文章编号:1000-5773(2011)03-0282-07

受阻酚 AO-80/丁腈橡胶复合材料的压力-体积-温度关系研究*

张国荣,赵秀英,高悦凯,吴丝竹

(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:研究制备了具有高阻尼性能的受阻酚 AO-80/丁腈橡胶复合材料样品,采用动态粘弹性测试得到了损耗因子 tanδ 与温度 T 的关系曲线。分析表明,随着受阻酚含量的增加,tanδ峰的位置向高温方向移动,tanδ 峰的峰值也逐渐提高;利用 pvT 高压膨胀计对样品进行了测试,采用 Tait 方程研究了其压力-体积-温度(p-v-T)性能,对此计算出 Tait 方程中的相应参数。结果表明,由 Tait 方程计算所得的 p-v-T 理论关系与定性实验结果一致,具有较好的规律性,即对 AO-80/丁腈橡胶复合体系 b_1 值随 AO-80 量的增加而逐渐降低,AO-80 量越大,该体系 T_g 时的绝对比容越小;b_2 随 AO-80 量的增加而逐渐增大,AO-80 量越大,该体系随温度膨胀越显著;b_3、b_4 均为常数,即 B 为常数,复合材料的比容只与压力存在一定关联;同时用 Tait 方程计算所得的值与实验值的平均残差均小于 0.02,吻合度较好;结果表明,Tait 方程可以较好地描述该体系的 p-v-T 关系,为定量研究阻尼材料的 p-v-T 性能提供了理论指导。

关键词:pvT 关系;Tait 方程;受阻酚 AO-80/丁腈橡胶;复合材料

中图分类号:O521.21;TQ333.7 **文献标识码**:A

1 引 言

飞行器等在飞行时由于发动机工作和气动噪声等会引起严重的宽频带随机振动和噪声环境,还会激发结构和电子控制仪器系统众多的共振峰,使结构出现疲劳失效和动态失稳,使电子控制仪器精度降低以至发生故障,而阻尼材料能防止或减轻机械振动对部件的破坏。高聚物作为传统的阻尼材料,是利用其玻璃化转变区内的粘弹性中的粘性阻尼部分,将吸收的机械能或声能部分地转变为热能散逸掉,达到阻尼的效果。目前,已有许多新材料不断应用于阻尼减震,其中橡胶阻尼减震材料以其优异的性能越来越引起人们的重视。采用橡胶阻尼材料,可最大限度地降低机械噪声和减轻机械震动,提高工作效率,提高产品质量,已广泛应用于各种机动车辆、设备仪器、自动化办公设施和家用电器中[1]。丁腈橡胶(NBR)因其耐油性好,物理机械性能优异,已被广泛用于制造各种耐油制品,如 O 型圈、软管、垫圈以及燃料箱衬胶、油罐衬里、印刷胶辊、绝缘地面垫板以及电线电缆等领域。但普通的丁腈橡胶通常不能达到较宽温域和较宽频谱的阻尼要求,需要改性处理。有机小分子杂化阻尼方法[2]是一种很有前途的阻尼改性新方法,在该种复合体系中,有机小分子能够与聚合物基体形成强的分子间作用力,从而使复合材料具有很高的阻尼性能。AO-80 受阻酚分子式如图 1 所示,分子上含有酚羟基,在聚合物中添加

* **收稿日期**:2010-04-16;**修回日期**:2010-05-21

基金项目:国家自然科学基金(50973007)

作者简介:张国荣(1985—),男,硕士研究生,主要从事分子模拟、材料老化寿命预测研究. E-mail:baly_007@163.com

通讯作者:吴丝竹(1964—),女,博士,教授,博导. 主要从事分子模拟、结晶取向聚合物模型、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

AO-80 等有机小分子化合物,可在聚合物内部形成大量氢键,高分子分子链的运动受阻,从而提高了复合材料的阻尼性能。

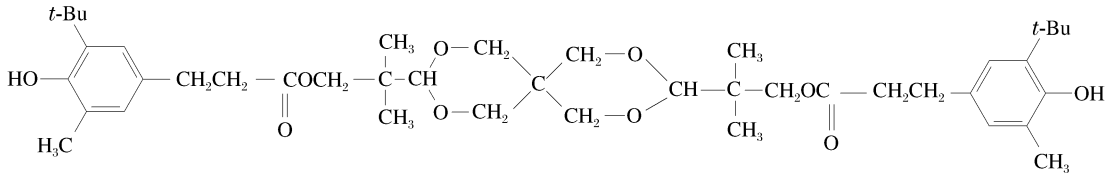


图 1　受阻酚 AO-80 的分子式

Fig. 1　Molecular formula of AO-80

压力-体积-温度(p-v-T)是材料的基本性质,从 p-v-T 数据出发,通过热力学计算可以获得很多热力学量及状态方程(EOS) 参量,进而研究高聚物及其共混物的相分离行为及共混相容性等问题,从而指导高聚物的加工制备[3]。已有对某些高聚物的 p-v-T 性质的研究探讨,如 Gee[4]用热力学方法分析了压力对聚苯乙烯的玻璃化转变温度的影响时,发现其玻璃化转变温度随压力增大而线性提高;Won 等[5]在研究压力对尼龙 66 结晶过程的影响时,发现尼龙 66 的熔点随着压力的增大而线性增大;Schmidt 等[6]用 pvT 膨胀法测试了 PEO/PMMA 共混物的 pvT 性能,表明 p-v-T 参数依赖于计算得到的自由体积函数 H,随着共混物中 PEO 量的增加,比容呈负偏离,自由体积分数、热膨胀系数和压缩系数都呈现正向偏离。

本研究将受阻酚与丁腈橡胶共混,制备了具有高阻尼值的交联橡胶/受阻酚阻尼材料;同时利用 pvT 膨胀仪研究 AO-80/丁腈橡胶阻尼复合材料的 p-v-T 属性,采用 Tait 方程进行了分析和讨论,以期为定量研究阻尼材料的 p-v-T 性能提供理论基础。

2　实验部分

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 35%;受阻酚 AO-80 是一种常用抗氧剂,由日本阿洒旭电化(上海)有限公司生产,在此作为一种功能型添加剂;炭黑,N330,河北龙星有限公司产品;其它配合剂均为工业品。配方如表 1 所示。

表 1　AO-80/丁腈橡胶复合材料配方表

Table 1　Formula of AO-80/NBR composites

NBR	Zinc Oxide	Accelerator DM	Accelerator D	Accelerator TMTD	Sulfur	N330	AO-80
100	5	0.5	0.5	0.2	2	30	0～100

2.2　复合材料的制备

将丁腈橡胶在广东湛江橡塑机械厂生产的⌀160×320 型开炼机上室温塑炼 2 min,然后加入 AO-80,割刀混炼,薄通,打三角包,使之混炼均匀;随之在温度为 135～140 ℃的开炼机上混炼,时间约为10 min,使 AO-80 充分熔融;下料,室温冷却;再于室温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,使之混炼均匀,得到 AO-80/NBR 混炼胶;然后于北京环峰化工机械实验厂生产的 LH-2 型盘式硫化仪测得的硫化曲线确定硫化时间,采用上海橡胶机械制造厂生产的 25T 电热平板硫化机于 160 ℃进行硫化,得到 AO-80/NBR 复合材料硫化胶。

2.3　动态粘弹性测试

采用法国 01dB-Metravib 公司生产的 VA3000 型动态力学分析仪测量样品的动态粘弹性。样品尺寸为 25 mm×15 mm×2 mm(长×宽×厚),拉伸模式,进行温度扫描。温度扫描测量条件是从－70～150 ℃,频率为 10 Hz,形变为 0.1%,升温速度为 3 ℃/min。

2.4 p-v-T 测试

采用美国 Gnomix 公司生产的 pvT 高压膨胀计对 AO-80/NBR 复合材料试样进行测试。测试方法为等温法，测试样品比容与压力的关系。温度范围为 25～80 ℃，每隔 5 ℃作为一个温度台阶，测试样品在等温条件下、常压至 80 MPa 压力范围内比容的变化。

3 实验结果讨论

3.1 动态粘弹性测试结果分析

图 2 是 AO-80/NBR 复合材料的损耗因子 tanδ-T 曲线。从图中可知所有的 AO-80/NBR 复合材料只有一个转变峰，说明 AO-80 与基体拥有优异的相容性；随着受阻酚 AO-80 含量的增加，tanδ 峰的位置向高温方向移动，并且峰值也逐渐提高[7-8]；当添加 100 phr(Parts per Hundreds of Rubber (or Resin))的 AO-80 时，tanδ 峰值由纯基体的 1.45 升高到 2.77，这主要是由于在 AO-80 小分子与基体大分子之间形成了较强的氢键作用，大量的氢键作用在外力场、温度场的作用下可以发生破坏和再形成过程，从而额外地吸收大量的能量，产生高的力学耗散，使损耗峰整体向高温区域移动。在 AO-80 添加份数达到 40 phr 后，材料的阻尼温域向高温方向大幅度移动并有效拓宽，这就使AO-80/NBR复合材料的阻尼温域能够覆盖实际使用温度范围，较大幅地提高 tanδ 峰值，有效拓宽和移向高温区的阻尼温域，这种阻尼性能的提升使得 AO-80/NBR 复合材料成为一种具有良好应用前景的高性能阻尼材料。

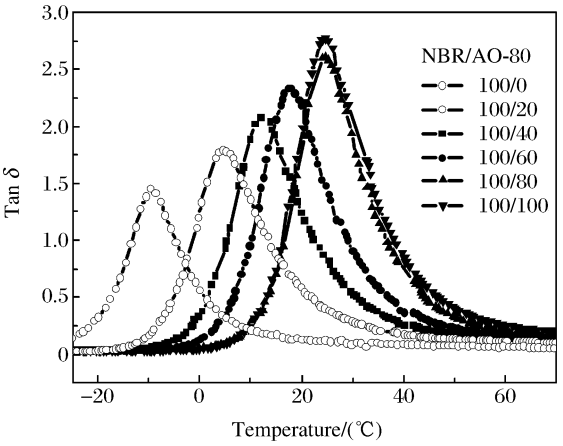


图 2 AO-80/NBR 复合材料的损耗因子 tanδ-T 关系图

Fig. 2 The curves of the loss factor tanδ to temperature T of different AO-80/NBR composites

3.2 pvT 测试结果理论分析

3.2.1 Tait 方程推导

Tait 状态方程可用于模拟、预测聚合物及相容性非结晶聚合物共混物在不同温度、压力下的 p-v-T 属性[4,6,9-10]。由于 Tait 状态方程形式简单，应用方便，且精确度高，已广泛应用于模拟高分子材料的注射成型、预测制品的体积收缩和应力翘曲的研究。Tait 方程是对一般高聚物体系普遍适用的状态方程，一般形式如下

$$v_{sp}(p,T) = v_{sp0}[1 - C\ln(1 + p/B)] \tag{1}$$

式中：v_{sp0} 为常压下的比容；B 为与温度有关的常数；C 为常数，对于大多数高聚物和流体而言，常数 C 具普适性且等于 0.0894。

另外，Quach[11] 和 Shiomi[12] 等认为 v_{sp0} 和 B 与温度存在如下关系

$$v_{sp0} = b_1 + b_2(T - T_g) \tag{2}$$

$$B = b_3\exp[-b_4(T - T_g)] \tag{3}$$

式中：b_1、b_2、b_3、b_4 为常数；T_g 为常压下的玻璃化转变温度。

把公式(3)代入公式(1)中有

$$\begin{aligned} v_{sp}(p,T) &= v_{sp0}\left[1 - C\ln\left(1 + \frac{p}{b_3 \cdot \exp[-b_4(T - T_g)]}\right)\right] \\ &= v_{sp0} - v_{sp0}C\ln\left(1 + \frac{p}{b_3 \cdot \exp[-b_4(T - T_g)]}\right) \end{aligned} \tag{4}$$

对(4)式进行改写,得

$$v_{sp}(p,T)-v_{sp0}=-v_{sp0}C\ln\left(1+\frac{p}{b_3\cdot\exp[-b_4(T-T_g)]}\right)$$

即

$$-\frac{v_{sp}(p,T)-v_{sp0}}{v_{sp0}}=C\ln\left(1+\frac{p}{b_3\cdot\exp[-b_4(T-T_g)]}\right)\tag{5}$$

或可写为

$$1+\frac{p}{b_3\cdot\exp[-b_4(T-T_g)]}=\exp\left[-\frac{v_{sp}(p,T)-v_{sp0}}{Cv_{sp0}}\right]\tag{6}$$

式中:右边数值 $v_{sp}(p,T)-v_{sp0}$ 为比容的变化,可直接从 pvT 实验中获得,同时左侧温度 T 以及压力 p 均为施加的实验条件可进行记录,从而可根据这些数据回归计算确定参数 b_3、b_4,再根据(2)式确定参数 b_1、b_2 值,从而得到 Tait 方程中 b_1、b_2、b_3、b_4 参数值,并与所采用复合材料的系统进行对比分析。本研究正是基于这种思路,对不同组分的 AO-80/丁腈橡胶复合材料的 p-v-T 关系进行研究。

3.2.2　*Tait 方程计算及参数优化过程*

由公式(6)可得如下比容的理论计算函数关系式

$$v_{sp}(p,T)=\left[1-C\ln\left(1+\frac{p_e}{b_3\exp[-b_4(T_e-T_g)]}\right)\right][b_1+b_2(T_e-T_g)]\tag{7}$$

式中:v_e、p_e 及 T_e 为 p-v-T 实验所得数据,下标 e 表示实验值。令

$$Z=\mathrm{sum}\,[v_{sp}(p,T)-v_e]^2\tag{8}$$

对 p-v-T 实验得到的常压下的 p_e、v_e 数据进行线性拟合,可以得到 b_1、b_2,C 取普适常数 0.089 4,b_3、b_4 为待定参数。采用最小二乘法,利用 MATLAB 中 Optimization Box 中求极值的方法求出一组 b_3、b_4,使得计算值 $v_{sp}(p,T)$ 与原始测量值 v_e 的差值的平方和 Z 值最小,从而确定 b_3、b_4。

3.2.3　*计算结果及误差分析*

利用数学软件 MATLAB 中 Optimization Box 优化计算,得出 b_3、b_4 后,再将其反代入公式(7)中,得出 $v_{sp}(p,T)$,利用 MATLAB 作图,得到 p-T-v 三维关系图,见图 3(a)至图 3(f),其中的实点为 p-T-v 实验数据点,曲面为由公式(7)模拟出的理论曲面,理论面与实验点有较好吻合。从图 3 中可以看出,在理论曲面中,体积随着压力的增加而逐渐降低,同时随着温度的增加而逐渐增加,与实验数据点一致,具有较好的规律性。

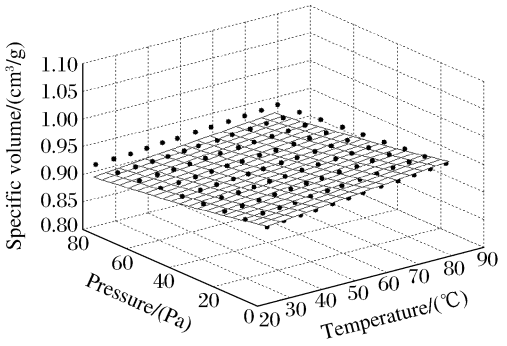


图 3(a)　NBR 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(a)　p-T-v relation of NBR

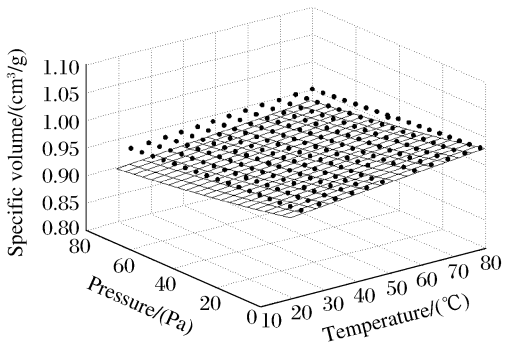


图 3(b)　NBR/AO80-20 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(b)　p-T-v relation of NBR/AO80-20

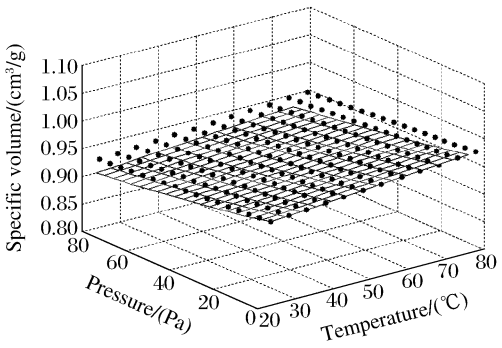


图 3(c) NBR/AO80-40 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(c) p-T-v of relation NBR/AO80-40

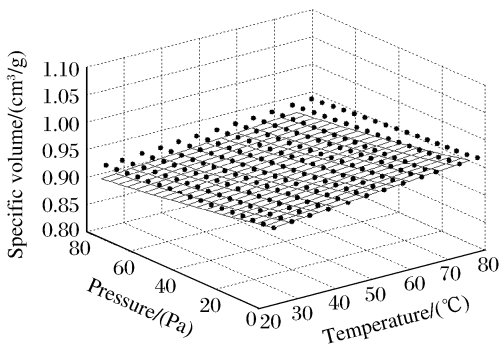


图 3(d) NBR/AO80-60 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(d) p-T-v relation of NBR/AO80-60

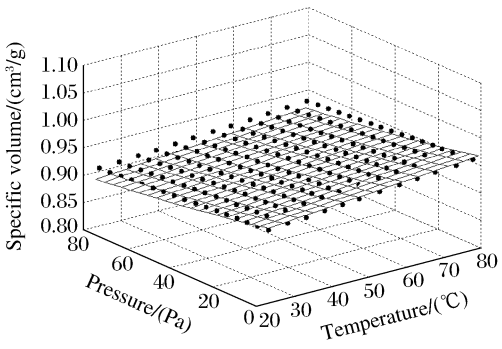


图 3(e) NBR/AO80-80 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(e) p-T-v relation of NBR/AO80-80

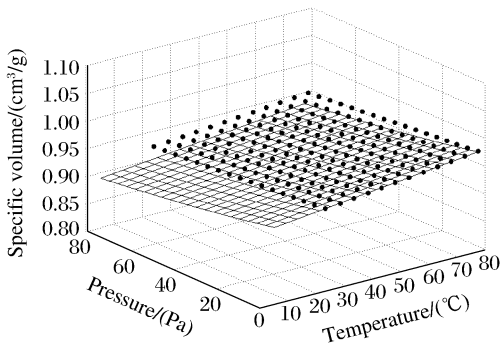


图 3(f) NBR/AO80-100 的 p-T-v 关系图

Fig. 3(f) p-T-v relation of NBR/AO80-100

对以上结果进行误差分析。由平均残差 $\sqrt{\sum_{i=1}^{n}[v_{sp}(p,T)_i - v_{ei}]^2/n}$ 计算得到不同组分复合材料的拟合误差列于表 2,平均残差均小于 0.02,可知由理论计算的结果与实验值拟合较好。说明 Tait 方程可以用来定量描述 AO-80/丁腈橡胶复合材料的 p-v-T 关系。

表 2 NBR/AO80 复合材料计算结果的平均残差

Table 2 Residual mean of the calculated results of the NBR/AO80 composites

Composites	NBR	NBR/AO80-20	NBR/AO80-40	NBR/AO80-60	NBR/AO80-80	NBR/AO80-100
Residual mean	0.012 8	0.016 0	0.016 9	0.011 9	0.011 4	0.014 2

pvT 实验结果表明:NBR 与 AO-80 复合材料的体积随着压力的增大而逐渐降低,随着温度的升高而逐渐增大,参数优化得到的 Tait 方程中的不同体系的参数 b_1、b_2、b_3、b_4 如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着 AO-80 添加到 NBR 中,增加得越多 b_1 越小,其原因是 AO-80 的比重大于 NBR 的,所以 AO-80 量越大,则共混物的比重越大,T_g 时的绝对比容较小;而 b_2 随 AO-80 的增加而增大,表明 AO-80 有比较多的链末端,而链末端所占自由体积大,随温度膨胀越厉害,从而 b_2 随 AO-80 的加入而增大;纯 NBR 的 b_2 值较 NBR/AO80-20 的要大,这是因为 AO-80 的多个极性官能团与 NBR 大分子链上的极性基团相互作用,在分子间可能形成大量的氢键,从而提高了体系的交联度,对于体积变化的影响较大,当 AO-80 的含量达到一定程度时,AO-80 对体积变化影响较大。b_3、b_4 均为常数,表明对此体系 B 为常数,其比容主要与压力存在一定关系。

表 3　Tait 方程中的参数

Table 3　The parameters in Tait equation

Samples	b_1	b_2	b_3	b_4
NBR	0.946 85	$5.694\,88\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}
NBR/AO80-20	0.940 04	$5.429\,99\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}
NBR/AO80-40	0.937 45	$5.798\,87\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}
NBR/AO80-60	0.931 11	$5.893\,91\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}
NBR/AO80-80	0.927 61	$5.964\,47\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}
NBR/AO80-100	0.928 80	$6.052\,32\times10^{-4}$	102.016	2.746×10^{-6}

4　结　论

制备了 AO-80/丁腈橡胶复合材料样品,采用动态粘弹性测试得到了损耗因子的变化规律,结果表明,随着受阻酚含量的增加,tanδ 峰的位置向高温方向移动,tanδ 峰的峰值也逐渐提高。通过 p-T-v 测试并利用 Tait 方程,研究了 AO-80/丁腈橡胶复合材料的 p-T-v 性能,结果表明,随 AO-80 量的增加,该体系 T_g 时的绝对比容越小,随温度膨胀越显著,采用 Tait 方程可以较好地描述该体系的 p-v-T 性能,理论预测与定性观察一致。

References:

[1] Tu C C, Zhou W Y, Mi Z A, et al. Progress in Damping Rubber Materials [J]. Synthtrc RubberIndustry, 2006, 29 (5): 388-391. (in Chinese).
涂春潮,周文英,米志安,等. 橡胶阻尼材料的研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5): 388-391.

[2] Wu C F. Viscoelastic Properties of an Organic Hybrid of Chlorinated Polyethylene and a Small Molecule [J]. J Polymer Sci Part B: Polymer Physs, 2000, 38(10): 1341-1347.

[3] Yang J, Xu T, An L J, et al. Development of Study on a p-V-T Properties for Polymer and Its Blends [J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2001, 17(2): 10-14. (in Chinese).
杨　剑,徐　婷,安立佳,等. 高聚物及其共混物 p-V-T 特性的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (2): 10-14.

[4] Gee G. The Thermodynamic Analysis of the Effect of Pressure on the Glass Temperature of Polystyrene [J]. Polymer, 1966, 7: l77-191.

[5] Won J C, Fulehiron R, Douillard A, et a1. Effect of the Pressure on the Crystallization Behavior of Polyamide 66 [J]. J Appl Polymer Sci, 2001, 80: 1021-102.

[6] Schmidt M, Maurer F H J. Pressure-Volume-Temperature Properties and Free Volume Parameters of PEO/PMMA Blends [J]. J Polymer Sci Part B: Polymer Phys, 1998, 36: 1061-1080.

[7] Xiang P, Zhao X Y, Zhang L Q. Structure and Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Poly(Vinyl Chloride)/ Hindered Phenol AO-60 Blends [J]. Synthtrc Rubber Industry, 2007, 30 (3): 219 -223. (in Chinese).
向　平,赵秀英,张立群. 丁腈橡胶/聚氯乙烯/受阻酚 AO-60 复合材料的结构与性能 [J]. 合成橡胶工业, 2007, 30 (3): 219- 223.

[8] Zhao X Y, Xiang P, Zhang L Q. Structure and Properties of Hindered Phenol/Nitrile-Butadiene Rubber Composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24 (2): 44-49. (in Chinese).
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.

[9] Chang R Y, Chen C H, Su K S. Modifying the Tait Equation with Cooling-Rate Effects to Predict the Pressure-Volume-Temperature Behaviors of Amorphous Polymers: Modeling and Experiments [J]. Polymer Eng Sci, 1996, 36(13): 1789-1795.

[10] Wen G Y, Sun Z Y, Yang J, et al. Determination of the Thermal Expansivity and Compressibility for PMMA/SAN Blends [J]. Polymeric Materials Science & Cngineering, 2002, 18(2): 154-158. (in Chinese)
文纲要, 孙昭艳, 杨 剑, 等. PMMA/SAN 共混体系的热膨胀系数和等温压缩系数测定 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 154-158.

[11] Quach A, Simha T. Pressure-Volume-Temperature Properties and Transitions of Amorphous Polymers: Polystyrene and Poly (Orthomethylstyrene) [J]. J Appl Phys, 1971, 42: 4592-4606.

[12] Shiomi T, Hamada F, Nasako T, et al. Thermodynamics of Polymer Blends of Poly(Vinyl Methyl Ether) and Polystyrene [J]. Macromolecules, 1990, 23: 229-233.

Study on the Pressure-Volume-Temperature Properties of AO-80/Nitrile Rubber Composites

ZHANG Guo-Rong, ZHAO Xiu-Ying, GAO Yue-Kai, WU Si-Zhu

(*Key Laboratory of Beijing on "Preparation and Processing of Novel Polymer Materials", Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: AO-80/Nitrile rubber composites were prepared and characterized. According to DMTA experiments, the peak of tanδ moved towards higher temperature and the peak height of tanδ was also enhanced while the quantity of AO-80 increased. The p-v-T data was obtained by p-v-T dilatometer under different pressures. The parameters of Tait equations were calculated. The results showed that the p-v-T relationship calculated by Tait equation agreed well with the qualitative observation. The value of parameter b_1 decreased while the quantity of AO-80 increased. The specific volume at T_g is smaller when the content of AO-80 was higher. The value of parameter b_2 increased while the quantity of AO-80 increased. The expansion of the system with temperature was higher with the increasing of AO-80. The value of parameter b_3 and b_4 were constants, meaning that the parameter B was constant. The specific volume of the system was mainly affected by the pressure. The average residual of p-v-T data between theoretical and experimental values were all less than 0.02. It is showed that the Tait equation can be used to describe the p-v-T relationship of this system.

Key words: pressure-volume-temperature relationship; Tait equation; AO-80/NBR; composites