

引用格式:赵进之, 苏琳, 黄永强, 等. 天然橡胶/杜仲胶复合材料的制备及其阻尼性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(1): 57–64.

ZHAO JinZhi, SU Lin, HUANG YongQiang, et al. Preparation and damping properties of natural rubber/*Eucommia ulmoides* gum composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(1): 57–64.

# 天然橡胶/杜仲胶复合材料的制备及其阻尼性能研究

赵进之<sup>1</sup> 苏琳<sup>2</sup> 黄永强<sup>2</sup> 陈智<sup>1</sup> 殷德贤<sup>1</sup> 吴卫东<sup>1</sup> 赵秀英<sup>1\*</sup> 刘力<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 中国船舶集团有限公司系统工程研究院, 北京 100094)

**摘要:**在天然橡胶(NR)中引入杜仲胶(EUG),以环氧化天然橡胶(ENR)/受阻酚 AO-80(质量比为 25:20)为阻尼相,制备了 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料,并测定了复合材料的硫化特性、力学性能、结晶性能与动态力学性能。结果表明:复合材料在常温范围内具有较高的损耗因子与较宽的阻尼温域,当 NR 与 EUG 的质量比为 60:40 时复合材料具有最大的损耗因子峰值,并且随着 EUG 含量的增加,总体上复合材料在常温范围内的储能模量逐渐增大;复合材料的玻璃化转变温度出现在 -60℃ 附近,并且随着 EUG 含量的增加,复合材料开始出现 EUG 结晶的熔融峰,结晶度和熔融温度逐渐增大。扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明复合材料的断面较为平整,ENR 改善了两相的相容性;透射电子显微镜(TEM)测试结果表明 NR 与 EUG 两相之间具有明显的分界。复合材料在低应变下表现出高柔性的特点,同时具有较高的拉伸强度和拉伸伸长率。

**关键词:**杜仲胶;天然橡胶;复合材料;阻尼性能

**中图分类号:** TQ332.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.01.007

## 引言

在日常的生产生活中,机械设备工作时产生的振动常会导致噪声过大,从而影响工作人员的身心健康<sup>[1-2]</sup>。橡胶减振器在减少机械设备振动对周围环境产生的影响方面以及提高产品质量方面具有突出优势<sup>[3]</sup>,安装在机器设备底部的橡胶减振器可以通过自身的形变来吸收振动能量,将动能转化为热能消散掉<sup>[4-5]</sup>,因此橡胶减振器需要较高的承载能力以及水平方向上的位移能力,同时需具备高强度、高柔形、高阻尼以及高弹性能力<sup>[6]</sup>。

天然橡胶(NR)具有高弹性和低压永久变形的能力,并且在受到高形变时因拉伸结晶而表现出高强度特性,因此可以满足橡胶减振器的水平刚度要求,在减振领域得到广泛应用<sup>[7]</sup>。但是 NR 的分子链柔顺,在常温下其阻尼性能及耐动态

疲劳性能较差,故常需对其进行改性以满足减振要求<sup>[8]</sup>。

杜仲胶(EUG)为 NR 的同分异构体<sup>[9]</sup>,与 NR 相比,EUG 的反式结构单元使其在常温下极易结晶,具有高模量优势的 EUG 在阻尼领域的应用逐渐受到人们的广泛关注<sup>[10]</sup>。目前,对 EUG 进行改性的方法主要有 3 种:(1)对双键进行化学改性(如酯化<sup>[11]</sup>和环化<sup>[12]</sup>等),改变 EUG 链结构的规整程度,进而通过改变其结晶行为影响其宏观性能;(2)通过改变 EUG 的交联程度调节其三维交联网络,进而改变其宏观性能<sup>[13]</sup>;(3)将 EUG 与其他材料共混,通过改变复合材料的相态结构获得改性的复合材料<sup>[14]</sup>。当 EUG 与 NR 并用时可赋予 NR 较高的模量,同时可提高 NR 的耐屈挠性能与耐磨性<sup>[15-16]</sup>。但两者存在相容性较差的问题<sup>[17]</sup>,并且常温下 NR/EUG 复合材料的阻尼性能较差<sup>[18]</sup>,无法满足日常应用的要求。

环氧化天然橡胶(ENR)保留了 NR 的基本结构和性能特点,环氧基团的引入可提高与其他橡胶的相容性,常作为相容剂应用在橡胶共混中<sup>[19]</sup>,其中环氧度为 25% 的 ENR(ENR25)常应用于减振领

收稿日期: 2022-09-15

第一作者: 男,1998 年生,硕士生

\* 通信联系人

E-mail: zhaoyx@mail.buct.edu.cn

域<sup>[20]</sup>。近年来,通过在橡胶材料内部加入有机杂化小分子改善复合材料的阻尼性能受到了人们的广泛关注<sup>[21-23]</sup>,极性小分子如受阻酚的加入可以在复合材料内部构建氢键网络,使得分子链段阻力增大,耗能增多。本文通过在 NR 中加入结晶相 EUG 以提高 NR 的抗压能力,以 ENR25/受阻酚 AO-80 作为阻尼相,两者构建的氢键网络可改善材料的阻尼性能,同时还可以提高 NR 与 EUG 的相容性,以期应用于高性能橡胶减振器。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

天然橡胶,烟片胶 1<sup>#</sup>,云南橡胶股份有限公司;杜仲胶,山东贝隆杜仲生物工程有限公司;环氧化天然橡胶,环氧化度为 25%,中国热带农业科学院;受阻酚 AO-80,日本 Asahi Denka 公司;其他橡胶助剂均为市售产品。

160X320 型开炼机,广州湛江橡塑机械制造有限公司;

XLB-D 型橡胶平板硫化机,上海橡胶机械制造有限公司;M-3000A 型无转子硫化测试仪、AI-7000S1 型伺服控制拉力试验机,高铁检测仪器有限公司;DMA1 型动态热机械分析仪(DMA)、204F1 型差示分析量热仪(DSC),瑞士梅特勒托利多公司;S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)、H-9500 型原位环境透射电子显微镜(TEM),日本 Hitachi 公司;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD),法国布鲁克公司。

### 1.2 天然橡胶/杜仲胶复合材料的制备

混炼工艺 杜仲胶复合材料的配方如表 1 所示。双辊开炼机温度设置为 70 ℃后,先将 EUG 与 NR 在开炼机上进行混炼,然后加入 ENR 进一步混炼。混炼均匀后依次加入氧化锌(ZnO)与硬脂酸(SA),再加入增黏树脂 SP-1068 与受阻酚 AO-80,随后加入防老剂 4010NA 与促进剂 CZ,最后加入硫磺进行混炼。将混炼胶分别打包打卷 3 次后,将辊距调整为 2~3 mm 并出片。

表 1 天然橡胶/杜仲胶复合材料的配方

Table 1 Formulation of the natural rubber/*Eucommia ulmoides* gum composites

样品名称	质量份数									
	NR	EUG	ENR	AO-80	ZnO	SA	SP-1068	4010NA	CZ	硫磺
90/10/25/20	90	10	25	20	4	2	4	2	1.2	2.5
80/20/25/20	80	20	25	20	4	2	4	2	1.2	2.5
70/30/25/20	70	30	25	20	4	2	4	2	1.2	2.5
60/40/25/20	60	40	25	20	4	2	4	2	1.2	2.5
50/50/25/20	50	50	25	20	4	2	4	2	1.2	2.5

硫化工艺 将混炼胶在常温下停放 24 h 后,在平板硫化机上按照 143 ℃× $t_{90}$ ( $t_{90}$ 为硫化仪测得的正硫化时间)进行硫化,得到不同配比的 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料,分别命名为 90/10/25/20、80/20/25/20、70/30/25/20、60/40/25/20、50/50/25/20,每种复合材料中的数字表示 NR、EUG、ENR、AO-80 的质量份数。

### 1.3 测试与表征

硫化特性 采用无转子硫化仪表征样品的硫化特性,混炼胶于常温下停放 24 h 后称取 5 g,测试温度为 143 ℃。

力学性能 按照 GB/T 528—2009,采用伺服控制拉力试验机测试复合材料的拉伸强度和撕裂强度等力学性能。

动态力学性能 采用动态热机械分析仪测试复

合材料的动态力学性能,样品测试尺寸为 20 mm×2 mm×6 mm,扫描温度范围为-80~80 ℃,升温速度为 3 ℃/min,测试频率为 1 Hz,应变为 0.3%,拉伸模式。

热性能 采用差示分析量热仪测试复合材料的热性能,氮气保护下消除热历史后迅速降温至-80 ℃并保温 5 min,然后以 10 ℃/min 的速度升温至 80 ℃,记录升温曲线。

微观结构 分别采用扫描电子显微镜和原位环境透射电子显微镜观察共混物的断面形貌和相态分布,扫描测试试样在液氮中脆断后经喷金处理,透射测试试样经冷冻切片处理。

结晶特性 采用 X 射线衍射仪测试复合材料的结晶特性,CuK $\alpha$ 1 辐射( $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$ ),扫描速度为 3(°)/min,扫描范围为 5°~30°。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

在 143 ℃ 下测试混炼胶的硫化特性,各项硫化参数如表 2 所示。可以看出,随着 EUG 含量的增加,不同配比混炼胶的焦烧期  $t_{10}$  与正硫化时间  $t_{90}$  均逐渐减小,混炼胶的加工安全性逐渐变差,混炼胶的硫化速度加快。随着 EUG 含量的增加,混炼胶的扭矩差逐渐增大,说明复合材料的交联程度逐渐增大,推测 EUG 的加入可以起到促进硫化的作用,促使其内部生成较多的交联网络,从而表现为交联密度增大。

表 2 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的硫化特性参数

Table 2 Vulcanization characteristic parameters of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

样品	最大扭矩/ (dN·m)	最小扭矩/ (dN·m)	扭矩差/ (dN·m)	$t_{10}$ / min	$t_{90}$ / min
90/10/25/20	2.71	0.44	2.27	8.73	14.83
80/20/25/20	2.76	0.43	2.33	7.98	14.18
70/30/25/20	2.90	0.39	2.51	7.78	14.13
60/40/25/20	2.97	0.38	2.59	7.46	13.53
50/50/25/20	3.06	0.40	2.66	7.13	13.20

2.2 力学性能

图 1 为不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的应力应变曲线,表 3 为复合材料的力学性能数据。由图 1 可知,随着 EUG 含量的增加,应力应

变曲线出现明显的上翘现象,拉断伸长率逐渐降低,说明复合材料的弹性逐渐消失,开始表现出塑料特性,这与复合材料中结晶相增多有关。随着 EUG 含量的增加,复合材料的扯断永久变形、撕裂强度与硬度逐渐增大,其中扯断永久变形从 16% 增大到 36%,撕裂强度从 23 kN/m 增大到 29 kN/m,邵 A 硬度从 46 增大到 60,原因是随着 EUG 结晶相部分的增多,材料硬度增加,拉断后其恢复率降低,同时材料内部 EUG 结晶相的存在有利于提高材料的撕裂强度。不同配比复合材料的力学性能表现优异,由图 1 和表 3 可知,随着 EUG 含量的增加,拉伸强度从 18.1 MPa 增大至 23.2 MPa,总体上 100% 与 300% 定伸应力也呈现逐渐增大的趋势。同时复合材料在低应变(100%)附近表现出低应力的特性,说明复合材料具有良好的柔性,可以满足橡胶减振器对于材料高柔性的要求。

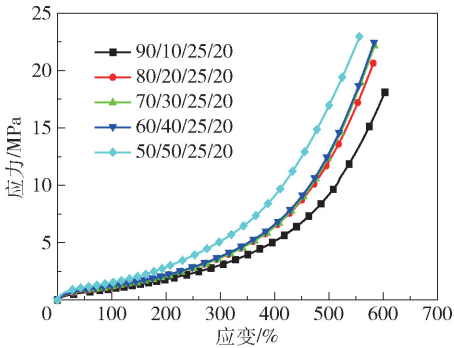


图 1 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的应力应变曲线

Fig. 1 Stress-strain curves of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

表 3 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

样品	拉伸 强度/MPa	拉断 伸长率/%	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	扯断永久 变形/%	撕裂强度/ (kN·m <sup>-1</sup> )	邵 A 硬度
90/10/25/20	18.1 ± 0.8	603 ± 18	1.0 ± 0.1	3.1 ± 0.1	16 ± 0.8	23 ± 2	46
80/20/25/20	20.6 ± 1.1	581 ± 5	1.2 ± 0.1	3.7 ± 0.1	20 ± 0.6	25 ± 1	49
70/30/25/20	22.4 ± 2.4	584 ± 22	1.2 ± 0.1	3.6 ± 0.1	21 ± 0.9	26 ± 2	50
60/40/25/20	22.6 ± 1.1	574 ± 8	1.2 ± 0.1	3.7 ± 0.1	35 ± 0.5	27 ± 3	52
50/50/25/20	23.2 ± 1.1	556 ± 14	1.6 ± 0.1	5.2 ± 0.1	36 ± 0.6	29 ± 2	60

2.3 结晶性能

不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 DSC 测试结果如图 2 所示。可以看出,复合材料的

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 均在 -60 ℃ 附近,说明 EUG 含量的改变对复合材料的  $T_g$  影响不大。由文献可知 ENR25 的  $T_g$  为 -45 ℃<sup>[24]</sup>,DSC 曲线中没有出现

与 ENR 相对应的  $T_g$ , 说明 ENR 在复合材料内部均匀分散, 与 NR 和 EUG 具有良好的相容性。当 EUG 质量份数为 30 份时, 复合材料在 18 °C 附近开始出现微小的熔融峰, 这是 EUG 晶体发生熔融导致的, 并且随着 EUG 含量的增加, 熔融峰的面积逐渐增大, 说明 EUG 质量份数为 30 份时材料内部的 EUG 开始结晶, 并且随着 EUG 含量的增加, 晶体含量增加; 同时熔融峰对应的温度 ( $T_p$ ) 向高温方向移动, 逐渐接近纯 EUG 的熔融温度<sup>[25]</sup>, 说明此时材料内部由于结晶部分的增加, 所形成的晶体更加完善。

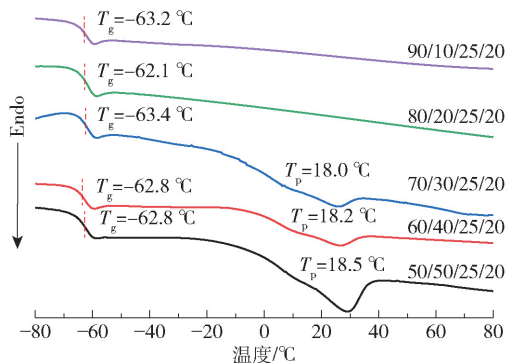


图2 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

对不同配比复合材料进行了广角 X 射线衍射分析, 结果如图 3 所示。可以看出, 当 EUG 质量份数为 30 份时, XRD 曲线开始出现两个衍射峰, 并且随着 EUG 含量的增加, 衍射峰强度逐渐增大。根据相关文献<sup>[26]</sup>可知, 18.7° (对应的晶面间距为 0.47 nm, 下同) 和 22.7° (0.39 nm) 分别对应  $\beta$  型结

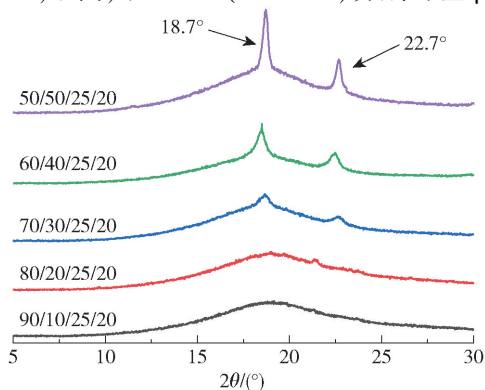


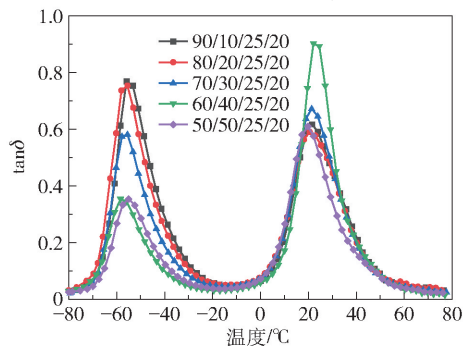
图3 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

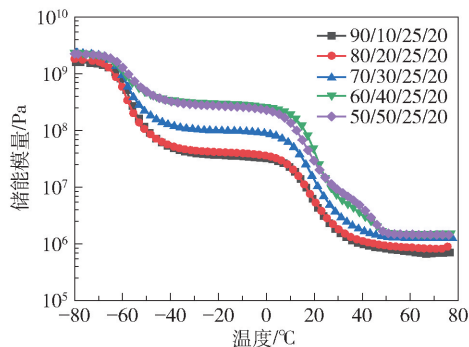
晶峰的 (120) 和 (200) 晶面, 说明复合材料内部的 EUG 组分主要生成了  $\beta$  晶型的球晶, 原因在于不同的温度有助于在 EUG 等温结晶过程中形成  $\alpha$  和  $\beta$  晶体, 其中  $\alpha$  晶体为热力学稳定形式,  $\beta$  晶体为亚稳形式, 在 EUG 非等温结晶期间, 在快速冷却下  $\beta$  晶体更容易生成<sup>[14]</sup>。

## 2.4 动态力学性能

图 4 为不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 DMA 曲线, 对图 4(a) 的  $\tan\delta$ -温度关系曲线上的数据进行分析后可得到表 4。由表 4 可知复合材料在 -55 °C 附近出现一个与玻璃化转变区域对应的损耗峰, 此时复合材料内部高分子链段开始运动, 并且随 EUG 含量的增加, 损耗峰峰值逐渐减小, 这是由于随着 EUG 结晶相的增加, 阻碍了内部高分子链段的运动<sup>[27]</sup>, 同时 NR 运动链段数的减少也降低了阻尼性能。在高温区域, 由于阻尼相中 ENR 的极性环氧基团与受阻酚 AO-80 的羟基等极性基团之间形成了氢键网络<sup>[28]</sup>, 进而限制了复合材料内部高分子链的运动, 与 NR/EUG 复合材料的  $\tan\delta$ -温度曲线<sup>[15]</sup> 相比新出现一个损耗峰, 并且其中  $\tan\delta > 0.3$  的温域覆盖了日常使用温度, 具有 20 °C 左右的



(a) 损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线



(b) 储能模量-温度曲线

图4 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 4 DMA curves of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios



阻尼温域,当 EUG 的质量份数为 40 份时复合材料具有最大的损耗峰值(0.91)。当 EUG 的质量份数为 50 份时材料内部 EUG 结晶相部分达到最大,内部高分子链的运动受到严重阻碍,降低了体系的内耗,表现为阻尼性能下降<sup>[18]</sup>。

表 4 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的动态力学性能

Table 4 Dynamic mechanical properties of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

样品	峰 1		峰 2		
	tanδ 峰值	tanδ 峰值对应的温度/℃	tanδ 峰值	tanδ 峰值对应的温度/℃	tanδ >0.3 对应的温度/℃
90/10/25/20	0.77	-55.9	0.62	21.6	12.3~36.5
80/20/25/20	0.75	-55.5	0.59	20.5	11.4~35.6
70/30/25/20	0.58	-55.5	0.67	21.4	11.5~35.6
60/40/25/20	0.35	-58.4	0.91	22.1	13.6~35.5
50/50/25/20	0.35	-55.1	0.61	19.8	10.9~31.2

由图 4(b) 的储能模量-温度曲线可以看出,复合材料的储能模量发生了两次转变,分别对应复合材料的玻璃化转变与 EUG 晶体的熔融<sup>[29]</sup>。在 -80~80℃ 下,随着 EUG 含量的增加,总体上复合材料的储能模量显著提高,这是由 EUG 结晶相的增加所致,因此可以通过控制 EUG 的含量对复合材料

的储能模量进行调控。在 25℃ 下,复合材料的储能模量从 EUG 质量份数为 10 份时的  $2.7 \times 10^6$  Pa 提高到 EUG 质量份数为 40 份时的  $1.4 \times 10^7$  Pa。此外,在高温区域内随着温度的升高,EUG 晶体发生熔融,此时复合材料表现为无定形态,导致复合材料的储能模量逐渐减小。

2.5 微观结构

图 5 为不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的液氮脆断表面形貌 SEM 图。由图 5 可以看出,随着 EUG 含量的增加,EUG 的结晶相尺寸逐渐增大,并逐渐相互连接形成条状的“连续山脊结构”,表现为复合材料的截面逐渐粗糙,光滑度降低,但仍未出现较为明显的分层现象,原因是 ENR 的加入显著改善了 EUG 与 NR 之间的相容性。图 5 中均没有发现受阻酚 AO-80 的聚集体,原因是 AO-80 的添加量较少,形成了更为精细的分子水平分散<sup>[30]</sup>,同时交联网络的存在也会限制小分子受阻酚在分子链间隙中运动的能力<sup>[31]</sup>,这也避免了由于添加量大而导致的自聚集和迁移析出以及阻尼性能受影响的问题。

图 6 为不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 TEM 图。由图 6 可见,当 EUG 的质量份数为 30 份时,复合材料相态呈现“海岛结构”,其中深色区域主要为 NR 组成的“海”相,EUG 分散其中为“岛”相。当 EUG 的质量份数增大至 40 份时,分散

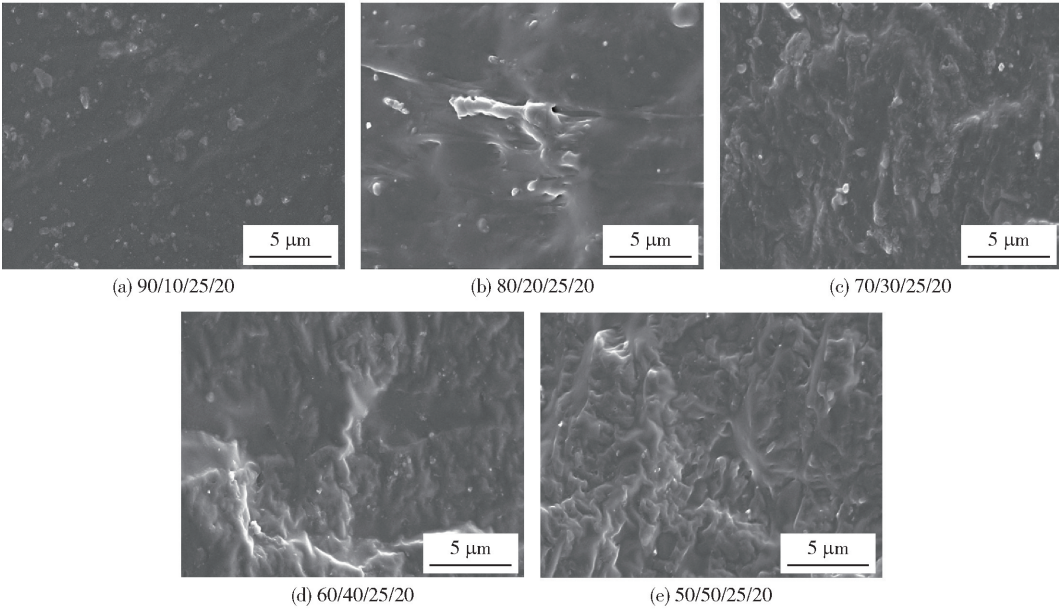


图 5 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的断面 SEM 图

Fig. 5 SEM images of fracture surfaces of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

相 EUG 结晶的尺寸逐渐增大,并出现长条形分散,复合材料出现部分“双连续结构”。ENR25 的含量较少并且与 NR 结构相似,因此较难观察到 ENR25 的存在。在 TEM 图中均未观察到受阻酚 AO-80,说明其在复合材料内部达到分子水平的分散,这与 SEM 的结果一致。

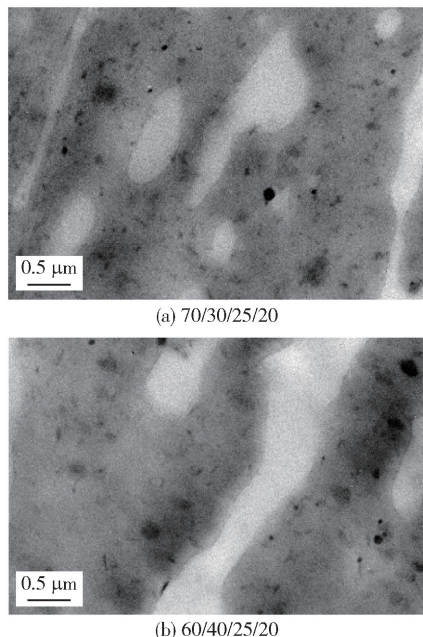


图6 不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 TEM 图

Fig. 6 TEM images of the NR/EUG/ENR/AO-80 composites with different ratios

### 3 结论

(1)不同配比的 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料均有 20 MPa 左右的拉伸强度以及 550% 左右的拉断伸长率,力学性能满足了橡胶减振器对于高强度的要求;在低应变(100% 附近)时复合材料表现出低应力,说明材料具有很好的柔性,可满足减振材料对于高柔性的要求。

(2)NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料在常温范围内的阻尼性能较为优异,不同配比复合材料的损耗峰对应的温度均在 20 ℃ 附近,具有 20 ℃ 左右的阻尼温域,基本覆盖 10 ~ 35 ℃ 的使用环境;在 25 ℃ 附近,当 EUG 质量份数为 40 份时复合材料具有最大的损耗因子(0.91)与最大的储能模量( $1.4 \times 10^7$  Pa)。

(3)不同配比 NR/EUG/ENR/AO-80 复合材料的 SEM 结果说明其微观结构均未表现出明显的分层现象,TEM 结果说明当 EUG 的质量份数由 30 份

增大至 40 份时,复合材料的微观结构从“海岛结构”向“双连续结构”转变,极性小分子受阻酚 AO-80 在复合材料内部没有发生自聚集现象,趋于稳定存在。

### 参考文献:

- [1] PÖSCHL M, VAŠINA M, ZÁDRAPA P, et al. Study of carbon black types in SBR rubber: mechanical and vibration damping properties[J]. *Materials*, 2020, 13(10): 2394.
- [2] 任凌山,王文东,王利军. 橡塑阻尼材料的研究进展[J]. *上海塑料*, 2022, 50(1): 1-7.  
REN L S, WANG W D, WANG L J. Research progress of rubber and plastic damping materials [J]. *Shanghai Plastics*, 2022, 50(1): 1-7. (in Chinese)
- [3] 唐维. 橡胶减振器应用现状及发展探讨[J]. *现代工业经济和信息化*, 2019, 9(3): 84-85.  
TANG W. Discussion on application status and development of rubber damper [J]. *Modern Industrial Economy and Informationization*, 2019, 9(3): 84-85. (in Chinese)
- [4] 陈爱志. 橡胶阻尼减振机理[J]. *橡塑资源利用*, 2021(3): 1-5, 31.  
CHEN A Z. Rubber damping mechanism [J]. *Rubber & Plastics Resources Utilization*, 2021(3): 1-5, 31. (in Chinese)
- [5] ZHANG F S, GUO M L, XU K M, et al. Multilayered damping composites with damping layer/constraining layer prepared by a novel method[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 101: 167-172.
- [6] 赵秀英,王琪,张志,等. 橡胶复合材料在建筑隔震领域的应用[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(8): 597-604.  
ZHAO X Y, WANG Q, ZHANG Z, et al. Application of rubber composites in building seismic isolation [J]. *Materials China*, 2018, 37(8): 597-604. (in Chinese)
- [7] 王鹏,苏正涛,赖亮庆,等. 发动机隔振器用橡胶材料[J]. *广州化工*, 2015, 43(13): 55-57.  
WANG P, SU Z T, LAI L Q, et al. Engine isolate mount rubber materials [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(13): 55-57. (in Chinese)
- [8] QIN R, HUANG R L, LU X. Use of gradient laminating to prepare NR/ENR composites with excellent damping performance[J]. *Materials and Design*, 2018, 149: 43-50.
- [9] WANG Q, XIONG Y Z, DONG F P. *Eucommia ulmoides* gum-based engineering materials: fascinating platforms for

- advanced applications [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(2): 1855–1878.
- [10] 吴一桐,崔孟忠. 杜仲胶在橡胶领域的应用及研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2022, 45(2): 152–159.
- WU Y T, CUI M Z. Application and research progress of *Eucommia ulmoides* gum in rubber field [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(2): 152–159. (in Chinese)
- [11] QI X, ZHANG J C, ZHANG L Q, et al. Bio-based self-healing *Eucommia ulmoides* ester elastomer with damping and oil resistance [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(11): 4940–4951.
- [12] QI X, XIE F, ZHANG J C, et al. Bio-based cyclized *Eucommia ulmoides* gum elastomer for promising damping applications[J]. RSC Advances, 2019, 9(72): 42367–42374.
- [13] WEI X N, PENG P, PENG F, et al. Natural polymer *Eucommia ulmoides* rubber: a novel material[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(13): 3797–3821.
- [14] SU L, WANG Q, XIANG P, et al. Development of nitrile rubber/*eucommia ulmoides* gum composites for controllable dynamic damping and sound absorption performance[J]. RSC Advances, 2022, 12(33): 21503–21511.
- [15] GENG J T, HUA J, XIA L. The application of natural *Eucommia ulmoides* gum in natural rubber tire compounds [C]//2nd International Conference on Materials Science, Energy Technology and Power Engineering II (MEP). Hangzhou, 2018.
- [16] 张伟,王睿,高爱林,等. 杜仲胶、本体法TPI(反式-1,4-聚异戊二烯)、溶液法TPI共混改性天然橡胶的性能分析[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 78–84.
- ZHANG W, WANG R, GAO A L, et al. Analysis of properties of modified natural rubber by *Eucommia ulmoides*, bulk polymerized-TPI and solution polymerized TPI [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(1): 78–84. (in Chinese)
- [17] 牟悦兴,杨凤,康海澜,等. 杜仲胶/天然橡胶并用胶结晶行为与性能的关系[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(3): 230–234.
- MOU Y X, YANG F, KANG H L, et al. Relationship between crystallization behavior and properties of *Eucommia ulmoides* gum/natural rubber blends [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(3): 230–234. (in Chinese)
- [18] 王璵,康海澜,杨凤,等. 杜仲胶/天然橡胶并用硫化胶的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 62–67.
- WANG J, KANG H L, YANG F, et al. Mechanical properties of *Eucommia ulmoides* gum/natural rubber blend vulcanizates [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(8): 62–67. (in Chinese)
- [19] 牛凯晶,杨静娜,耿晓燕,等. 环氧化天然橡胶及其应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 57–61.
- NIU K J, YANG J N, GENG X Y, et al. Research progress of epoxidized natural rubber and its application [J]. China Rubber Industry, 2015, 62(1): 57–61. (in Chinese)
- [20] KAMARUDDIN S, ZAKARIA M H, CHAI A B, et al. Comparative study of engineering properties using natural rubber (NR) and specialty rubber reinforced biocomposite material[C]//4th International Conference on the Science and Engineering of Materials (ICoSEM). Kuala Lumpur, 2019.
- [21] XU K M, HU Q M, WU H, et al. Achieving directional migration of hindered phenols in polymer-based damping hybrid via the construction of alternating layers[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60(12): 3001–3010.
- [22] SONG M, YUE X L, WANG X J, et al. Improved high-temperature damping performance of nitrile-butadiene rubber/phenolic resin composites by introducing different hindered amine molecules[J]. e-Polymers, 2020, 20(1): 482–490.
- [23] SONG M, YUE X L, WANG X J, et al. Effect of hindered phenol AO-80 on the damping properties for nitrile-butadiene rubber/phenolic resin: molecular simulation and experimental study[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(8): 2000222.
- [24] 余和平,李思东,彭政. 环氧化天然橡胶玻璃化转变温度与环氧化程度的关系[J]. 弹性体, 1999, 9(3): 21–23.
- YU H P, LI S D, PENG Z. The relationship between  $T_g$  and B of epoxidized natural rubber[J]. China Elastomerics, 1999, 9(3): 21–23. (in Chinese)
- [25] 代丽,王文远,周金琳,等. 杜仲胶接枝对苯乙烯磺酸钠的研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2019, 33(2): 145–150.
- DAI L, WANG W Y, ZHOU J L, et al. Study on *Eucommia ulmoides* gum grafted with sodium p-styrenesulfonate[J]. Journal of Shenyang University of Chemical

- Technology, 2019, 33(2): 145–150. (in Chinese)
- [26] YAO K C, NIE H R, LIANG Y R, et al. Polymorphic crystallization behaviors in *cis*-1,4-polyisoprene/*trans*-1,4-polyisoprene blends[J]. Polymer, 2015, 80: 259–264.
- [27] ZHANG J C, XUE Z H, YAN R F. Damping performance of *Eucommia ulmoides* gum[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(2): 157–163.
- [28] LI C, CAO D M, GUO W H, et al. The investigation of miscibility in blends of ENR/AO-80 by DMA and FT-IR [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2007, 47(1): 87–97.
- [29] 邓琳德,殷德贤,向万坤,等. 杜仲橡胶-丁苯橡胶复合体系的共硫化探究及其动静态力学性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5892–5900.
- DENG L H, YIN D X, XIANG W K, et al. Co-vulcanization of *eucommia ulmoides* gum-styrene butadiene rubber composite system and its dynamic and static mechanical properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5892–5900. (in Chinese)
- [30] 段亚冲,高之香,李建武,等. 丁基橡胶/受阻酚 AO-80/环氧树脂复合材料的制备及其阻尼性能研究[J]. 粘接, 2017, 38(8): 37–41, 30.
- DUAN Y C, GAO Z X, LI J W, et al. Preparation and damping properties of isobutylene isoprene rubber/hindered phenol AO-80/epoxy resin composite[J]. Adhesion, 2017, 38(8): 37–41, 30. (in Chinese)
- [31] 马仁博,吴唯,王亮. 受阻酚的自聚集及对丙烯酸脂橡胶阻尼性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 745–754.
- MA R B, WU W, WANG L. Self-aggregation of hindered phenols and its effect on damping properties of acrylic rubber [J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2019, 41(6): 745–754. (in Chinese)

## Preparation and damping properties of natural rubber/ *Eucommia ulmoides* gum composites

ZHAO JinZhi<sup>1</sup> SU Lin<sup>2</sup> HUANG YongQiang<sup>2</sup> CHEN Zhi<sup>1</sup> YIN DeXian<sup>1</sup> WU WeiDong<sup>1</sup>  
ZHAO XiuYing<sup>1\*</sup> LIU Li<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Systems Engineering Research Institute of China State Shipbuilding Cooperation, Beijing 100094, China)

**Abstract:** NR/EUG/ENR/AO-80 composites have been prepared by introducing *Eucommia ulmoides* gum (EUG) into natural rubber (NR) and using epoxidized natural rubber (ENR)/hindered phenol AO-80 (mass ratio of 25:20) as the damping phase. The vulcanization characteristics, mechanical properties, crystallization properties and dynamic mechanical properties of the composites were measured. The results show that the composites have a high loss factor in the normal temperature range and a wide damping temperature range. The composite showed the maximum loss factor peak when the mass ratio of NR to EUG was 60:40. The storage modulus of the composites in the normal temperature range increased gradually with increasing EUG content. The glass transition temperature of the composites appeared near -60 °C. With the increasing EUG content, the melting peak of EUG crystals began to appear in the composites, and the crystallinity and melting temperature gradually increased. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the cross-section of the composite was relatively flat, and that ENR improved the compatibility of the two phases. Transmission electron microscopy (TEM) showed that there was a clear boundary between NR and EUG phases. The composites exhibit high flexibility under low strain, and have high tensile strength and elongation at break.

**Key words:** *Eucommia ulmoides* gum; natural rubber; composites; damping properties

(责任编辑:于少云)