

· 研究论文 ·

基于功能性橡胶颗粒集成的宽温域橡胶阻尼材料

魏思奇 余双舰* 吴思武 唐征海 郭宝春* 张立群

(华南理工大学前沿弹性体研究院 广州 510640)

摘要 通过在橡胶基体中集成多种功能性橡胶颗粒(FRGs), 构筑具有多相网络结构的阻尼橡胶材料. 首先通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)观察所制备集成材料的微观形貌, 然后探究了FRGs多种组合对橡胶样品的动态性能的影响. 结果表明, 基于FRGs集成的多组分样品呈典型的“海-岛”多相结构, 在保持每种FRGs组分相对独立的黏弹特性的同时, 通过有效的界面反应实现黏弹特性的集成. 进一步地, 通过调控FRGs的网络结构参数和相对含量实现了各组分损耗峰的有序组合, 获得一种多相结构的宽温域阻尼橡胶材料, 其在吸音降噪方面展现出较好的应用潜力. 此外, 该多相阻尼材料还兼具优异的力学性能和吸能减震能力. 本文工作基于传统橡胶工业原料和共混工艺, 提出了一种简单易行、可规模化生产的橡胶阻尼材料制备新策略, 不涉及复杂合成与改性, 为发展高性能橡胶阻尼材料提供了新思路.

关键词 功能性橡胶颗粒, 集成组合, 多相网络, 宽温域, 橡胶阻尼材料

引用: 魏思奇, 余双舰, 吴思武, 唐征海, 郭宝春, 张立群. 基于功能性橡胶颗粒集成的宽温域橡胶阻尼材料. 高分子学报, 2024, 55(3), 338-348

Citation: Wei, S. Q.; Yu, S. J.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Manufacturing damping rubber with wide temperature range via integration of functional rubber granules. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 338-348

机械振动和噪声污染引发的问题随着现代社会的发展愈发突出, 如造成建筑结构破坏、干扰精密仪器使用以及危害人体健康安全等^[1]. 阻尼材料, 又称为振动衰减材料, 它能够将振动能量转化为热能耗散, 具备优良减振和降噪能力. 主要包括高分子阻尼材料、合金型阻尼材料、耐高温陶瓷型阻尼材料以及智能阻尼型材料, 其中高分子阻尼材料, 尤其是橡胶阻尼材料由于其独特的黏弹性, 使得其具有轴向、横向和旋转等多方向隔振性能, 并且高频隔振和隔音性能好, 被广泛应用于航空航天、建筑机械、家用电器等领域^[2-8]. 由于橡胶材料在动态外力作用下出现应变滞后性, 分子链段运动时受到内摩擦的作用, 从

而导致一部分机械能以热能的方式耗散掉, 展现出显著的阻尼特性. 对于橡胶阻尼材料通常以损耗因子($\tan\delta$)表征其黏性响应, $\tan\delta$ 值越大, 表明黏性响应越强, 其阻尼性能越好^[9]. 由于橡胶的 $\tan\delta$ 在玻璃化转变附近随温度显著变化, 通常把 $\tan\delta>0.3$ 所对应的温度范围叫做有效阻尼温域, 可以用作衡量橡胶材料阻尼性能优劣的重要指标. 然而, 大多数橡胶材料只在玻璃化转变温度(T_g)附近表现出高阻尼特性, 使得单一橡胶组分的有效阻尼温度范围有限, 并且绝大多数橡胶材料的 T_g 都是低于室温的, 在室温之上的阻尼性能较差, 有效阻尼温域窄, 难以单独作为阻尼材料使用^[10].

2023-09-05 收稿, 2023-10-26 录用, 2023-12-11 网络出版; 国家杰出青年科学基金(基金号 51825303)和国家自然科学基金重点项目(基金号 52130305)资助.

* 通信联系人, E-mail: 2023700058@buct.edu.cn; psbcguo@scut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23224

如前所述, 对于橡胶材料, 拓宽其有效阻尼温域对于其阻尼应用非常关键. 目前, 一些制备橡胶阻尼材料的方法已经被报道. 例如: 通过将不同种类橡胶物理共混以获得具有较好阻尼性能的多元阻尼橡胶^[11~14], 但是受限于橡胶组分自身较低的 T_g , 其在室温之上的阻尼性能不佳, 难以满足应用. 为了进一步改善高温区的阻尼性能, 橡塑共混方式受到了广泛关注^[15~17]. 高 T_g 的塑料相弥补了橡胶高温区阻尼性能的不足, 但同时由于两组分间相容性和 T_g 的显著差异, 橡塑复合材料的两个玻璃化转变峰之间通常会形成 $\tan\delta$ 值极低的“阻尼谷”, 难以实现材料的连续宽温域阻尼. 此外, 有研究提出通过对橡胶基体共聚改性^[18~20]或是构筑互穿网络(IPN)^[21~23]的方式来制备高阻尼橡胶材料, 能够有效改善橡胶材料的阻尼性能, 然而往往制备工艺复杂, 通用性差, 难以规模化应用. 受阻酚类小分子因其特殊结构, 与丁腈橡胶(NBR)等极性橡胶具有优异的相容性及分子间相互作用, 因此常被用于制备高阻尼橡胶材料^[24~28]. 然而, 这类通过小分子杂化提高阻尼性能的方法存在固有缺陷, 一方面这种极性小分子仅限于几种橡胶基体中并且需要高含量使用导致复合材料机械性能较差, 另一方面, 过量的受阻酚由于迁出会破坏材料的稳定性.

显然, 当前报道的多种阻尼橡胶材料设计方式都存在一些不足, 因而寻求一种简单易行、通用有效的高性能橡胶阻尼材料设计方案具有迫切的现实需求和研究意义. 本课题组先前研究中发现, 通过高交联密度橡胶颗粒填充增强橡胶基体机械性能的同时可以显著调控多相网络的黏弹行为^[29]. 受此启发, 本工作基于多相交联橡胶网络的设计进行阻尼橡胶材料的开发, 提出了一种简便易行、高通用性的高性能橡胶阻尼材料的制备方法, 即通过构筑多相交联橡胶网络调控橡胶材料黏弹性进而实现宽温域阻尼. 具体地, 以商品化橡胶为基体, 通过调控交联剂的用量从而制备一系列交联密度差异化的交联橡胶, 基于交联密度对网络 T_g 和黏弹性的调控从而获得一系列 T_g 从低到高梯度分布的交联橡胶. 由于其自身分子结构或交联反应形成功能化基团, 破碎后的交联橡胶为反应性的“活性”胶粉. 随后通过有效的界面反应将多种功能化胶粉(FRGs)集成到基体中, 从而制备由多重交联网络组合的多相橡胶材

料. 由于FRGs与基体的优异界面结合, 多相材料能够在保持每种胶粉组分相对独立的黏弹特性的同时, 实现不同组分黏弹特性的有效结合. 对此, 首先在硫磺交联丁苯橡胶中引入多相网络设计, 揭示了多相网络结构对其黏弹性能的调控机制, 展示了多相设计在吸声减震橡胶阻尼材料中的应用潜力. 此外, 在二酸交联的环氧化天然橡胶(ENR)体系中验证了多相设计在阻尼橡胶材料制备中的通用性.

1 实验部分

1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR, 牌号2466, 乙烯基含量53.3 wt%)和乳聚丁苯橡胶(ESBR, 牌号1502, 乙烯基含量11.0 wt%)由台橡股份有限公司提供; 环氧天然橡胶(ENR40, 环氧度40%; ENR50, 环氧度50%)由中国热带农业科学院农产品加工研究所提供; 醋酸锌($Zn(Ac)_2$, 99%)、1,2-二甲基咪唑(DMI, 99%)、癸二酸(SA, 99%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 其他助剂包括氧化锌(ZnO)、硬脂酸(Sta)、*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、二硫化二苯并噻唑(DM)和硫磺(S)等均为工业级原料.

1.2 功能性橡胶颗粒(FRGs)的制备

按照表1中配方, 在开炼机中把生胶与相应助剂充分共混, 所得混炼胶在150 °C下按正硫化时间(Tc90)模压制备交联样品, 随后机械破碎获得功能性橡胶颗粒SBR-FRGs, 根据基体种类和硫磺用量记为 E_x 或 S_x , x 代表配方中硫磺的份数, ESBR-1.5则为基体相对应的均相样品. 类似地, 选用环氧化程度分别为40%和50%的2种环氧化天然胶作为基体, 按照表2配方制备了二酸交联的环氧化天然胶的功能性橡胶颗粒ENR-FRGs,

Table 1 Formulations of control sample $E_{1.5}$ and SBR-FRGs^a (phr^b).

Sample	ESBR	SSBR	CZ	DM	S
ESBR-1.5	100	—	1.5	—	1.5
E_6	100	—	2	0.6	6
E_{10}	100	—	3.3	1	10
S_6	—	100	2	0.6	6
S_{10}	—	100	3.3	1	10

^a Other ingredients: ZnO , 3 phr; Sta, 1.5 phr; ^b Content per 100 parts of rubber.

Table 2 Formulations of control sample ENR40-1.5SA and ENR-FRGs^a (phr).

Sample	ENR40	ENR50	SA
ENR40-1.5SA	100	—	1.5
LE ₁₀	100	—	10
HE _{1.5}	—	100	1.5
HE ₁₀	—	100	10

^a Other ingredients: Zn(Ac)₂, 10 mol% relative to the carboxyl group; DMI, 1 phr.

制备工艺有所不同的是交联温度为180 °C, 根据所使用的橡胶基体的环氧度过, 分别以LE和HE代表ENR40和ENR50对ENR-FRGs进行命名, 将其记为LE_m或HE_m, *m*代表交联剂癸二酸(SA)的用量, ENR40-1.5SA则对应基体交联网络。

1.3 多相橡胶样品的制备

按照表3中配方将生胶和所制备的多种FRGs在开炼机中均匀混合, 随后在相应温度下按照Tc90模压成型, 制得多组分共混的交联样品。其中, 由SBR-FRGs制备的多组分样品按混入的FRGs种类依次命名: 引入一种胶粉记为S-E_x或S-S_x (*x*=6, 10), 引入2种胶粉记为D-*y*E₁₀/*z*S₁₀ (*y*, *z*=80, 60, 40, 20), 引入3种胶粉记为T-33/E₁₀/33S₆/33S₁₀, 引入4种胶粉记为Q-*w*E₆/*w*E₁₀/*w*S₆/*w*S₁₀ (*w*=25, 50, 75)。含有3种胶粉的多相ENR样品则记为T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀, 其配方为: ENR40 100 phr, LE₁₀ 50 phr, HE_{1.5} 50 phr, HE₁₀ 50, DMI, 1 phr, Zn(Ac)₂, 0.3 phr。

Table 3 Formulations of heterogeneous SBR samples^a (phr).

Sample	E ₆	E ₁₀	S ₆	S ₁₀
S-E ₆	100	—	—	—
S-E ₁₀	—	100	—	—
S-S ₆	—	—	100	—
S-S ₁₀	—	—	—	100
D-80E ₁₀ /20S ₁₀	—	80	—	20
D-60E ₁₀ /40S ₁₀	—	60	—	40
D-40E ₁₀ /60S ₁₀	—	40	—	60
D-20E ₁₀ /80S ₁₀	—	20	—	80
D-50E ₁₀ /50S ₆	—	50	50	—
T-33E ₁₀ /33S ₆ /33S ₁₀	—	33	33	33
Q-25E ₆ /25E ₁₀ /25S ₆ /25S ₁₀	25	25	25	25
Q-50E ₆ /50E ₁₀ /50S ₆ /50S ₁₀	50	50	50	50
Q-75E ₆ /75E ₁₀ /75S ₆ /75S ₁₀	75	75	75	75

^a Other ingredients: ESBR, 100 phr; ZnO, 3 phr; Sta, 1.5 phr; CZ, 1.5 phr; Sulfur 1.5 phr.

1.4 测试和表征

样品的硫化动力学由U-CAN UR-2030硫化仪测得。拉伸性能和循环加载-卸载测试在SHIMADAZU AGX-10KNVD万能拉伸机上按ISO37-2005标准进行, 速率为500 mm/min, 加载-卸载测试的最大应变为200%。

样品的微观形貌通过场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, ZEISS GeminiSEM300)的背散射模式(BSE)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM, Multimode8, Bruker)的PF-QNM模式进行观察。

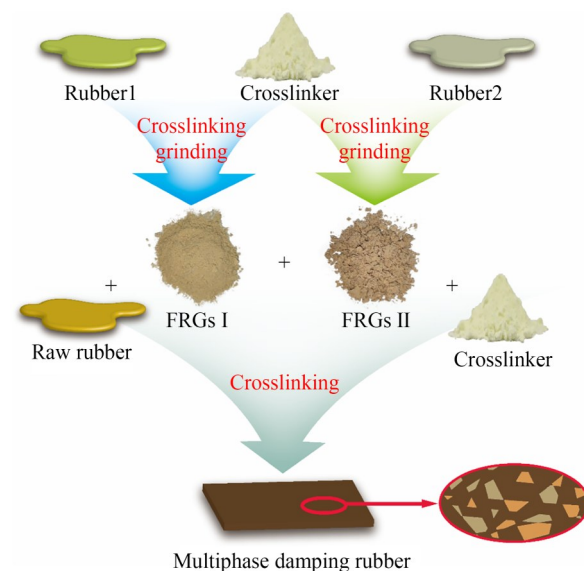
样品的黏弹性能通过NETZSCH DMA242E动态机械分析仪进行表征, 拉伸模式, 温度范围为-80~80 °C, 升温速率为3 °C/min, 应变为0.5%, 频率为10 Hz。

样品的吸声系数测定通过BK 4206型阻抗管测定, 频率范围为500~6400 Hz, 样品直径为29 mm, 厚度为50 mm, 测试温度为20 °C, 湿度为48%, 压力为0.1 MPa。

2 结果和讨论

2.1 多相网络结构橡胶材料的制备和表征

如图1所示, 首先基于普通硫磺硫化(CV)体系交联丁苯橡胶(SBR)基体制备了多种交联橡胶网络。根据所选择的生胶种类以及交联体系用量的不同, 可以制备系列不同种类、不同交联密度的交联网络, 得益于交联丁苯胶的低剪切破坏

**Fig. 1** Design of damping rubber with multi-phase network via integration of functional rubber granules.

能, 可通过开炼机将其直接破碎成橡胶颗粒. 如前所述, 橡胶材料的高阻尼区域集中于玻璃化转变区, 因此为了兼顾低、高温区的阻尼峰, 选择2种不同种类的丁苯橡胶作为原料, 并调控其交联密度以获得 T_g 广泛分布的胶粉颗粒. 此外, 基于 CV (高硫低促) 体系制备的交联网络以动态硫键(二硫键和多硫键)连接为主^[31], 因此所获得的胶粉具有反应活性, 即功能化胶粉(FRGs). 随后, 将得到的系列 SBR-FGRs 与橡胶基体共混并交联构筑了多相橡胶网络, 由于动态硫键的动态性, FRGs 与橡胶基体间形成了优异的界面结合.

进一步地, 利用基于背散射电子的 SEM 对所制备样品的微观相态结构进行表征. 如图 2(a) 所示, ESBR-1.5 代表的基体相的微观形貌为浅色均相结构, 而其余 3 个多组分样品的 SEM 图像呈典型的“海-岛”结构(图 2(b)和 2(c)), 其中深色“岛相”区域代表由不同 FRGs 组成的颗粒相, 分散在软基体中, 形状不规则, 尺寸从数微米到数十微米分布. Q-50E₆/50E₁₀/50S₆/50S₁₀ 的 SEM 图像中还能够清晰地观察到颜色深浅不一的多种

颗粒相, 这表明多相网络中不同交联密度的 FRGs 保持相对独立和稳定的网络结构(图 2(d)).

此外, 由于交联密度带来的模量差异, 多相样品的 AFM 模量图也呈现出多相分布. 图 3(a) 对样品中均匀分布的亚微米级的高应力点源于氧化锌颗粒. 图 3(b) 展示了 S-S₁₀ 的 AFM 模量图, 可以发现除较暗(低模量)的基体外, 还存在较亮(高模量)的颗粒相, 且其尺寸在微米级别, 与前面 SEM 图中观察到的尺寸一致, 这对应于 S₁₀ 胶粉颗粒. 加入多种 SBR-FRGs 后, Q-50E₆/50E₁₀/50S₆/50S₁₀ 的 AFM 模量图中依然存在明暗两相, 并且由于不同 SBR-FRGs 交联密度的差异, 其呈现出多种模量不一的颗粒相.

2.2 多相网络结构参数对网络黏弹性能的影响

聚合物的黏弹行为与其组分以及组分间的相容性密切相关. 如前所述, 基于 FRGs 组合填充制备了多相样品, 通过对多相样品的黏弹性能进行分析, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 为不同 FRGs 的 $\tan\delta$ 随温度的变化情况. 不难看出, 所有 SBR-FRGs 的损耗峰都呈现出窄而高的特点, 并且随着硫磺

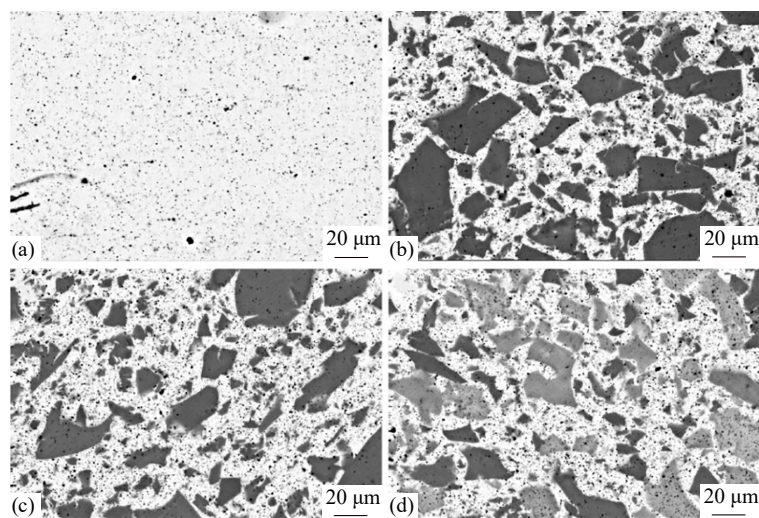


Fig. 2 SEM images of (a) ESBR-1.5, (b) S-S₁₀, (c) D-40E₁₀/60S₁₀, (d) Q-50E₆/50E₁₀/50S₆/50S₁₀.

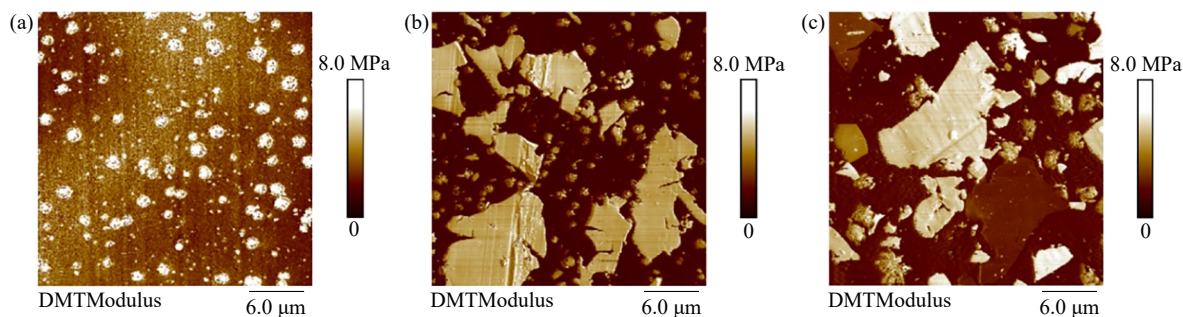


Fig. 3 AFM stress images of (a) ESBR-1.5, (b) S-S₁₀, (c) Q-50E₆/50E₁₀/50S₆/50S₁₀.

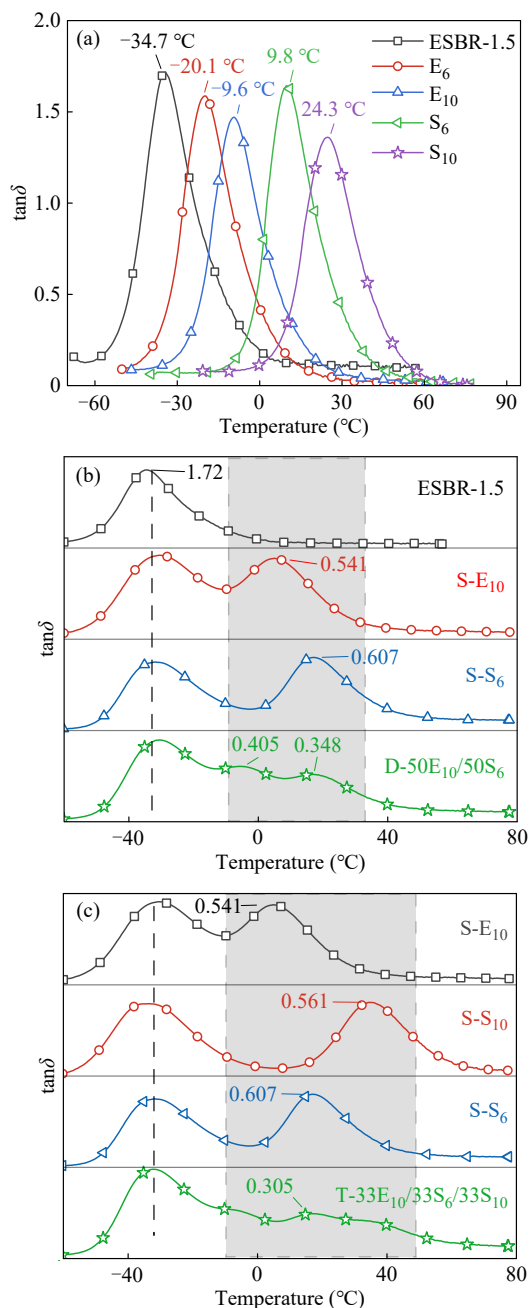


Fig. 4 Dependent curves of $\tan\delta$ on temperature of (a) ESBR-1.5 (matrix phase) and SBR-FRGs, (b) multi-phase samples (S-E₁₀, S-S₆, D-50E₁₀/50S₆), (c) S-E₁₀, S-S₁₀, S-S₆, T-33E₁₀/33S₆/33S₁₀.

含量的增加, FRGs的交联密度不断增大, 其 $\tan\delta$ 峰向高温区移动, 同时由于自身链段运动受限, 其损耗峰值逐渐降低. 此外, 交联ESBR和SSBR的 T_g 由于网络结构的不同而存在显著差异. 因此, 可以通过调控硫磺含量来调控FRGs损耗峰的温度范围, 从而实现从低温到较高温的宽温域覆盖. 如图4(b)和4(c)所示, 通过不同种类FRGs组合填充制备的多相样品在黏弹性上表现出

了组合行为. 除对照样ESBR-1.5外, 其余多相样品中FRGs的负载总量都固定为100 phr, 调控FRGs种类和各组分比例以探究多相网络中各组分黏弹性对整体网络的影响. 相较于基体网络ESBR-1.5、S-E₁₀和S-S₆都新出现了对应的FRGs的相转变峰(图4(b)). 而D-50E₁₀/50S₆的损耗因子-温度依赖曲线中, 存在归属于基体和FRGs的3个相转变峰, 并且得益于2种FRGs的理性组合和优异界面结合, 弥补了损耗因子曲线中的“波谷”, D-50E₁₀/50S₆在-10~30 °C范围内实现了相转变峰的连续, 没有明显的阻尼峰谷, 这表明多相样品在保持每种FRG相对独立黏弹性的同时, 还能够实现组分黏弹性的集成, 这为制备宽温域阻尼橡胶材料提供了新思路. 进一步地, 探究了这种FRG组合策略的可扩展性. 如图4(c)所示, 将3种FRGs组合填充到基体中, 可以发现所制备的多相样品T-33E₁₀/33S₆/33S₁₀中3个归属于FRGs的相转变峰形成了连续的阻尼平台. 因此, 可以设想, 当更多种类 T_g 相近且连续的FRGs组合使用时, 通过调控各组分的相对含量能够获得较宽温域内具有良好阻尼性能的多相样品.

如前所述, FRGs的用量比例对调控多相网络黏弹性能具有显著影响. 对此, 通过固定2种不同的FRGs总量为100份, 探究了2种FRGs (E₁₀和S₁₀)的相对比例对多相样品 $\tan\delta$ 的影响. 如图5所示, 由于FRG的加入提高了体系的交联密度, 基体相的链段运动受限, 因此基体相损耗峰大幅下降, 多相样品中归属于基体相的损耗峰值从1.72 (ESBR-1.5)下降到0.6. 此外, 多相样品除了橡胶基体峰之外, 还出现了2个相转变峰, 其中

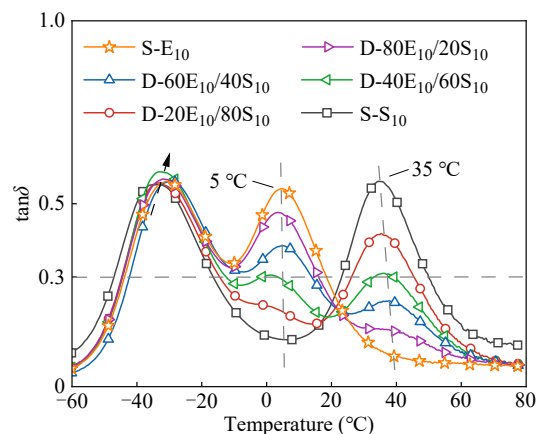


Fig. 5 Effect of the relative content of two kinds of FRGs (E₁₀ and S₁₀) on viscoelasticity of multi-phase samples.

5 °C对应多相网络中颗粒相 E_{10} 的相转变峰, 而35 °C对应另一颗粒相 S_{10} 的相转变峰.

值得注意的是, 与 E_{10} ($T_g = -9.6$ °C)和 S_{10} ($T_g = 24.3$ °C)相比, $D\text{-}yE_{10}/zS_{10}$ 中这2种胶粉对应的2个相转变峰都向高温区发生了移动, 这是由于胶粉的加入和橡胶基体产生了界面共交联, 导致形成了较强的界面相互作用. 有趣的是, 这种特性能够较好地克服橡胶阻尼材料的缺点, 即室温区阻尼性能不佳. 多相样品能够进一步拓宽室温以上的有效阻尼温域. 此外, 2种FRGs的相对比例对多相样品动态性能的影响十分显著, 可以看出, 随着相应FRG含量的减少, 其对应相转变峰的损耗因子也会下降. 随着 E_{10} 含量的增大, S_{10} 含量减少, 所对应相转变峰的 $\tan\delta$ 提高, 而 S_{10} 相转变峰 $\tan\delta$ 下降, 整体呈现出“此消彼长”的趋势, 即样品对应的相转变峰值与所填充的胶粉份数呈正相关, 这也为后面调控多相样品阻尼性能提供了重要依据.

2.3 多相样品的阻尼性能及潜在的吸声应用

为了获得良好的阻尼效果, 往往需要拓宽橡胶材料的有效阻尼温域, 降低其对温度和频率的敏感性. 基于前述在基体网络中集成不同FRGs能够组合多种组分的黏弹性这一特点, 设想通过此方法构筑宽温域阻尼的多相橡胶网络. 简单地, 通过调控4种FRGs (E_6 、 E_{10} 、 S_6 和 S_{10})的相对含量制备了3个不同的多相样品 $Q\text{-}wE_6/wE_{10}/wS_6/wS_{10}$. 如图6所示, 随着FRGs总含量的增加, 橡胶基体的损耗峰值下降, 而通过调控合适的FRGs用量, 多相样品中归属于不同FRGs的损耗因子峰组成了连续的阻尼平台. 特别是 $Q\text{-}50E_6/50E_{10}/50S_6/50S_{10}$ 的有效阻尼温域可扩展至 $-36\sim 33$ °C, 这表明通过多种交联网络集成的方式能够简便、有效地获得宽温域阻尼橡胶材料.

众所周知, 开发阻尼橡胶等高分子吸声材料一直是解决噪声污染的重要手段^[32,33]. 在此, 通过阻抗管吸声系数测试进一步表征了多相样品的吸声行为. 基体网络ESBR-1.5的最大吸声系数峰出现在4300 Hz附近, 而多相样品则向低频移动, 出现在3800 Hz附近(图7(b)), 其阻尼频率范围明显更宽. 因此, 多相材料具有比传统均相交联橡胶更宽的吸音范围, 即吸声系数相当的情况下, 多相设计有效拓宽了样品的吸声频率范围.

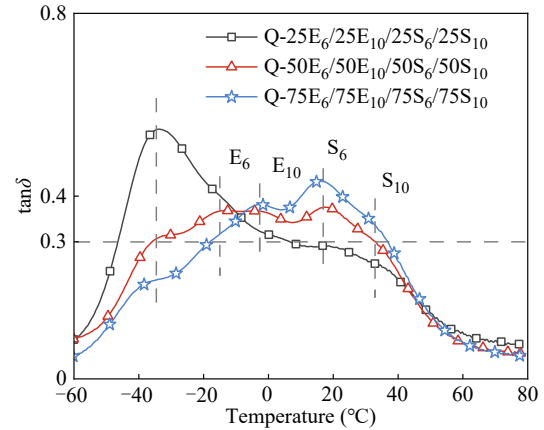


Fig. 6 Effect of total content of FRGs on the viscoelasticity of multi-phase samples.

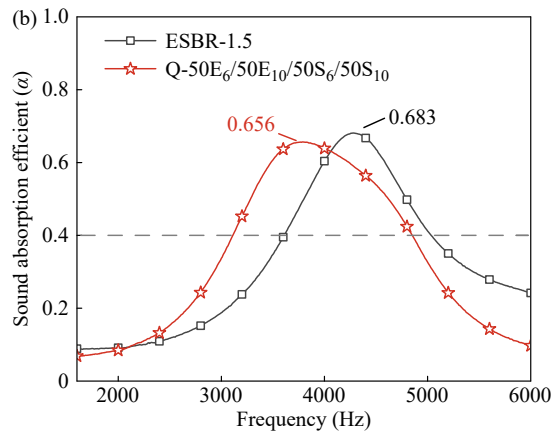
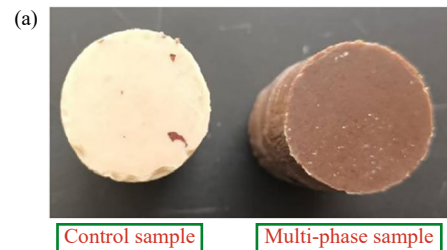


Fig. 7 Physical photographs (a) and sound absorption coefficients (b) of ESBR-1.5 and $Q\text{-}50E_6/50E_{10}/50S_6/50S_{10}$.

2.4 多相橡胶阻尼材料的力学性能及耗能效率

阻尼橡胶材料需要兼顾较好的力学性能以保证其满足应用需求. 如图8(a)所示, 在基体网络中引入FRGs后, 样品的模量明显提高, 如 $Q\text{-}75E_6/75E_{10}/75S_6/75S_{10}$ 的100%应变强度从0.98 MPa提高到2 MPa. 然而, FRGs的引入导致整体网络的交联密度提高, 多相样品的断裂伸长率有所降低. 此外, 随着FRGs含量的增加, 多相样品的拉伸强度增加, 这归因于FRGs在基体网络中充当增强硬相, 通过流体力学体积效应增加了样品的初始模量. 另一方面, 当样品被拉伸时, 软基

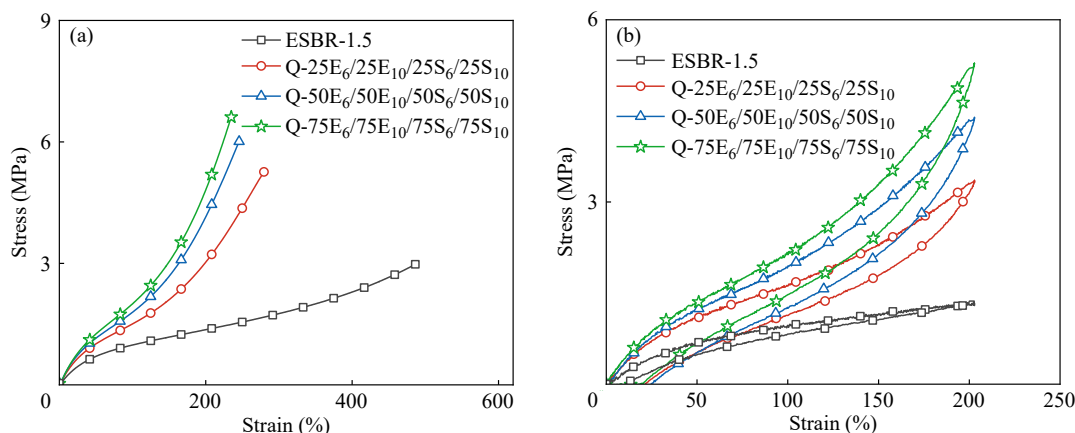


Fig. 8 (a) Stress-strain curves and (b) cyclic stress-strain curves of the matrix samples ESR-1.5 and multi-phase samples Q- $wE_6/wE_{10}/wS_6/wS_{10}$.

体变形后通过界面将应力传递给颗粒相，颗粒相中的分子链沿着拉伸方向优先取向，从而获得较高的强度^[29]。

进一步地，通过循环加载-卸载试验表征了样品的减震性能如图8(b)所示，不同于均相样品 ESR-1.5 的低滞后(仅为 0.25 MJ/m^3)，随着 FRGs 含量增加，多相样品的滞后能增大，可达到 1.45 MJ/m^3 ，这表明多相体系具有优异力学性能的同时，具有较好的能量耗散能力^[34]。多相样品的能量耗散主要归因于循环加载过程中软基体和硬颗粒相变形能力的显著差异，从而界面处产生损耗带来更高的滞后能。进一步，以耗能效率 DE 来表征减震橡胶材料的减震效果^[17]，其 DE

值越高，对震动能量消耗越高。可用式(1)计算 DE 值：

$$DE = h/(h+w) \times 100\% \quad (1)$$

其中， h 代表滞后能，即加载曲线与卸载曲线所围成的面积， w 代表应变能，即卸载曲线与 x 轴包围的面积。表4中总结了对照样和多相样品的耗能效率，引入 FRGs 后，多相样品的耗能效率从 14.1% 提高到 30% 左右。总之，可以通过系列 FRGs 组合填充橡胶的方式简便地制备具备高拉伸强度、高断裂韧性的宽温域阻尼橡胶材料，并且所制备的多相材料表现出了在吸声、减震方面的潜在应用。

Table 4 Mechanical performances of multi-phase SBR samples.

Sample	Tensile strength (MPa)	Stress at 100% strain (MPa)	Breaking strain (%)	Hysteresis energy (MJ/m^3)	DE (%)
ESBR-1.5	3.0 ± 0.2	1.0 ± 0.1	486 ± 11	0.25	14.1
Q-25E ₆ /25E ₁₀ /25S ₆ /25S ₁₀	5.3 ± 0.2	1.5 ± 0.1	280 ± 10	0.98	28.1
Q-50E ₆ /50E ₁₀ /50S ₆ /50S ₁₀	6.0 ± 0.4	1.8 ± 0.1	246 ± 5	1.32	31.1
Q-75E ₆ /75E ₁₀ /75S ₆ /75S ₁₀	6.6 ± 0.3	2.0 ± 0.1	235 ± 2	1.45	29.6

2.5 多相网络设计在橡胶阻尼材料中的通用性

目前大多改善橡胶阻尼材料的方法存在工艺复杂或是通用性差等问题。在此，以环氧化天然胶(ENR)这一极性橡胶体系验证前文中提出的多相交联网络设计制备宽温域阻尼材料策略的通用性。具体地，以 40% 和 50% 环氧度的环氧化天然橡胶(ENR40 和 ENR50)为基体，通过调控交联剂癸二酸(SA)的用量获得了一系列 T_g 相近的 ENR-FRGs。随后将多种 FRGs 按照一定比例组合填充

到基体网络中，从而制备非均匀交联的 ENR 样品。如图9(a)所示，随着 SA 用量的增加，ENR-FRGs 的 T_g 逐渐向高温区移动， $\tan \delta$ 有所降低。并且基于 ENR50 制备的 2 种 FRGs 展现出了室温以上的阻尼能力。因此，通过调控 ENR 的环氧度和交联剂含量，获得了一系列 T_g 连续分布且 $\tan \delta$ 较高的 ENR-FRGs。图9(b)展示了非均相交联样品 T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀ 的 AFM 模量分布。显然，T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀ 样品呈现出典型的

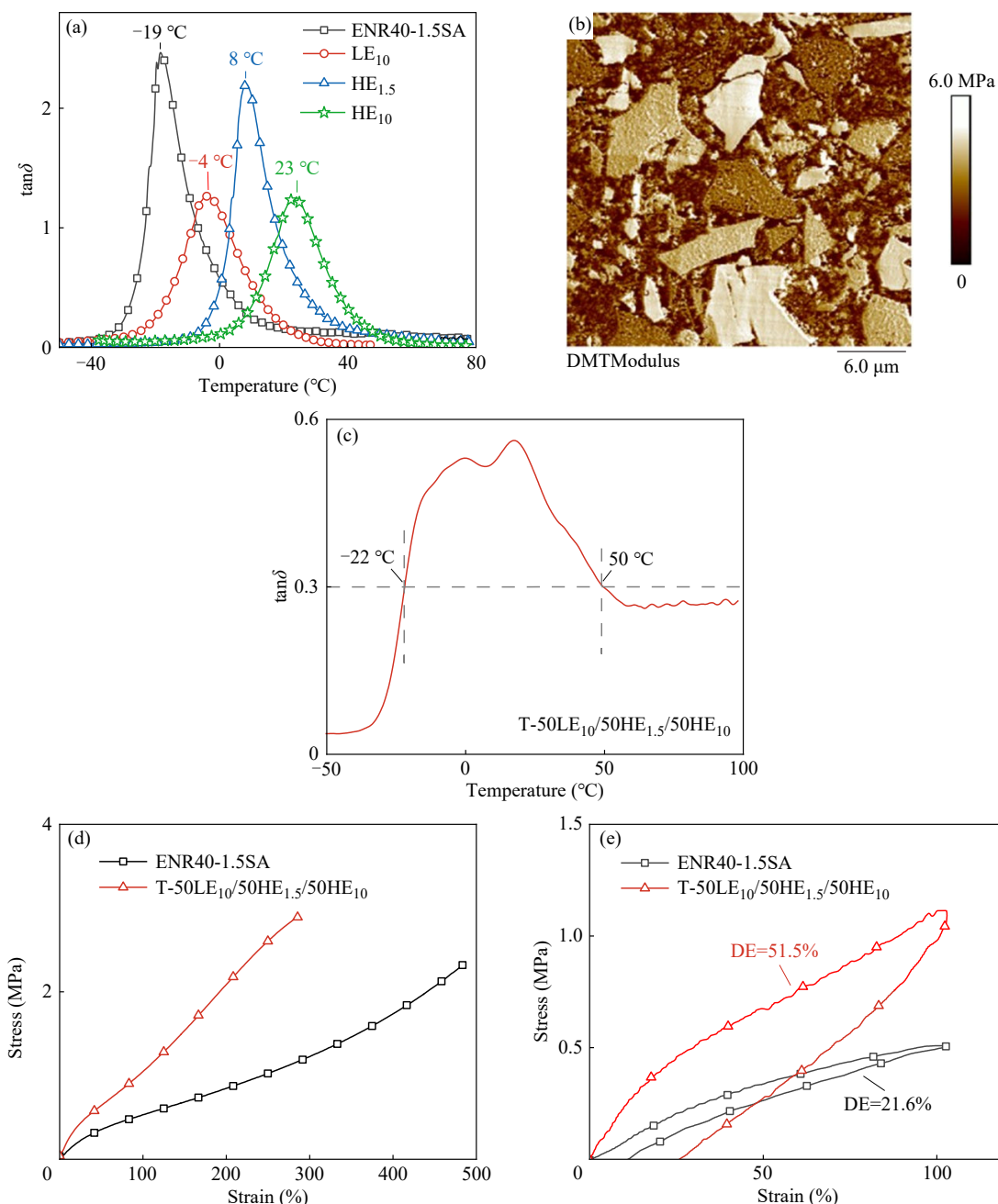


Fig. 9 (a) Dependent curves of $\tan\delta$ on temperature of ENR40-1.5SA and ENR-FRGs. (b) AFM stress image of T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀. (c) Dependent curves of $\tan\delta$ on temperature of T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀. (d) Strain-stress curves and (e) cyclic load-unload behaviors of ENR40-1.5SA and T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀.

“海-岛”结构，其中高模量的浅色区归属于 ENR-FRGs，其粒径分布不均匀，从数微米到数十微米不等。由于 3 种 ENR-FRGs 的模量差异，颗粒相呈现出颜色深浅不一的多种“岛相”。如图 9(c) 所示，T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀ 样品在 -22~50 °C 范围内呈现一个“宽且高”的平台阻尼峰，其有效阻尼温域达到了 72 °C，这表明多相网络设计有效拓宽了橡胶样品的阻尼温域，并且能够满足室温之上的使用要求。此外，填充

ENR-FRGs 后样品的模量和拉伸强度显著提高，多相阻尼橡胶材料保持较好的力学性能(图 9(d))。并且多相样品 T-50LE₁₀/50HE_{1.5}/50HE₁₀ 的耗能效率从均相基体网络的 21.6% 提升到 51.5%，展现出了更高的减震效果(图 9(e))。

3 结论

基于功能化橡胶颗粒组合填充构筑多相网络提出了一种新的制备宽温域阻尼橡胶材料的策

略. 首先在传统普通硫磺硫化体系交联的丁苯胶中揭示了多相网络设计及其结构参数调控对样品的微观相态和黏弹行为的影响. 胶粉颗粒组合填充制备的多相样品呈现典型的“海-岛”结构, 且由于基体和颗粒相存在界面共交联, 各组分间界面结合优异. 并且多相网络中各相网络在保持各自相对独立的黏弹性能的同时, 还能有效结合起来, 形成连续的相转变温度范围. 换言之, 通过调控多相组分的结构参数(各相交联密度、相对含量)能够显著拓宽橡胶材料的有效阻尼温域, 并且能够获得室温上的阻尼能力. 典型地, 通过组合使用4种功能化胶粉可以实现-36~33 °C有

效阻尼温域, 在吸声和减震方面展现出了潜在应用. 同时多相网络设计有效提高了样品的力学性能. 此外, 这一策略展现出优异的通用性, 通过在极性橡胶ENR体系中引入多相设计, 有效拓宽了ENR橡胶的有效阻尼温域(有效阻尼温度可达72 °C).

本文工作提出了一种简单通用的思路, 基于工业化原料和加工工艺制备兼具优异的力学性能的宽温域阻尼能力的橡胶材料, 展现出了应用潜力, 为高性能橡胶阻尼材料的开发提供了新的思路.

REFERENCES

- 1 Choudhary, N.; Kaur, D. Vibration damping materials and their applications in nano/micro-electro-mechanical systems: a review. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2015**, 15(3), 1907–1924.
- 2 Tubaldi, E.; Mitoulis, S. A.; Ahmadi, H. Comparison of different models for high damping rubber bearings in seismically isolated bridges. *Soil Dyn. Earthq. Eng.*, **2018**, 104, 329–345.
- 3 Li, X. L.; Mao, H. Y.; Xu, K.; Miao, C. A SHPB experimental study on dynamic mechanical property of high-damping rubber. *Shock Vib.*, **2018**, 2018, 1–10.
- 4 Cu, V. H.; Han, B.; Pham, D. H. Tuned mass-high damping rubber damper on a taut cable. *KSCE J. Civ. Eng.*, **2017**, 21(3), 928–936.
- 5 Zhang, C. H.; Hu, Z.; Gao, G.; Zhao, S.; Huang, Y. D. Damping behavior and acoustic performance of polyurethane/lead zirconate titanate ceramic composites. *Mater. Des.*, **2013**, 46, 503–510.
- 6 Chung, D. Materials for vibration damping. *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 5733–5737.
- 7 Liu, Z. H.; Sheng, M. Study on characteristics of sound absorption of underwater visco-elastic coated compound structures. *Modern Appl. Sci.*, **2009**, 3(1), 32–41.
- 8 Jung, K.; Yoon, S.; Cho, K.; Park, J. K. Acoustic properties of nitrile butadiene rubber for underwater applications. *J Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 2764–2771.
- 9 Chen, B. W.; Dai, J.; Song, T. Y.; Guan, Q. S. Research and development of high-performance high-damping rubber materials for high-damping rubber isolation bearings: a review. *Polymers*, **2022**, 14(12), 24–60.
- 10 Li, Z. P.; Lu, X.; Tao, G.; Guo, J. H.; Jiang, H. W. Damping elastomer with broad temperature range based on irregular networks formed by end-linking of hydroxyl-terminated poly(dimethylsiloxane). *Polymers*, **2022**, 14(12), 24–60.
- 11 Qin, R.; Huang, R. L.; Lu, X. Use of gradient laminating to prepare NR/ENR composites with excellent damping performance. *Mater. Des.*, **2018**, 149, 43–50.
- 12 Lu, X.; Huang, R. L.; Li, H. M.; Long, J.; Jiang, Z. J. Preparation of an elastomer with broad damping temperature range based on EPDM/ENR blend. *J. Elastom. Plast.*, **2017**, 49, 758–773.
- 13 Lu, X.; Li, X. J.; Tian, M. Preparation of high damping elastomer with broad temperature and frequency ranges based on ternary rubber blends. *Polym. Adv. Technol.*, **2014**, 25, 21–28.
- 14 Zhang, C.; Pal, K.; Byeon, J. U.; Han, S. M.; Kim, J. K. A study on mechanical and thermal properties of silicone rubber/EPDM damping materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119, 2737–2741.
- 15 Lei, T.; Zhang, Y. W.; Kuang, D. L.; Yang, Y. R. Preparation and properties of rubber blends for high-damping-isolation bearings. *Polymers*, **2019**, 11(8), 1374.
- 16 Lu, X.; Yang, Y. L.; Cheng, B.; Li, T. High damping epoxized natural rubber/diallyl adiallyl phthalate prepolymer (ENR/DAP-A) blends engineered by interphase crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135, 46300.
- 17 Wang, W. C.; Zhao, D. T.; Yang, J. N.; Nishi, T.; Ito, K.; Zhao, X. Y.; Zhang, L. Q. Novel slide-ring material/natural rubber composites with high damping property. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 22810.

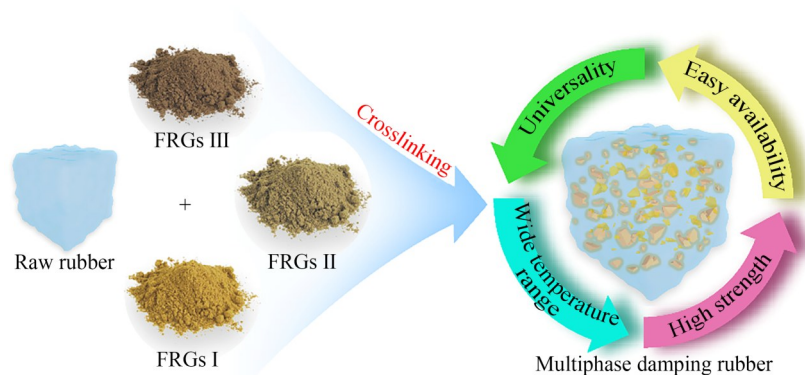
- 18 Hou, Y. J.; Peng, Y.; Li, P.; Wu, Q.; Zhang, J. Q.; Li, W. H.; Zhou, G. W.; Wu, J. R. Bioinspired design of high vibration-damping supramolecular elastomers based on multiple energy-dissipation mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(30), 35097–35104.
- 19 Cui, H. W.; Jing, Q.; Li, D. W. Study on the high-temperature damping properties of silicone rubber modified by boron-terminated polysiloxane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 140(1), 1–11.
- 20 Liu, K.; Lv, Q. Q.; Hua, J. Study on damping properties of HVBR/EVM blends prepared by *in situ* polymerization. *Polym. Test.*, **2017**, 60, 321–325.
- 21 James, J.; Thomas, G.; Sisanth, K. S.; Maria, H. J.; Rouxel, D.; Strankowski, M.; Kalarikkal, N.; Laroze, D.; Oluwafemi, O.; Volova, T.; Thomas, S. Super tough interpenetrating polymeric network of styrene butadiene rubber-poly(methyl methacrylate) incorporated with general purpose carbon black (N660). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(40), 1–14.
- 22 Debdata, R.; Dalvi Vishal, G.; Srikanth, B.; Sharma Sandeep, K.; Rath Sangram, K.; Kathi, S.; Pujari Pradeep, K. Interpenetrating polymer network of rubbery epoxy and glassy PMMA: network inhomogeneities and dynamic heterogeneities. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(10), 5073–5086.
- 23 Wang, T. M.; Chen, S. B.; Wang, Q. H.; Pei, X. Q. Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead. *Mater. Des.*, **2010**, 31(8), 3810–3815.
- 24 Zhao, X. Y.; Fu, G. Q.; Wang, Y. M.; Wu, Y. W.; Shou, T.; Yin, D. X.; Li, X. L.; Hu, S. K.; Zhang, L. Q. Bio-based polyurethane/hindered phenol AO-80 composites for room temperature high damping properties. *Compos. Part B, Eng.*, **2022**, 243, 110118.
- 25 Dong, H. H.; Jiang, Y.; Zhang, Y. Enhancements in damping properties and thermal conductivity of acrylonitrile-butadiene rubber by using hindered phenol modified alumina. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(30), 1–10.
- 26 Liu, K.; Zhao, X. S.; Li, P. P.; Wang, Z. B.; Hua, J. Study on epoxy modification of HVBR and damping performance of EHVR/hindered phenol hybrids. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(11), 1–9.
- 27 Zhao, X. Y.; Zhang, G.; Lu, F.; Zhang, L. Q.; Wu, S. Z. Molecular-level insight of hindered phenol AO-70/nitrile-butadiene rubber damping composites through a combination of a molecular dynamics simulation and experimental method. *RSC Adv.*, **2016**, 6(89), 85994–86005.
- 28 Zhao, X. Y.; Xiang, P.; Tian, M.; Fong, H.; Jin, R. G.; Zhang, L. Q. Nitrile butadiene rubber/hindered phenol nanocomposites with improved strength and high damping performance. *Polymer*, **2007**, 48(20), 6056–6063.
- 29 Fang, S. F.; Li, F. Z.; Liu, J.; Zhang, L. Q.; Wang, D.; Liu, B.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C. Rubber-reinforced rubbers toward the combination of high reinforcement and low energy loss. *Nano Energy*, **2021**, 83, 105822.
- 30 Lei, Y. D.; Tang, Z. H.; Zhu, L. X.; Guo, B. C.; Jia, D. M. Functional thiol ionic liquids as novel interfacial modifiers in SBR/HNTs composites. *Polymer*, **2011**, 52(5), 1337–1344.
- 31 Zhang, G. G.; Feng, H. R.; Liang, K.; Wang, Z.; Li, X. L.; Zhou, X. X.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Design of next-generation cross-linking structure for elastomers toward green process and a real recycling loop. *Sci. Bull.*, **2020**, 65(11), 889–898.
- 32 Liu, Q. Y.; Zhang, J. X.; Li, R. Y.; Wu, Y. F.; Liu, G. X.; Liu, L.; Zhao, X. Y.; Zhang, J. C. Study on the relationship between structure and acoustic performance of NBR composite materials. *Polymer*, **2022**, 258, 125284.
- 33 Hosseinpour, A.; Katbab, A.; Ohadi, A. Improving the sound absorption of a highly deformable nanocomposite foam based on ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) infused with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to absorb low-frequency waves. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(11), 1–9.
- 34 Huang, J.; Kong, S. X.; Tang, Z. H.; Wu, S. W.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Facile strategy for the biomimetic heterogeneous design of elastomers with mechanical robustness, malleability, and functionality. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(1), 49–55.

Research Article

Manufacturing Damping Rubber with Wide Temperature Range via Integration of Functional Rubber Granules

Si-qi Wei, Shuang-jian Yu*, Si-wu Wu, Zheng-hai Tang, Bao-chun Guo*, Li-qun Zhang
(Institute of Emergent Elastomers, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Rubber damping materials with multiphase network structure were constructed by integrating and combining functional rubber particles (FRGs) in the rubber matrix. Accordingly, a new strategy for preparing damping rubber material with wide temperature range was proposed. The morphology of the multiphase materials was characterized by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), proving that the prepared composite materials exhibit a typical “sea-island” structure. Then, the effect of FRGs combination on the viscoelastic properties of multiphase samples was explored, which demonstrated that this strategy of constructing multiphase materials through interfacial co-crosslinking can elaborately integrate the viscoelastic properties of different FRGs components while maintaining their relatively independent viscoelastic properties. By adjusting the network structural parameters and relative content of the FRGs, the combination of loss peaks of each component was achieved, and a wide temperature range damping rubber material was ultimately obtained. Further, sound absorption testing indicates the potential application of this multiphase damping material in sound absorption and noise reduction. In addition, the multiphase damping material also possesses excellent mechanical properties and energy absorption and shock absorption capabilities. In short, this work proposes a simple and scalable preparation strategy for rubber damping materials based on traditional rubber industry raw materials and blending processes, providing new ideas for the development of high-performance rubber damping materials.



Keywords Functional rubber granules, Integrated combination, Multiphase structure, Wide temperature range, Damping rubber

* Corresponding authors: Shuang-jian Yu, E-mail: 2023700058@buct.edu.cn

Bao-chun Guo, E-mail: psbcguo@scut.edu.cn