天然橡胶/反式1,4-聚异戊二烯并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响

吴结义,李晓晓,吴明生*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛　266042)

摘要:研究天然橡胶(NR)/反式1,4-聚异戊二烯(TPI)并用比对轨道隔震垫阻尼层性能的影响。结果表明:随TPI用量的增大,胶料的t_{90}增大,硫化时间延长;硫化胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形减小,静刚度逐渐增大。当NR/TPI并用比为95/5时,硫化胶在保持物理性能和耐老化性能的基础上提高了屈挠疲劳寿命,且对降低隔震垫的疲劳静刚度损失率效果最佳。

关键词:隔震垫;天然橡胶;反式1,4-聚异戊二烯;动态疲劳性能;静刚度

中图分类号:TQ333.3;TQ336.4^{+}2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1000-890X(2016)07-0417-04

随着城市轨道交通路网的加密,铁路振动对附近居住人群、古建筑、精密仪器的影响日益受到关注[1]。2002年,德国联邦环境局一项民意测试表明,65%的居民受公路交通噪声干扰,37%的居民受航空交通噪声干扰,23%的居民受铁路噪声干扰[2]。轨道隔震垫是一种应用于高铁和地铁轨道及高架桥的橡胶隔震垫,该隔震垫阻尼层阻尼能力较强,且能衰减列车高速通过时的高频振动,在轨道车辆系统中起牵引、悬挂、隔震、缓冲作用。轨道隔震垫阻尼层胶料主要成分是天然橡胶(NR),在周期性应力和形变作用下会发生疲劳老化,加速橡胶制品破坏,缩短制品使用寿命[3]。

反式1,4-聚异戊二烯(TPI)的化学组分与NR相同,只是分子链中双键的构型相反,二者的相容性很好。TPI在结晶度约为35%时是具有高硬度、高拉伸强度的结晶型聚合物[4]。将NR与TPI并用,可以在保持NR优良性能的同时,提高耐疲劳性能和降低生热。本工作着重考察NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响。

1　实验

1.1　主要原材料

NR,牌号STR CV60,泰国进口产品;TPI,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为80,青岛第派新材料有限公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2　主要设备与仪器

S(X)K-160A型两辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;XSM-500型橡塑实验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000S型电子拉力机和GT-7011-D型疲劳试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;401-A型老化试验箱,上海实验仪器总厂产品;EKT-2002GF型压缩生热仪,中国台湾睦中科技股份有限公司产品;MTS830型力学测试与模拟仪,美特斯工业系统(中国)有限公司产品。

1.3　试验配方

NR/TPI　100,炭黑N330　9.33,氧化锌　4.7,硬脂酸　4.38,防焦剂　0.3,微晶蜡　1.1,硫黄　1.95,促进剂　1.3,其他　9.85。其中1$^{\#}$—5$^{\#}$配方NR/TPI并用比分别为100/0(实际生产配方),95/5,90/10,85/15和80/20。

1.4　材料制备

1.4.1　混炼胶

密炼:将密炼机升温至90 ℃,设定转速为77

作者简介:吴结义(1991—),男,安徽安庆人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的结构与性能研究。

*通信联系人

r·min^{-1},总密炼时间为5.5 min。先将NR和TPI塑炼1 min,然后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、防焦剂及其他助剂混合90 s,最后加入炭黑混炼3 min,排胶。

开炼:将密炼后的胶料置于开炼机上包辊翻炼1 min,加入硫黄和促进剂混炼4 min,混匀后薄通打三角包5次,下片。

1.4.2 硫化试样

拉伸性能、撕裂强度和耐老化性能测试试样硫化条件为150 ℃/10 MPa×(t_{90}+2 min);回弹值、压缩永久变形、静刚度和压缩蠕变性能测试试样硫化条件为150 ℃/10 MPa×(t_{90}+5 min)。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度及硫化特性

NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示。

表1 NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料门尼粘度和硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	25	27	27	28	28
t_{10}/min	5.02	5.05	5.05	5.28	5.27
t_{90}/min	12.68	13.83	13.52	14.10	14.18
M_L/(dN·m)	0.804	0.912	0.917	0.981	1.010
M_H/(dN·m)	9.385	9.608	9.640	9.924	10.169
M_H-M_L/(dN·m)	8.581	8.696	8.723	8.943	9.159

从表1可以看出,随着TPI用量的增大,胶料的焦烧时间及正硫化时间稍有延长,表明TPI的硫化速率比NR稍慢。这是由于NR中含有促进硫化的非橡胶成分,而TPI中没有。随着TPI用量的增大,胶料的M_L,M_H及门尼粘度随着TPI用量的增大而增大,这可能与TPI为反式1,4-结构有关。反式1,4-结构使TPI在常温下易于结晶,在混炼时TPI晶体熔化,改善了胶料的流动性,减少了NR链的断裂,胶料中橡胶成分的含量保持在较高水平,转矩和门尼粘度值高。M_H-M_L在一定程度上表示交联密度的大小,可以看出,随着TPI用量的增大,胶料的交联密度逐渐增大。

2.2 物理性能

NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料物理性能的影响如表2所示。

表2 NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔A型硬度/度	41	42	42	43	44
300%定伸应力/MPa	2.15	2.29	2.35	2.54	2.43
拉伸强度/MPa	20.3	20.0	19.6	18.8	18.6
拉断伸长率/%	712	718	765	789	741
压缩永久变形[1)]/%	7.85	7.41	7.39	7.27	6.84
回弹值(常温)/%	65	66	67	67	67
撕裂强度/(kN·m^{-1})	38	38	42	40	39

注:1)压缩率 25%,温度 (23±2) ℃,压缩时间 70 h。

从表2可以看出,随着TPI用量的增大,胶料的拉伸强度呈现不断下降的趋势,说明交联密度增大会降低TPI的结晶性及分子链规整性,从而导致拉伸强度下降。胶料的拉断伸长率先在一定范围内随着TPI用量的增大而增大,当TPI用量超过15份时则出现较大幅度的下降。与1#配方胶料相比,2#—5#配方胶料的300%定伸应力和撕裂强度均增大,回弹值和邵尔A型硬度变化较小。对比可以看出,当NR/TPI并用比为95/5时,胶料基本保持在纯NR胶料的物理性能水平。

2.3 耐老化性能

NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料耐老化性能(老化条件为100 ℃×72 h)的影响如表3所示。

表3 轨道隔震垫阻尼层胶料老化后的性能变化

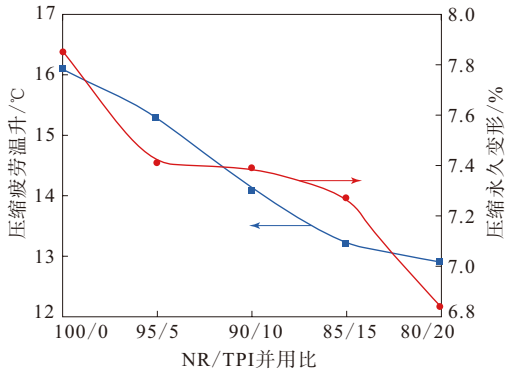
项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔A型硬度变化/度	+5	+4	+5	+5	+4
300%定伸应力变化率/%	+44.2	+40.2	+48.1	+29.9	+49.8
拉伸强度变化率/%	−8.4	−10.0	−30.6	−23.9	−29.6
拉断伸长率变化率/%	−20.1	−21.6	−24.3	−25.9	−25.2

从表3可以看出,相比未并用TPI的1#配方胶料,2#—5#配方胶料的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均增大。当TPI用量为5份时,NR/TPI并用硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率在4个并用胶中最小,当TPI用量超过5份后,并用胶的拉伸强度变化率明显增大,耐老化性能明显降低。

2.4　动态疲劳性能

2.4.1　压缩疲劳性能

NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料压缩疲劳温升和压缩永久变形的影响如图1所示。



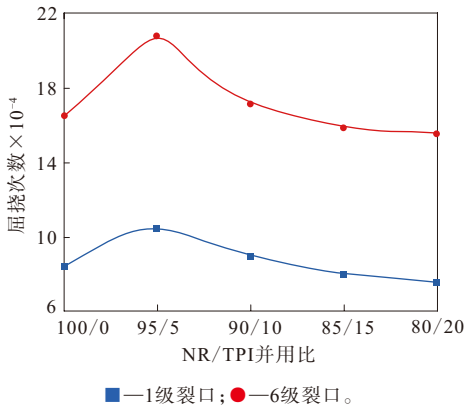
恒温室温度　(55±1) ℃,测试时间　25 min。

图1　硫化胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形

从图1可以看出,随着TPI用量的增大,硫化胶的压缩疲劳温升呈明显下降趋势。分析原因是由于TPI的结晶性使分子链有序程度提高,滞后损失减小,因此压缩疲劳温升降低。2#—5#配方胶料的压缩永久变形均低于1#配方胶料,说明加入TPI还有利于减小胶料的压缩永久变形。

2.4.2　耐屈挠疲劳性能

NR/TPI并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料耐屈挠疲劳性能的影响如图2所示。



■—1级裂口;●—6级裂口。

试验温度　(23±2) ℃,频率　5 Hz,夹持器行程　(57+1) mm[即两夹持最大距离　(76+0.5) mm,最小距离　(19+0.5) mm]。

图2　硫化胶的耐屈挠疲劳性能

从图2可以看出,相比未添加TPI的1#配方胶料,2#和3#配方胶料出现1级裂口和6级裂口的屈挠次数均增大,4#和5#配方胶料出现1级裂口的次数比1#配方胶料小,疲劳寿命稍有下降。即当NR/TPI并用比为95/5时,胶料出现1级裂口和6级裂口的屈挠次数与未添加TPI胶料相比有较大幅度的提高;当TPI用量超过5份时胶料的疲劳寿命明显下降。这可能是当TPI用量超过5份时,其微晶造成的缺陷增加,这些缺陷在屈挠过程中易形成应力集中导致疲劳破坏,从而降低了胶料的耐屈挠疲劳性能。

2.5　疲劳静刚度损失率

橡胶减震制品的疲劳曲线在循环次数超过10^7次后也并不一定呈水平状,因此疲劳试验不能以制品疲劳破坏为终止点,而是在试验进行到一定次数后,对制品进行性能检验,如满足要求,即认为寿命达到设计要求。橡胶材料的弹性模量或刚度随着循环次数的增大而不断降低,往往在材料发生破坏前,其强度或刚度已经降至难以承受额定载荷的程度,因此在疲劳试验中,需要对其弹性模量或刚度值进行测量,以掌握其破坏程度。通常采用下式计算静刚度损失率[5]:

$$\Delta K = (K_1 - K_2)/K_1 \cdot 100\%$$

式中　ΔK——静刚度损失率;

K_1,K_2——分别为疲劳试验前后的静刚度。

NR/TPI并用比对硫化胶疲劳后静刚度以及相比纯NR胶料的静刚度变化率的影响如图3所示,根据隔震垫实际使用环境和硫化试样尺寸设定条件如下:疲劳频率　10 Hz,压力　0.5 kN,温度　23 ℃,疲劳次数　2×10^5。疲劳后的静刚度损失率分别为11.4%,7.7%,10.2%,9.7%和15.6%。

从图3可以看出,随着TPI用量的增大,胶料的静刚度呈增大趋势,且相对纯NR胶料的静刚度变

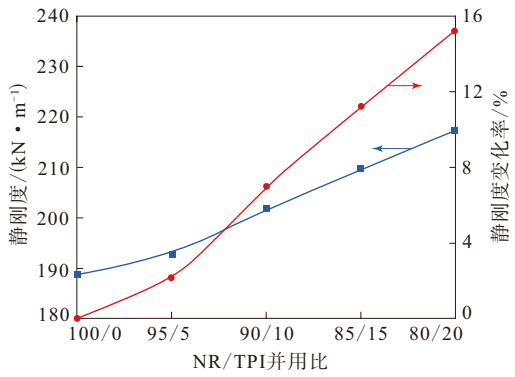


图3　硫化胶的静刚度及相对纯NR胶料的静刚度变化率

化率随TPI用量的增大明显增大，这可能是由TPI的结晶性引起的。

实际生产要求静刚度变化率小于10%，即试验胶料相比纯NR胶料（实际生产配方胶料）的静刚度变化率要小于10%，TPI用量过大不能保持隔震垫原有的刚度水平。另一方面，从静刚度损失率来看，当TPI用量小于15份时有利于降低硫化胶的静刚度损失率（理论上只要$\Delta K \leqslant 40\%$便可认为该试样符合设计寿命要求，实际上根据隔震垫实际工况要求100万次屈挠后$\Delta K \leqslant 20\%$），且TPI用量为5份时最佳。这说明在一定范围内将TPI添加到阻尼层胶料中有利于提高隔震垫疲劳后静刚度保持率。

3 结论

（1）随着TPI用量的增大，胶料的t_{90}呈现增大趋势，硫化时间延长。

（2）随着TPI用量的增大，硫化胶的压缩疲劳温升和压缩永久变形逐渐降低。当NR/TPI并用比为95/5时，胶料的物理性能和耐老化性能保持良好，屈挠疲劳寿命提高了约26%。

（3）随着TPI用量的增大，硫化胶的静刚度增大，但TPI用量过大会失去原有刚度水平。TPI用量为5份对降低隔震垫的疲劳静刚度损失率效果最佳。

参考文献：

[1] 马蒙. 基于敏感度的地铁列车振动环境影响预测及动态评价系统研究[D]. 北京：北京交通大学，2012.

[2] Schuhe • Werning B，Beier M，Degen K G，et al. Research on Noise and Vibration Reduction at DB to Improve the Environmental Friendliness of Railway Traffic[J]. Journal of Sound and Vibration，2006，293：1058–1069.

[3] 张殿荣，辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京：化学工业出版社，2001：80–94.

[4] 贺继东，宋景社. 反式-1，4-聚异戊二烯的合成、结构与性能[J]. 青岛化工学院学报，1995，17(3)：288.

[5] 孙大刚，诸文农，郑荣日，等. 橡胶减振器疲劳试验关键问题的研究[J]. 农业机械学报，1996，27(4)：19–20.

第7届全国橡胶制品技术研讨会论文

Effect of NR/TPI Blend Ratio on Properties of Damping Layer for Track Vibration Reduction Mat

WU Jieyi，LI Xiaoxiao，WU Mingsheng

(Qingdao University of Science and Technology，Qingdao 266042，China)

Abstract：The effect of NR/TPI blend ratio on the properties of damping layer for track vibration isolation mat was investigated. The results showed that the t_{90} of the rubber compound was increased and the cure time was extended with the increasing of addition level of TPI，the temperature rise in compression flexometer testing and permanent deformation were decreased，and the static stiffness was increased. When the blend ratio of NR/TPI was 95/5，the rubber compound had better resistance to flex fatigue in the absence of any significant change in physical properties and good aging resistance，and the rubber compound showed the best effect on reducing static stiffness loss after fatiguing.

Key words: vibration isolation mat；NR；TPI；dynamic fatigue property；static stiffness

天然橡胶理论研究获突破

中图分类号：TQ332 文献标志码：D

近日，最新出版的一期《自然-植物》（Nature Plants）登载了一篇题为《橡胶高产的遗传线索》的文章。文章内容显示，中国热带农业科学院橡胶研究所唐朝荣团队与中国科学院北京基因组研究所合作研究，发现了一组可以使橡胶树进化出高产特性的基因。

据中国热带农业科学院橡胶研究所唐朝荣博士介绍，研究团队获得了一个高质量的橡胶树参考基因组，为橡胶树功能基因组学研究、重要分子标记发掘和高产优质抗逆分子育种奠定了坚实基础，有助于加快推进中国天然橡胶事业的发展。

（摘自《中国化工报》，2016-06-09）