

炭黑 N330/N990 并用对三元乙丙橡胶高速铁路轨枕垫胶料性能的影响

刘根海¹, 陈民杰², 赵 菲^{1*}

(1. 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; 2. 朗盛青岛高性能橡胶研发中心, 山东 青岛 266042)

摘要: 试验研究炭黑 N330 与热裂法炭黑 N990 并用比对铁路轨枕垫用三元乙丙橡胶性能的影响。结果表明, 用 20 份炭黑 N990 等量替代炭黑 N330, 可使混炼胶的门尼粘度值降低 15 个单位, 硫化胶的压缩疲劳温升降低 6 ℃; 炭黑 N990 相对含量增加能改善胶料的回弹性, 降低压缩永久变形, 提高耐疲劳性能。

关键词: 热裂法炭黑; 三元乙丙橡胶; 动态疲劳性能; 加工性能; 回弹性

中图分类号: TQ 330.38⁺1; TQ 336.4⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)10-0605-04

中粒子热裂法炭黑由大量球形、椭圆形炭粒子和少量熔接炭粒子组成, 具有粒径大、比表面积小、结构低、容易分散等特点^[1-2], 广泛应用于需要良好的回弹、耐热及减震性能的制品中。赵继勇^[3]将炭黑 N550 与中粒子热裂法炭黑 N990 并用制作轿车减震器橡胶支架, 制品完全符合性能要求。王洪吉等^[4]对热裂法炭黑的研究证实, 炭黑 N990 可替代喷雾炭黑用于减震橡胶制品中。高速铁路轨枕垫不仅要求具有良好的物理性能, 而且对弹性及耐疲劳性提出了更高的要求^[5]。本研究通过添加炭黑 N990 改善三元乙丙橡胶(EPDM)高速铁路轨枕垫用胶料的回弹性, 以提高其动态性能。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 K9950C, 门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]为 90, ENB 质量分数为 0.009, 乙烯质量分数为 0.44, 朗盛公司产品; 石蜡油, 牌号 Sunpar 2280, 德国汉圣集团产品; 炭黑 N990, 加拿大 Cancarb 公司产品; 炭黑 N330, 青岛德固赛化学

有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

VC-150T-FTMO-3RT 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技有限公司产品; AI-700M 型拉伸试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; MDR2000 型橡胶硫化仪、MV2000 型橡胶门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; RH-2000 型橡胶压缩生热试验机、Eplexor 150N 型动态力学分析(DMA)仪, 德国 GABO 公司产品。

1.3 试验配方

基本配方为: EPDM 100, 炭黑 N330/N990 90, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 40, 促进剂 CZ 1.3, 促进剂 ZDMC 0.5, 硫黄 1.2。

1.4 试样制备

使用密炼机混炼, 在温度 70 ℃、转子转速 45 r·min⁻¹的条件下依次加入生胶、活性剂、炭黑及石蜡油, 温度达到 110 ℃时排胶; 在开炼机上加入促进剂及硫黄, 左右割胶各 3 次, 薄通 6 次, 调整辊距下片, 停放 12 h 备用。硫化条件: 170 ℃×30 min。

1.5 测试方法

胶料物理性能按照 GB/T 21527—2008《轨道交通扣件系统弹性垫板》测试。压缩永久变形按 ASTM D 395—2003《橡胶性能标准试验方法——压缩永久变形》测试, 测试条件为 100 ℃×

作者简介: 刘根海(1988—), 男, 山东临沂人, 青岛科技大学硕士研究生, 现就职于玲珑轮胎股份有限公司, 主要从事橡胶制品、轮胎等原材料加工研究。

* 通信联系人

24 h,压缩率 50%。回弹值按 ISO 4662《硫化橡胶或热塑橡胶——回弹性的测定》进行测试。压缩生热按 ASTM D 623《橡胶性能标准试验方法——压缩生热和弯曲疲劳》进行测试。动态力学性能测试采用压缩模式,条件:频率 5 Hz,形变 5%,温度范围 -80~+100℃。

2 结果与讨论

2.1 加工性能和硫化特性

炭黑 N330/N990 并用比对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 炭黑 N330/N990 并用比对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	炭黑 N330/N990 并用比				
	90/0	85/5	80/10	75/15	70/20
门尼粘度					
[ML(1+4)100℃]	94.8	94.0	90.5	86.5	80.1
$M_L/(dN\cdot m)$	4.64	4.49	4.59	3.99	3.53
$M_H/(dN\cdot m)$	35.77	35.36	32.93	32.16	31.42
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	31.13	30.87	28.34	28.17	27.89
t_{90}/min	8.42	10.56	10.65	11.15	11.65

由表 1 可以看出,随着炭黑 N990 用量增大,混炼胶的门尼粘度明显降低。这是由于炭黑 N990 的粒径大,粒子表面光滑,与橡胶的相互作用弱,形成的结合胶少。另外,炭黑 N990 聚集体多以单颗粒子形态存在(见图 1),没有炭黑 N330 中由于粒子聚集而产生的链枝状结构,结构度低,混炼胶中形成的包容胶量小,因此混炼胶的门尼粘度低,加工性能得到改善。

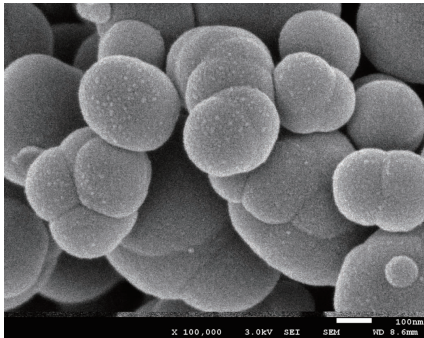


图 1 炭黑 N990 的扫描电镜照片(放大 3 000 倍)

由表 1 还可以看出,随着炭黑 N990 用量的增加,最小转矩、最大转矩及转矩差均呈现降低的趋势,而正硫化时间延长。由于炭黑 N330 的粒

径小、结构度高、比表面积大,与橡胶的相互作用远强于炭黑 N990,因此随着 N330/N990 并用比降低,硫化转矩下降。由于炭黑 N990 用量的增大,混炼胶中的结合胶和包容胶减少,自由橡胶的含量增加,因此硫化时间延长。

2.2 物理性能

硫化胶物理性能随炭黑 N330/N990 并用比的变化如表 2 所示。

表 2 硫化胶物理性能随炭黑 N330/N990 并用比的变化

项 目	炭黑 N330/N990 并用比				
	90/0	85/5	80/10	75/15	70/20
邵尔 A 型硬度/度	70.4	69.9	69.9	67.2	65.1
200%定伸应力/MPa	10.0	10.0	8.8	7.9	7.8
拉伸强度/MPa	20.6	20.3	17.8	17.1	15.3
拉断伸长率/%	334	339	358	366	380
回弹值/%	43.0	43.6	45.4	46.0	49.2
压缩永久变形/%	39	34	32	31	27
压缩疲劳温升/℃	29.2	27.8	27.1	26.1	23.1
100℃×3 d 老化后					
拉伸强度/MPa	20.2	19.5	17.4	17.5	14.3
拉断伸长率/%	279	286	303	311	345

由表 2 可以看出,当炭黑 N990 用量超过 10 份后,硬度开始较明显地降低;随着炭黑 N990 相对含量的增加,拉伸强度及 200%定伸应力均呈现明显降低的趋势,100℃下老化 3 d 后拉伸强度的保持率均在 90%以上,而拉断伸长率老化前后均增大。

试样拉断断面的扫描电镜照片如图 2 所示。

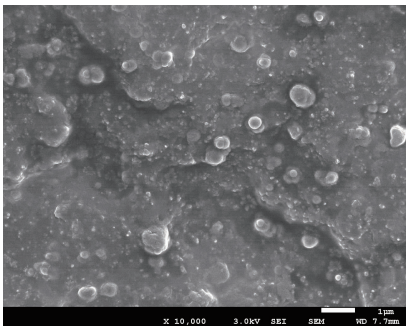


图 2 试样拉断断面的扫描电镜照片(放大 3 000 倍)

由图 2 可以看出,在拉伸断裂面处,炭黑 N990 粒子整个从断裂面凸显出来,而没有像炭黑 N330 一样仍包埋在橡胶基体中,这说明高分子链容易从炭黑 N990 表面滑脱,因此随炭黑 N990 用量增加,拉伸强度及 200%定伸应力降低,而拉断伸长率升高。

从表 2 还可以看出, 炭黑 N990 用量增大能明显改善硫化胶的回弹性及压缩永久变形性能, 使回弹值增大、压缩永久变形降低。由于炭黑 N990 与橡胶之间的结合作用弱于炭黑 N330, 随着炭黑 N990 相对含量增加, 分子链运动受炭黑的限制作用降低, 分子链易改变构象而储存能量, 导致回弹性提高。高速铁路用轨枕垫要求变形后能瞬间恢复, 炭黑 N990 的使用能提高轨枕垫的变形恢复能力。

表 2 数据表明, 随着炭黑 N990 用量增大, 压缩疲劳温升逐渐降低。试样在压缩过程中温度升高主要是由分子链与填料之间的相互摩擦所致, 填料与橡胶间相互作用越强, 两者发生滑移时摩擦作用越强, 因此生热就越高。由图 2 可知, 炭黑 N990 与橡胶间的相互作用弱, 分子链与之发生滑移时摩擦作用小, 因此生热低。高速铁路轨枕垫使用过程中的高频率压缩导致轨枕垫温度升高, 促进其热氧老化, 寿命降低, 加入炭黑 N990 能降低压缩温升, 提高轨枕垫的使用寿命。

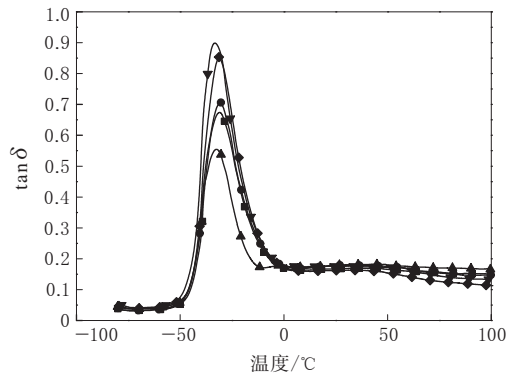
2.3 减震性能

高速铁路轨枕垫不仅需要具有良好的弹性, 还必须起到一定的减震作用。炭黑 N330/N990 并用比对胶料减震性能的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 加入 15 份炭黑 N990 后, 损耗因子($\tan\delta$)峰值由 0.556 升高到 0.900, $\tan\delta$ 大于 0.5 的阻尼温域由原来的 $-36\sim-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拓宽到 $-40\sim-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而常温区的阻尼变化不大。

3 结论

通过研究炭黑 N330/N990 并用比对 EPDM



炭黑 N330/N990 并用比: ▲—90/0; ■—85/5;
●—80/10; ▼—75/15; ◀—70/20。

图 3 炭黑 N330/N990 并用比对胶料减震性能的影响

高速铁路轨枕垫胶料性能的影响, 得到如下结论: 炭黑 N990 相对含量高能赋予胶料低的门尼粘度, 容易加工; 炭黑 N990 相对含量增加能改善硫化胶的回弹性, 提高压缩形变快速恢复能力, 但物理性能有所降低; 明显提高轨枕垫的耐疲劳性能, 延长使用寿命; 拓宽低温条件下轨枕垫的阻尼温域, 改善阻尼性能。

参考文献:

- [1] 周伊云, 王名东, 姬锦雯, 等. 热裂解炭黑 N990 在轮胎中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(7): 399-404.
- [2] 姜明新, 李月华. 炭黑 N990 的特性研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(5): 280-283.
- [3] 赵季勇. ZD-I 型轿车减振器橡胶支架的研制[J]. 橡胶工业, 2004, 51(3): 168-169.
- [4] 王洪吉, 刘传成. 中粒子热裂法炭黑的试验与应用[J]. 橡胶工业, 1988, 45(6): 353-355.
- [5] GB/T 21527—2008. 轨道交通扣件系统弹性垫板[S].

收稿日期: 2015-04-01

Influence of Carbon Black N330/N990 Blend Ratio on Properties of EPDM Compound for High Speed Railway Pad

LIU Gen-hai¹, CHEN Min-jie², ZHAO Fei¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. LANXESS High Property Rubber Research Center Qingdao, Qingdao 266042, China)

Abstract: The influence of carbon black N330/N990 blending ratio on the properties of EPDM compound for high speed railway pad was studied. The results showed that, when 20phr of N330 in the original formulation was replaced by an equal weight of N990, the Mooney viscosity of the compound

decreased by 15 units and the temperature rise in the compression fatigue test was lowered by 6 °C. With increasing the addition level of N990, the resilience and fatigue resistance of the vulcanizates were improved, and the compression set decreased.

Key words: pyrolysis carbon black; EPDM; dynamic fatigue property; processing property; resilience

百年梦想 百年创业——中国橡胶工业百年 纪念大会在广州隆重举行

中图分类号:TQ33 文献标志码:D

2015年9月17—18日,中国化工学会橡胶专业委员会联合华南理工大学、北京化工大学、青岛科技大学、广东省化工学会橡胶专业委员会主办的“百年梦想 百年创业——中国橡胶工业百年”纪念大会在广州华南理工大学隆重举行。十届全国人大常委会副委员长、原化学工业部部长顾秀莲,原化学工业部副部长李士忠,原化学工业部副部长、中国石油与化学工业联合会原会长李勇武,中国工程院院士曹湘洪、周福林、瞿金平,原化学工业部橡胶司副司长于清溪、鞠洪振等多位领导和专家出席纪念大会,行业内的专家、学者以及工程技术人员和企业管理者共500余人参加了会议。

大会伊始,播放了中国橡胶工业百年纪录片。该片回顾了中国橡胶工业的百年发展史,展现了现代橡胶工业风采,无论是旧中国的风雨飘摇、艰难创业,还是新中国百废俱兴、科技进步和高速发展,均体现了中国橡胶工业人百折不挠、艰苦奋斗、团结协作、勇往直前的精神。

纪念大会由中国化工学会橡胶专业委员会主任委员、北京橡胶工业研究设计院常务副院长马良清主持。

回首百年历史,顾秀莲副委员长表示,中国的橡胶工业经过了几代人的努力,目前切切实实地拥有了大国的地位。今后要更加重视和加强科技投入、人才培养,用开拓的精神、科技的创新,变“中国制造”为“中国智造”,打造橡胶工业强国。

原化学工业部副部长李士忠表示,在过去的几十年中,中国橡胶工业的发展历经坎坷,现在的橡胶制品已经渗透到工业、农业、交通运输、国防

军工、航天航空航海、医疗卫生等各个领域,数以万计的橡胶制品在国计民生中正在发挥着不可替代的作用,对此他备感欣慰。

原化学工业部副部长、中国石油和化学工业联合会三届理事会会长李勇武表示,作为石油和化学工业的重要支柱,百年间,橡胶工业从几乎空白发展到主要产品产量均居世界前列,书写了一部百年创新史;已经百岁的中国橡胶工业,并不是步履蹒跚的老者,而是正在迎难而上的青年!完全有理由相信,在建党一百年的时候,中国一定会进入世界橡胶工业强国行列。

中国橡胶工业发展的见证者、原化学工业部橡胶司副司长于清溪表示,走过百年的中国橡胶工业,铸就了“艰苦创业、奋发图强,坚忍不拔、越挫越勇,拼搏进取、追求创新,不畏艰险、勇往直前,注重合作、大力协同”五种精神。在这五种精神的引领下,今后5~10年橡胶工业将向着建设橡胶工业强国的梦想不断前行。

面对新常态和新挑战,中国的橡胶工业企业通过这次百年纪念活动,应重新审视自身的发展思路,通过理论创新和工业化实践,借助“一带一路”等国家战略带来的历史机遇,使中国的产品质量上乘、环保,重视品牌效应,提高国际竞争力,从价值链的中低端走向中高端,这既是老一辈化工人提出的殷切希望,也是双钱股份、风神轮胎、山东玲珑等企业表达出的奋斗决心。

纪念活动上,隆重表彰了迎接中国橡胶工业百年中青年优秀科技工作者及中国化工学会橡胶专业委员会终身委员,颁发了荣誉证书和奖牌。

纪念活动后,同时举行了“第十届中国橡胶基础研究研讨会”和“中国橡胶百年——广州论坛”。

(本刊编辑部 冯涛 田军涛)