性质，tanδ 很小，力学状态呈现玻璃态。随着温度升高，形变骤增，tanδ 出现峰形，表现出明显的粘弹性，玻璃化温度为－8.9 ℃。若温度继续上升，由于链段运动不断进行构象改变，但高分子链之间仍存在局部的相互作用，即所谓的范德华交联使分子链的整体运动不能实现，此时具有可逆的高弹性，力学状态呈高弹态，曲线在峰值后再维持至一个平台。

本实验 DMTA 测量的频率范围选定在 1～70 Hz，通过扫描得到了 21 个不同温度下的频率谱，如图 2所示。根据时温等效原理以及 WLF 方程可求出室温 25 ℃下的平移因子，便可以将图 2 看似杂乱的数据平移获得主曲线，如图 3 所示，若采用数据拟合曲线技术，寻找最合适的 C_1、C_2，就能使同一种高聚物于不同温度下测试数据作出宽频范围的粘弹谱图。

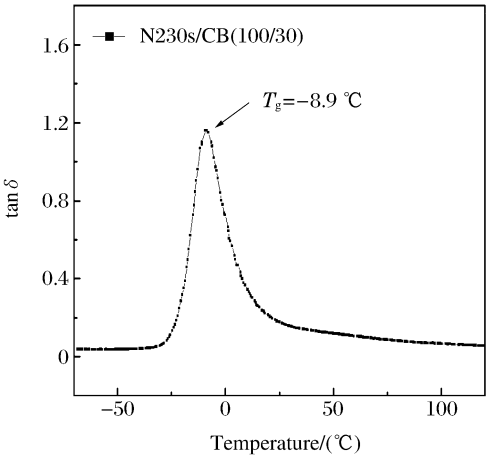


图 1 －70～150 ℃丁腈橡胶动态粘弹谱 DMTA 温度扫描谱图

Fig. 1 Dynamic Mechanical Thermal Analysis of NBR with the temperature scanning from －70 ℃ to 150 ℃

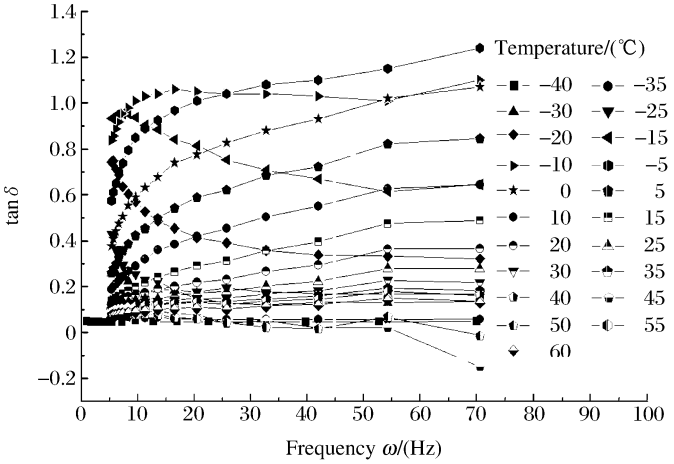


图 2 丁腈橡胶在不同温度下的损耗因子频率谱图

Fig. 2 Loss factor tanδ-frequency lg ω spectra of NBR under different temperatures

为考虑压力对粘弹性的影响，选取 0.5、1、2、4、8、15、30、50 MPa 等压力带入(18)式进行计算，求得不同压力下温度的频率平移因子 lga_T，根据时温等效原理，各温度下的曲线会沿着主曲线平移，由于升高温度与降低频率有等效性，tanδ 仍呈现峰形，表现出粘弹性。图 4 则为根据公式(18)计算出的不同压力下各个温度的频率平移因子数据，可以看出，当温度小于室温时，平移因子为正值，而高于室温时平移因子为负值；同时随着压力的增大，频率平移因子增加，而温度越高，平移因子越小，即低温高压时的平移因子最大。可以得出：主拟合曲线上参考温度 25 ℃对应的实验点坐标不变；而在参考温度以下，损耗因子 tanδ 往低频移动；在参考温度以上，损耗因子 tanδ 往高频移动。若使用普适常数 C_1＝17.44、C_2＝51.6计算加压后的频率平移因子，得到如图 5 所示主曲线，图中各温度下的曲线并不连贯，在玻璃化转变温度以下温度越低，效果越差，这是由普适 WLF 方程的物理意义决定的，因为一般其使用范围只是 $T_g<T<T_g+100$。在低温时，链段运动已经被冻结，高分子链中可能的运动单元只有比链段更小的单元(链节、侧链、曲柄运动等)。若对这些分散的点进行拟合，得出随着压力的增加，tanδ 往高频移动的趋势。

若选用公式(16)，则可得丁腈胶在室温时的参数为 $C_1=5.2$、$C_2=87.2$，如图 3 所示。采用此二参数，得到的图 6 即为丁腈橡胶在不同压力下的损耗因子 tanδ-频率谱图，结合有关平移因子的图 4 分析可知：如果损耗因子 tanδ 峰值在参考温度之前出现，随着压力的增加，峰值往低频移动；如果损耗因子 tanδ 在参考温度以后出现，随着压力的增加，峰值往高频移动。图 6 中，当压力升至 50 MPa 时 tanδ 往高频移动超过 1.5 个数量级，这与增加压力玻璃化温度提高的结果一致，表明压力使得丁腈橡胶的阻尼峰覆盖频率更宽。

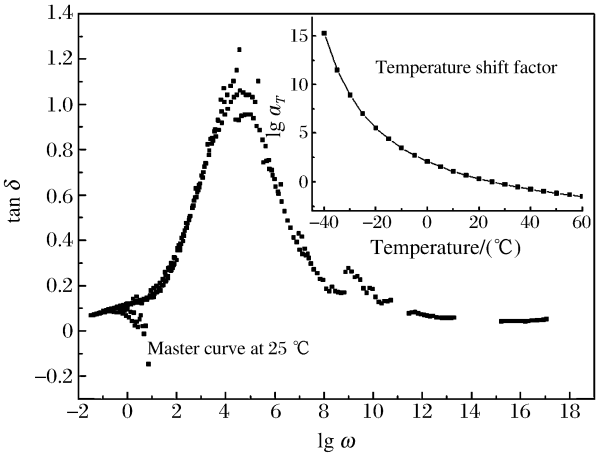


图 3　丁腈橡胶 DMTA 频率扫描谱图
(频率 1～70 Hz，温度－40～40 ℃)

Fig. 3　Dynamic Mechanical Thermal Analysis(DMTA) of NBR with the frequency scanning
(Frequency 1～70 Hz, Temperature －40～40 ℃)

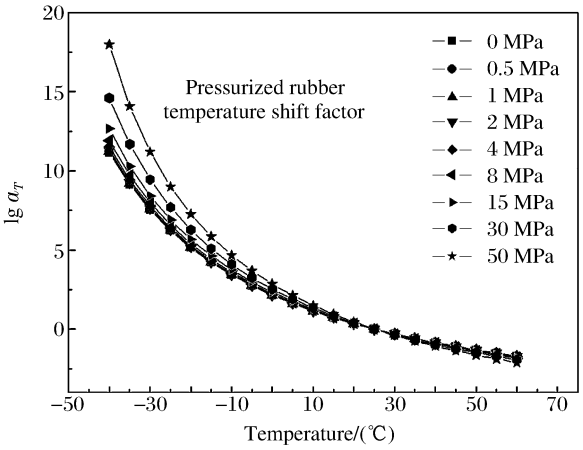


图 4　丁腈橡胶在不同压力下平移因子-温度的谱图
(参考温度 $T_g=-8.9$ ℃)

Fig. 4　Shift factor-temperature spectra of NBR under different pressures
(master curve at $T_g=-8.9$ ℃)

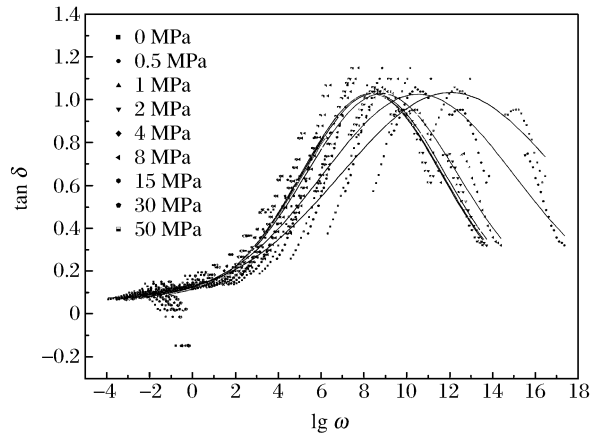


图 5　拟合后的丁腈橡胶在不同压力下损耗因子-频率谱图
(C_1、C_2 取普适常数)

Fig. 5　Spectra of NBR fitting curve of loss factor tanδ to frequency lg ω under different pressures
(both C_1 and C_2 using the universal constant)

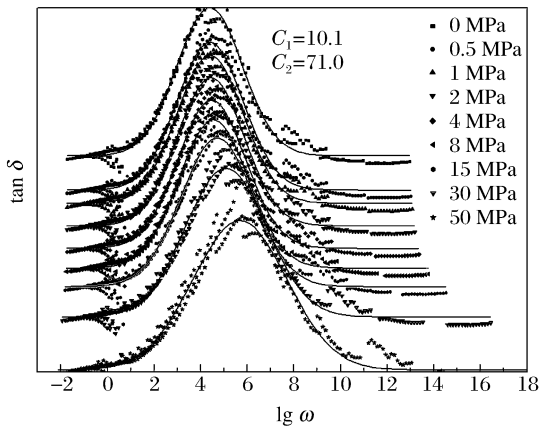


图 6　丁腈橡胶在不同压力下的损耗因子-频率谱图

Fig. 6　Loss factor tanδ-frequency lg ω spectra of NBR under different pressures

对图 6 中不同压力下的曲线采用使用“Origin”软件中的高斯拟合命令进行计算，Gaussian 函数如(19)式所示

$$y=y_0+\left(\frac{A}{w\times\sqrt{\pi/2}}\right)\exp\left[-2\times\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right] \tag{19}$$

式中：y 为丁腈橡胶损耗因子 tanδ 值；y_0 为 tanδ 最小值；x 为频率，x_c 为损耗峰对应的频率；A 为峰面

积；w 为宽度；FWHM 为半峰宽 w_1，$w=w_1/\mathrm{sqrt}(\ln 4)$。拟合后的结果列于表 2。

表 2 丁腈橡胶在压力作用下的阻尼性能参数

Table 2 The parameters of damping properties of NBR under pressure

Δp/(MPa)	Internal Friction Peak X_T/(Hz)	FWHM/(Hz)	The Height of Internal Friction Peak	Peak Area
0	4.389	3.317	0.934 5	3.299
0.5	4.399	3.328	0.934 6	3.310
1	4.409	3.338	0.934 7	3.322
2	4.429	3.359	0.935 0	3.343
4	4.470	3.403	0.935 5	3.403
8	4.555	3.494	0.936 6	3.483
15	4.711	3.662	0.938 0	3.657
30	5.084	4.070	0.940 5	4.077
50	5.682	4.749	0.942 7	4.766

从表 2 可以看出，随着压力的增大，丁腈胶损耗峰高度基本不变，位置向高频区域平移约 1.5 个数量级，损耗峰的半峰宽 FWHM 增大，峰面积也相应增加，阻尼性能有所提高。

4.2 分析与讨论

橡胶的玻璃化转变温度与橡胶的组成、结构及序列分布有关。本研究参照文献选取的 T_g 随压力的变化率选定为 0.25 K/MPa，存在一定的误差，有待进一步研究。膨胀计法是测定玻璃化温度的方法之一[23]，该法测定聚合物的比体积与温度的关系，比体积-温度曲线出现转折的转折点即为玻璃化转变温度 T_g。在此理论的基础上，可以研究不同压力下比体积-温度曲线关系，从而对温度-压力做图，能够得到玻璃化转变温度 T_g 随压力的变化率。此外可通过自由体积理论，结合分子动力学模拟来研究橡胶分子链的自由体积及玻璃化转变温度 T_g 的变化[24]，已经取得了初步进展，即通过施加一定压力，计算出不同温度下的密度，作出比体积-温度曲线，再改变压力条件，便可研究不同压力下比体积-温度曲线关系，从而计算出玻璃化转变温度 T_g 随压力的变化率，这种方法将为我们接下来的有关压力对不同橡胶动态力学性能的研究提供了相关的理论基础指导。

5 结 论

本研究对丁腈橡胶进行了 DMTA 温度扫描和频率扫描测试，得到所用丁腈橡胶的玻璃化温度在 −8.9 ℃左右，利用所推导的压力作用下的修正 WLF 方程计算出加压后测试温度到室温的频率平移因子，得到了不同压力作用下丁腈橡胶的损耗因子-频率谱图，分析结果表明：增加压力至 50 MPa，玻璃化温度 T_g 增大，频率峰位往高频移动 1.5 个数量级，这对研究密封橡胶在外压作用下动态力学性能的定量变化具有重要的理论意义。所制备的阻尼型丁腈胶加压后玻璃化温度增大，频率加宽，这些理论基础对开发具有较高阻尼性能的结构材料以解决由振动、噪声造成的问题具有一定的指导作用。

References:

[1] Huang Q B. Noise Control Engineering [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1999: 23-52. (in Chinese)
黄其柏. 噪声控制工程学 [M]. 武汉：华中理工大学出版社，1999：23-52.

[2] Zhao X Y, Xing 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.

[3] Sirisinha C, Prayoonchatphan N. Study of Carbon Black Distribution in BR/ NBR Blends Based on Damping Properties: Influences of Carbon Black Particle Size, Filler, and Rubber Polarity [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81(13): 3198-3203.

[4] Guo M L. Thermal Analysis for Dynamic Behavior of High Polymer and Composite Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 29-52. (in Chinese)
过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 29-52.

[5] Chen B Y, Ma G F, Ruan J S. Research Progress of High-Dampling Rubber Suitable for a Wide Temperature Range [J]. World Rubber Industry, 2004, 31(11): 33-37. (in Chinese)
陈兵勇, 马国富, 阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展 [J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(11): 33-37.

[6] Echeverria I, Su P C, Simon S L, et al. Physical Aging of Polyether Imide: Creep and DSC Measurement [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1995, 33(17): 2457-2468.

[7] Fan R L, Zhang Y, Huang C, et al. Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81(3): 710-718.

[8] Struik L C E. On the Rejuvenation of Physically Aged Polymers by Mechanical Deformation [J]. Polymer, 1997, 38(16): 4053-4057.

[9] Tomlins P E. Comparison of Different Function for Modelling the Creep and Physical Aging Effects in Plastics [J]. Polymer, 1996, 37(17): 3907-3913.

[10] Bradshaw R D, Brinson L C. A Continuous Test Data Method to Determine a Reference Curve and Shift Rate for Isothermal Physical Aging [J]. Polym Eng Sci, 1999, 39(2): 211-235.

[11] Wei Y T, Yang T Q, Du X W. A Damage Mechanics Model of Viscoelastic Bodies about Dynamic Mechanical Characteristics [A]//Development of Rheology [C]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1999: 255-260. (in Chinese)
危银涛, 杨挺青, 杜星文. 粘弹性体动态力学特性的一种损伤力学模型 [A]//流变学进展 [C]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1999: 255-260.

[12] Losi G U, Knauss W G. Free Volume Theory and Nonlinear Themo-Viscoelasticity [J]. Polym Eng Sci, 1992, 32(8): 542-557.

[13] O'Connell P A, McKenna G B. Large Deformation Response of Polycarbonate: Time-Temperature, Time-Aging Time, and Time-Strain Superposition [J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(9): 1485-1495.

[14] Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids [J]. J Am Chem Soc, 1955, 77(14): 3701.

[15] Fox T G, Flory P G. Viscosity-Molecular Weight and Viscosity-Temperature Relationships for Polystyrene and Polyisobutylene [J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(7): 2384-2395.

[16] Fox T G, Flory P G. Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationships for Polyisobutylene [J]. J Phys Chem, 1949, 53(2): 197-212.

[17] Amirkhizi A V, Isaacs J, McGee J, et al. An Experimentally-Based Viscoelastic Constitutive Model for Polyurea, Including Pressure and Temperature Effects [J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(36): 5847-5866.

[18] Cheng Z Y, Gross S, Su J, et al. Pressure-Temperature Study of Dielectric Relaxation of a Polyurethane Elastomer [J]. J Polym Sci, 1999, 37(10): 983 -990.

[19] Kasapis S, Sablani S S. The Effect of Pressure on the Structural Properties of Biopolymer/Co-Solute. Part Ⅱ: The Example of Gelling Polysaccharides [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 537-544.

[20] Jiang L G. Marine Ship of 21st Century [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1998: 2-5. (in Chinese)
姜来根. 21 世纪海军航船 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1998: 2-5.

[21] Doolittle A K. Studies in Newton Flow: Ⅱ. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space [J]. J Appl Phys, 1951, 23(2): 236.

[22] Eisenberg A. The Multidimension Glass Transition [J]. J Phys Chem, 1963, 67: 1333-1336.

[23] Zhan S P, Chen S H, Zhang X H, et al. A New Method and Equipment of Determining Glass TransitionTempera-

ture of Amorphous Macromolecule Powders [J]. Chemical Engineering, 2007, 35(5): 53-62. (in Chinese)
詹世平,陈淑花,张欣华,等. 非晶态粉体玻璃化转变温度的测量方法与装置 [J]. 化学工程, 2007, 35(5): 53-62.
[24] Liu J, Wu S Z, Cao D P, et al. Effects of Pressure on Structure and Dynamics of Model Elastomers: A Molecular Dynamics Study [J]. J Chem Phys, 2008, 129(15): 154905-154911.

Study on the Damping Properties of Nitrile Rubber under Pressure by Modified WLF Equation

LIU Hai-Lu, ZHAO Xiu-Ying, SONG Zhen-Yu,
WU Si-Zhu, ZHANG Li-Qun

(*Beijing University of Chemical Technology, College of Materials and Science and Engineering, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: According to time-temperature superposition, it is shown that at certain frequency, the higher temperature the lower modulus. At a certain temperature, the lower frequency the lower modulus, which indicates that elevated temperature and reduced frequency has the equivalent effects. Based on this, the mechanical properties of rubber materials at wide frequency can be obtained by the data in different temperatures. For studying the basic theory of the damping properties of rubber, a modified Williams-Lendel-Ferry (WLF) equation under pressure has been proposed in this work. According to the loss factor tan δ from DMTA experiments, the shift factors under different pressures might be calculated. Then, the mast curve of loss factor versus frequency could be plotted, in which the range of frequency spanned about ten orders of magnitude. The result showed that the peak of tan δ appeared below the reference temperature. With the increasing pressure, the glass transition temperature moved towards higher frequency, and enhenced by 1.5 orders of magnitude. This method offered the theoretical basis to quantitatively characterize the damping properties of rubber materials.

Key words: pressure; Williams-Lendel-Ferry equation; glass transition temperature; DMTA; NBR