

低动静刚度比橡胶垫板的研制

黄良平,王雪飞,程海涛

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:从配方设计和硫化工艺参数确定两方面探讨了低动静刚度比橡胶垫板的制备技术。采用动态热力学分析仪研究主体材料、补强剂、硫化剂等配方因素对天然橡胶硫化胶损耗因子($\tan\delta$)的影响。设计了橡胶垫板的低 $\tan\delta$ 优化配方。研究了硫化温度、时间、压力等工艺因素对橡胶垫板动静刚度比的影响,确定了合适的硫化工艺参数,制备出具有低动静刚度比特性的橡胶垫板产品。

关键词:天然橡胶;橡胶垫板;动静刚度比;配方设计;硫化工艺;损耗因子

中图分类号:TQ332.1⁺2;TQ333.3;TQ330.38 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)05-0296-05

橡胶垫板是一种用于轨道线路的纯橡胶减震元件,基本结构为长 169 mm、宽 168 mm、高 14 mm 的长方体。理想的橡胶减震制品应具有支撑、减震和防震功能。在所要求频率下,橡胶减震制品的动态弹簧常数(K_d)和静态弹簧常数(K_s)的比值称为动静刚度比。为了制备低动静刚度比的橡胶制品,常用的方法是改进产品结构、优化橡胶配方和硫化工艺。实际生产中,在产品结构确定以后,通常通过调整橡胶配方和硫化工艺参数来实现低动静刚度比的目标。从调整橡胶配方角度来看,主要是降低硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)。

本工作研究了主体材料、补强剂、硫化剂、防老剂等配方因素对天然橡胶(NR)硫化胶 $\tan\delta$ 的影响,并根据研究结果确定了用于生产橡胶垫板的低 $\tan\delta$ 配方。在此基础上,探讨了硫化温度、时间和压力等工艺因素对橡胶垫板动静刚度比的影响,确定了合适的硫化工艺参数,制备出具有低动静刚度比特性的橡胶垫板产品。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3[#]烟胶片,泰国产品;反式 1,4-聚异戊二烯(TPI),青岛科技大学提供;白炭黑,牌号 Z195,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;粘合

剂 RH,上海加成化工有限公司产品。

1.2 设备和仪器

160 mm×320 mm 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;50 t 平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;Instron 8802 型动静刚度试验机,美国 Instron 公司产品;EK-2000 型无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;DTMA IV 型动态热力学分析(DTMA)仪,美国 Rheometric Scientific 公司产品。

1.3 胶料制备

混炼胶制备:混炼在开炼机上进行,辊距为 0.5~1.0 mm,投入塑炼好的 NR 使其包辊,适当放宽辊距,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料,再分次加入炭黑,最后加入硫黄和促进剂,待胶料混合均匀后,打三角包 5 次,调整辊距至 2.5 mm,出片。

硫化胶制备:混炼胶停放 24 h 后返炼,分别打三角包 3 次,调辊距至 2.5 mm,出片。胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 150 °C/28 MPa×15 min。

1.4 性能测试

1.4.1 动态力学性能

采用 DTMA 仪按照 HB 7655—1999《塑料与复合材料动态力学性能的强迫非共振型试验方法》进行测试,试验条件为:拉伸模式,温度 23 °C,频率 4 Hz。

作者简介:黄良平(1967—),男,湖南茶陵人,株洲时代新材料科技股份有限公司高级工程师,学士,主要从事减震材料配方的研究工作。

1.4.2 动静刚度比

硫化后的橡胶垫板先在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的恒温室停放24 h,在动静刚度试验机上进行试验。试验步骤:在垂向负荷为 $(20\sim 70)\text{ kN}$ 、频率为4 Hz的条件下循环1 000次,则 $K_d=(70\text{ kN}-20\text{ kN})/(\text{加载 } 70\text{ kN} \text{ 时的位移}-\text{加载 } 20\text{ kN} \text{ 时的位移})$;然后垂向负荷加载 $(0\sim 100)\text{ kN}$,计算 $(20\sim 70)\text{ kN}$ 的 K_j ,由此计算动静刚度比为 K_d/K_j 。

1.4.3 溶胀指数

从硫化胶中分别取胶样40~50 mg,称得溶胀前质量(M_0),精确到0.1 mg,放入 30°C 的甲苯中浸泡24 h后取出,用滤纸吸干表面的溶剂,称得溶胀后质量(M_1),精确到0.1 mg,则溶胀指数 $=M_1/M_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

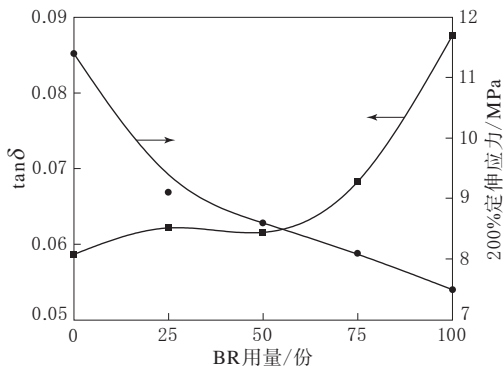
2.1.1 主体材料

橡胶的动态力学性能受橡胶分子结构的影响,橡胶分子柔顺性越好,阻尼越小,在主链或侧链含有大的空间位阻基团,阻尼较大^[1,2]。在相同的动态模量下,顺丁橡胶(BR)因分子柔顺性比NR更好,因此具有更小的阻尼。TPI与NR或异戊橡胶(IR)具有完全相同的化学组成,但分子链中的双键结构相反,反式链节等同周期短,链的柔顺性更好,因此比NR阻尼小。在不改变配方中其他组分的前提下,BR或TPI用量对NR硫化胶 $\tan\delta$ 和定伸应力的影响分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出,随着BR或TPI用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 增大,且当BR用量大于50份后, $\tan\delta$ 增幅较大,这可能是由于并用胶的交联密度降低所致。随着BR或TPI用量的增大,硫化胶的定伸应力减小,表明硫化胶的交联密度降低。因此,优化配方设计中选择NR为主体材料。

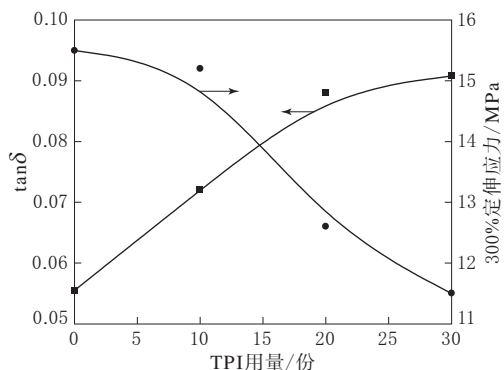
2.1.2 补强剂

炭黑通过炭黑聚集体的分散与再形成而起作用,硫化胶的 $\tan\delta$ 随着炭黑用量的增大而增大。这是因为当炭黑用量较小时,没有或仅形成少量的聚集体,没有或只能产生少量的聚集体分裂,因此滞后较低;随着炭黑用量的增大,聚集体间的



试验配方:NR/BR 100,炭黑 N330 60,氧化锌 8,硬脂酸 1,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 RD 1.5,石蜡 2,硫磺 2.4,其他 3.1。

图1 BR用量对NR硫化胶 $\tan\delta$ 和200%定伸应力的影响



试验配方中NR/TPI 100,其他组分和用量同图1注。

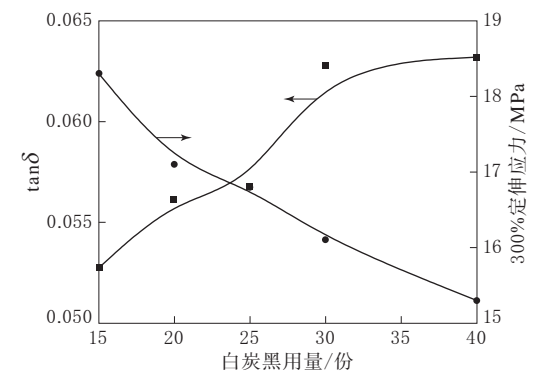
图2 TPI用量对NR硫化胶 $\tan\delta$ 和300%定伸应力的影响

相互作用增强并形成填料网,从而引起聚集体的大量分裂和再形成,导致较高的滞后性^[3]。白炭黑用量对NR硫化胶 $\tan\delta$ 和300%定伸应力的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 逐渐增大。300%定伸应力随着白炭黑用量的增大而减小,表明硫化胶的交联密度降低,这可能是 $\tan\delta$ 增大的原因。尽管如此,补强体系中还是应该并用一定比例的白炭黑,以保证橡胶垫板产品的电绝缘性能。

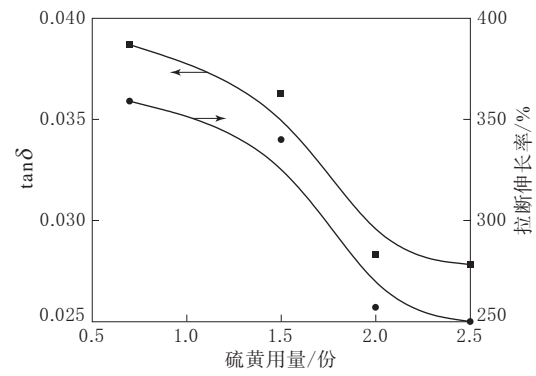
2.1.3 硫化剂

范汝良等^[4]研究发现,多硫键最多的普通硫磺硫化体系比半有效和有效硫化体系能够赋予胶料更低的 $\tan\delta$ 。硫磺用量对NR硫化胶 $\tan\delta$ 和拉断伸长率的影响如图4所示。



试验配方:NR 100,炭黑 N330/白炭黑 60,氧化锌 8,硬脂酸 1,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 RD 1.5,石蜡 2,硫黄 2.4,其他 3.1。

图3 白炭黑用量对 NR 硫化胶 $\tan\delta$ 和 300%定伸应力的影响



试验配方:NR 100,炭黑 N330 60,氧化锌 8,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,防老剂 RD 2,其他 2.4,硫黄 变量。

图4 硫黄用量对 NR 硫化胶 $\tan\delta$ 和拉断伸长率的影响

从图4可以看出,增大硫黄的用量能够提高硫化胶的交联密度,从而降低 $\tan\delta$ 。但单纯增大硫黄用量将使其他性能受到损害。随着硫黄用量的增大,硫化胶的拉断伸长率明显减小,当硫黄用量为 2.5 份时,硫化胶的拉断伸长率仅为 250%。因此,硫黄用量不宜高于 2.5 份。

2.1.4 酚醛树脂

贾红兵等^[5]的研究结果表明:在 NR 配方中添加酚醛树脂能降低硫化胶的 $\tan\delta$ 。粘合剂 RH 是间苯二酚与亚甲基给予体的复合体,主要用于提高胶料与帘线的粘合力。粘合剂 RH 用量对 NR 硫化胶 $\tan\delta$ 和 300%定伸应力的影响如图5所示。试验配方为:NR 100,炭黑 N330 60,氧化锌 8,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,防老剂 RD 2,硫黄 2.4,其他 2.4,粘合剂 RH 变量。

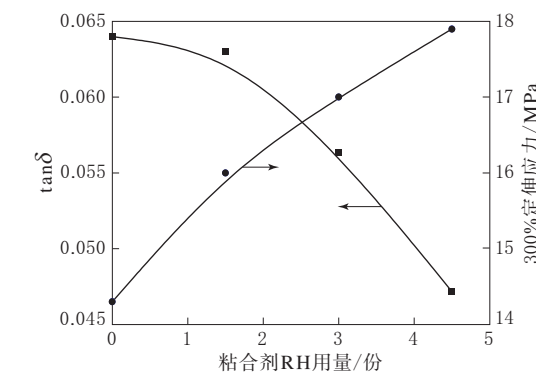


图5 粘合剂 RH 用量对 NR 硫化胶 $\tan\delta$ 和 300%定伸应力的影响

从图5可以看出,随着粘合剂 RH 用量的增大,硫化胶的 300%定伸应力增大, $\tan\delta$ 减小。

粘合剂 RH 用量对 NR 硫化胶物理性能的影响如表1所示。

项 目	粘合剂 RH 用量/份			
	0	1.5	3	4.5
邵尔 A 型硬度/度	67	69	72	73
300%定伸应力/MPa	14.3	16.0	17.0	17.9
拉伸强度/MPa	29.3	29.7	28.6	28.6
拉断伸长率/%	530	521	488	466

从表1可以看出,随着粘合剂 RH 用量的增大,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率有一定程度的减小,但幅度不大。因此,配方中可以添加适量的粘合剂 RH,且最佳用量为 3 份。

通过试验确定生产橡胶垫板的优化配方为:NR 100,炭黑 N330/白炭黑 60,氧化锌 8,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,防老剂 RD 2,粘合剂 RH 3,硫黄 2.4,其他 2.4。优化配方胶料的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,优化配方胶料能够满足橡胶垫板产品的技术要求,同时具有 $\tan\delta$ 较低的特性,适用于生产低动静刚度比的橡胶垫板产品。

2.2 硫化工艺

2.2.1 硫化温度和时间

硫化温度和时间对橡胶动静刚度比的影响如图6所示,硫化压力为 16 MPa。

从图6可以看出,随着硫化时间的延长,橡胶垫板的动静刚度比均呈现先减小后增大趋势。当硫化温度为 150℃ 时,最佳硫化时间为 15 min,

表 2 优化配方胶料的物理性能

项 目	实测值	国标或铁标
邵尔 A 型硬度/度	70	≥65
200%定伸应力/MPa	15.2	≥7
拉伸强度/MPa	22.4	≥12.5
拉断伸长率/%	282	≥250
拉伸永久变形 ¹⁾ /%	21	≤25
压缩永久变形 ²⁾ /%	22	≤30
压缩耐寒系数 ³⁾	0.63	≥0.50
工作电阻/Ω	7.9×10^{12}	≥ 10^8
tanδ	0.055	
70℃×168 h 热空气老化后		
拉伸强度/MPa	19.4	≥10.0
拉伸强度变化率/%	+13	-30~+30
拉断伸长率/%	193	≥180
拉断伸长率变化率/%	+31.5	-40~+40

注:1)试验条件:拉伸率 50%,温度 100℃,时间 24 h;
2)试验条件:压缩率 50%,温度 100℃,时间 24 h;3)试验条件:温度 -40℃,压缩率 20%。

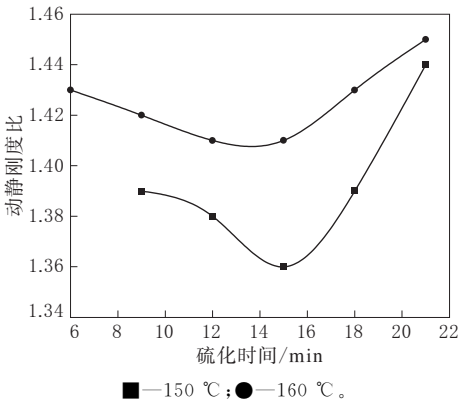


图 6 硫化温度和时间对橡胶动静刚度比的影响
此时橡胶垫板的动静刚度比出现最小值;当硫化温度为 160℃时,最佳硫化时间为 13 min,此时橡胶垫板的动静刚度比出现最小值。显然,这一现象与橡胶制品的硫化程度亦即交联密度相对应。因为随着硫化时间的延长,NR 经历了欠硫化到正硫化、再到过硫化的过程,与这一过程对应橡胶交联密度由小到大、再由大到小的过程。
研究^[6]表明,橡胶的动静刚度比随着交联密度的增大而减小。溶胀指数与交联密度呈反比关系,因此橡胶的动静刚度比随着溶胀指数的减小而减小。硫化温度和时间对橡胶溶胀指数的影响如图 7 所示。

从图7可以看出,两条曲线的变化趋势与图 6 两条曲线的变化趋势相同。当硫化温度为 150℃、硫化时间为 15 min 时,橡胶垫板的动静刚度

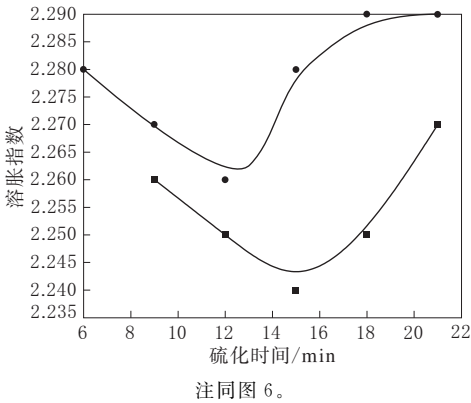


图 7 硫化温度和时间对橡胶溶胀指数的影响
比较小,橡胶的溶胀指数也较小;当硫化温度为 160℃、硫化时间为 13 min 时,橡胶垫板的动静刚度比较小,橡胶的溶胀指数也较小。因此,硫化温度和时间对橡胶垫板动静刚度比的影响是通过橡胶交联密度的变化来体现的,橡胶交联密度越大,动静刚度比越小。

2.2.2 硫化压力

硫化压力对橡胶垫板动静刚度比的影响如图 8 所示。从图 8 可以看出,硫化压力增大,则橡胶垫板动静刚度比减小。分析原因可能是硫化压力增大时橡胶有更大的致密度,在橡胶制品承受同等载荷时橡胶变形较小,因而滞后损失较小,导致产品的动静刚度比较小。

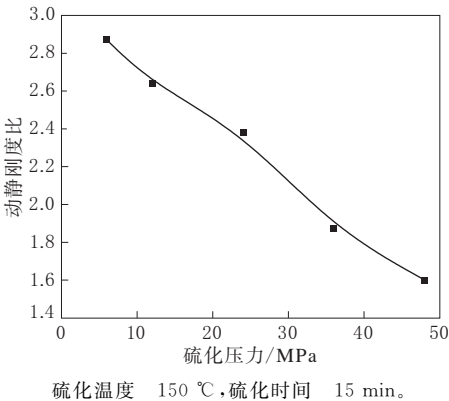


图 8 硫化压力对橡胶垫板动静刚度比的影响
通过上述试验确定橡胶垫板优化硫化工艺为:硫化温度 150℃,硫化时间 15 min,硫化压力 48 MPa。

3 成品性能

采用优化配方与硫化工艺试生产橡胶垫板,

性能测试结果如表 3 所示。

表 3 成品橡胶垫板的性能测试结果		
项 目	实测值	性能要求
静刚度/(kN·mm ⁻¹)	23.70	23±3
动静刚度比	1.29	≤1.5
工作电阻/Ω	4.7×10 ¹²	≥10 ⁸

从表 3 可以看出,橡胶垫板各项性能满足产品技术要求,尤其动静刚度比较低。

4 结论

(1)为制备低动静刚度比的橡胶垫板,通过填充体系与硫化体系的优化、并用适量的酚醛树脂等方法提高硫化胶的交联密度,从而降低 tanδ,是 NR 配方设计的关键。橡胶垫板的优化配方为:NR 100,炭黑 N330/白炭黑 60,氧化锌 8,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,防老剂 RD 2,粘合剂 RH 3,硫黄 2.4,其他 2.4。

(2)通过优化硫化温度和硫化时间、提高硫化压力是工艺实施的有效保证,橡胶垫板优化硫化

工艺为:硫化温度 150℃,硫化时间 15 min,硫化压力 48 MPa。

(3)采用优化配方与硫化工艺试生产橡胶垫板,其各项性能满足产品技术要求,尤其动静刚度比较低。

参考文献:

[1] 王如义,郑元锁. 橡胶阻尼材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2003,50(2):88-93.

[2] 侯永振. 橡胶阻尼及高阻尼材料研制[J]. 橡塑资源利用, 2005(1):16-21.

[3] Wolff S. 填料表面能对动态性能的影响[J]. 冯建敏,译. 橡胶译丛,1996(6):45-54.

[4] 范汝良,张勇,张隐西,等. 交联键类型对未填充 NR 硫化胶动态力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(1):83-85.

[5] 贾红兵,杜杨,王福祥,等. 酚醛树脂对 NR 硫化胶性能的影响[J]. 南京理工大学学报,1998,22(4):83-85.

[6] 李铁,邹华,张立群. 三元乙丙橡胶硫化胶力学性能及动静刚度比[J]. 合成橡胶工业,2005,28(2):105-109.

收稿日期:2012-11-17



一种环氧化天然橡胶的制备方法

中图分类号:TQ332.5 文献标志码:D

由中国热带农业科学院农产品加工研究所和中国热带农业科学院橡胶研究所申请的专利(公开号 CN 101942043A,公开日期 2011-01-12)“一种环氧化天然橡胶的制备方法”,提供了一种环氧化天然橡胶的制备方法:将总固形物质量分数为 0.6 的 100 份浓缩天然胶乳用去离子水稀释至总固形物质量分数为 0.3,然后边搅拌边加入 1~3 份质量分数为 0.2 的聚氧乙烯月桂酸醚,稳定 2 h 后缓慢加入 16~24 份质量分数为 0.86 的甲酸和 35~45 份质量分数为 0.3 的过氧化氢,在一定的反应温度、反应时间以及超声波超声处理条件下反应,反应完成后用氨水调节 pH 值至 8~9,经凝固、脱水、漂洗、造粒、干燥制得产品。该环氧化天然橡胶环氧化程度为 10%~50%,开环物质量分数小于 0.03,质量一致性较好,可满足应用性能需求。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种耐酸腐蚀的氯丁橡胶

中图分类号:TQ333.5 文献标志码:D

由天津鹏翎胶管股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101942124A,公开日期 2011-01-12)“一种耐酸腐蚀的氯丁橡胶”,涉及的耐酸腐蚀氯丁橡胶(CR)配方为:CR 100,炭黑 N550 20~60,硫酸钡 20~50,高岭土 20~40,氧化镁 3~10,氧化锌 3~10,硬脂酸 0.5~1,石蜡 0.5~1,古马隆树脂 1~5,增塑剂 SUNDE 790 5~30,防老剂 MB 1~2,防老剂 NBC 0.5~1.5,硫化剂 ETU 0.3~1.5,促进剂 DM 1~2。配方中加入硫酸钡和高岭土提高了胶料对酸的抗腐蚀性;增塑剂 SUNDE 790 与 CR 相容性好,不易被酸抽出,且其闪点大于 230℃,耐高温老化性能优异。采用该 CR 生产的橡胶塞产品满足生产使用要求,使用寿命超出传统配方产品的 2 倍。此外,该 CR 还可以用来生产胶管、胶条、胶板和橡胶内衬等相关耐酸橡胶制品。

(本刊编辑部 赵 敏)