

环氧化天然橡胶对白炭黑/天然橡胶硫化胶物理性能和减震性能的影响

汪月琼¹, 钟杰平², 罗勇悦¹, 王凤祥¹, 彭 政^{1*}, 曾宪海³

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001; 2. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088; 3. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 儋州 571737)

摘要:研究不同环氧化度环氧化天然橡胶(ENR)对白炭黑/天然橡胶(NR)硫化胶物理性能、减震性能及压缩疲劳生热性能的影响。结果表明:ENR 可以提高白炭黑/NR 硫化胶的物理性能和实用温度范围内的阻尼性能,降低硫化胶的压缩疲劳生热,其中环氧化度为 40% 的 ENR 效果最优。

关键词:环氧化天然橡胶;白炭黑;天然橡胶;减震性能

中图分类号:TQ332.1+2;TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0522-05

振动和噪声已成为各个领域重视的问题,因为消除振动源的振动是不可能的,必须采取其他方法,在实际生活中最有效的方法是使用减震制品,尤其是橡胶减震制品^[1]。近年来,随着地震的多发,橡胶减震应用于建筑物越来越受关注,日本早在 1982 年已经采用橡胶制品做建筑物的隔离元件^[2]。

常用于减震材料的橡胶主要有普通橡胶、耐油橡胶、耐天候橡胶、高阻尼橡胶和耐热橡胶等。普通橡胶中主要有天然橡胶(NR)、丁苯橡胶和顺丁橡胶,其中因 NR 具有弹性和耐疲劳性好、生热低、蠕变小并与金属件粘合性好等优点被广泛用于减震领域,但 NR 损耗因子较小,在常温下阻尼性能较差,因此改善 NR 性能,使其更好应用于减震领域成为研究热点。

影响橡胶材料减震性能的因素主要有分子结构、硫化、填料和共混^[3]。田敏等^[4]采用蛭石粉改性 NR 提高复合材料的减震性能并对减震参数进行了理论分析。赵艳芳等^[5-6]研究了不同炭黑及

不同炭黑并用对硫化胶减震性能的影响,发现粒径较大炭黑填充硫化胶的损耗因子较大。上述研究表明填料对橡胶阻尼性能的影响效果局限性较大,不能大幅提高 NR 的阻尼性能,而通过改变分子结构对橡胶的阻尼性能有着本质的影响。常用的分子结构拓展阻尼温度范围的方法主要有两种^[7]:一种是共混、共聚、互穿网络等;另一种是制备一种具有多分子链运动单元的聚合物。

环氧化天然橡胶(ENR)由 NR 环氧化化学改性得到^[8],它既具有环氧化基团的极性,又具有 NR 的结构特点,因此具有易与 NR 并用的优势^[9]。本工作研究不同环氧化度 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶物理性能和减震性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 RSS3[#],泰国产品;ENR-10,ENR-20,ENR-40 和 ENR-50,中国热带农业科学院农产品加工研究所产品;白炭黑,牌号 HL150,吉林双吉化工新材料有限公司产品。

1.2 试验配方

ENR/NR 100,白炭黑 20,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 DM 0.5。其中未添加 ENR 的白炭黑/NR 胶料记为 1[#] 配方;ENR/NR 并用比为 20/80 时,其中

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(512107);中国热带农业科学院橡胶研究所基本科研业务费资助项目(1630022012007)

作者简介:汪月琼(1986—),女,河南许昌人,中国热带农业科学院农产品加工研究所助理研究员,硕士,主要从事天然橡胶的加工与改性研究工作。

* 通信联系人

ENR 为 ENR-10, ENR-20, ENR-40 和 ENR-50 分别记为 2[#], 3[#], 4[#] 和 5[#] 配方。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机, 广东湛江机械厂产品; MDR2000 型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 电热平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; Instron 3365 型电子万能材料试验机, 英国英斯特朗公司产品; 242C 型动态热力学分析仪, 德国耐驰公司产品; GABOMETER 400 型压缩疲劳生热试验机, 德国 Gabo 公司产品; S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

胶料按照 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》在开炼机上进行混炼, 将 NR 与不同环氧化 ENR 混合过辊数次后先加入氧化锌和硬脂酸, 然后加入白炭黑混炼, 最后加入促进剂和硫黄, 混匀下片停放 12 h。胶片按照 ISO 6502:1999 在 150 ℃ 的无转子硫化仪上测试正硫化时间 (t_{90}), 然后在电热平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 ℃ × t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

拉伸性能采用电子万能材料试验机按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.5.2 动态力学性能

动态力学性能采用动态力学分析仪进行测试。试验条件为: 温度范围 -120 ~ +100 ℃, 升温速率 5 ℃ · min⁻¹, 频率 10 Hz。阻尼性能使用 origin Pro7.5 软件对损耗因子 (tanδ) 在 -30 ~ +60 ℃ 温域进行积分对比。

1.5.3 压缩疲劳生热

压缩疲劳生热采用压缩疲劳生热试验机进行测试, 试验条件为: 预热时间 30 min, 试验时间 25 min, 预应力 1 MPa, 模腔温度 30 ℃, 冲程 4.45 mm, 压缩频率 50 Hz。

1.5.4 SEM 分析

硫化胶用液氮淬断, 取断面制样, 采用 SEM 扫描断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

减震材料不但需要材料具有优异的阻尼效果, 还要具有较好的综合物理性能。表 1 所示为不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶物理性能的影响。

表 1 不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
100%定伸应力/MPa	0.82	0.82	0.87	0.99	1.01
300%定伸应力/MPa	1.82	2.02	2.15	2.86	2.76
500%定伸应力/MPa	4.56	5.15	5.30	7.30	7.06
拉伸强度/MPa	18.74	19.45	19.73	21.10	22.73
拉断伸长率/%	779	781	808	759	783

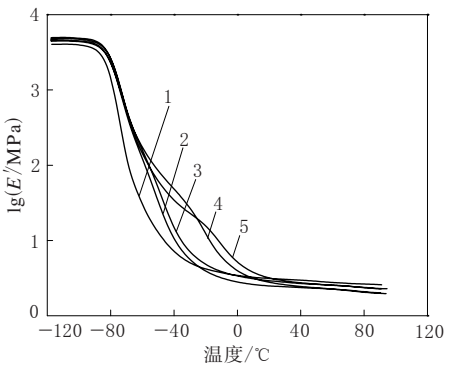
从表 1 可以看出: 与白炭黑/NR 硫化胶相比, 不同环氧化 ENR 的加入提高了硫化胶的定伸应力和拉伸强度; 随着 ENR 环氧度的增大, 硫化胶的 100%定伸应力和拉伸强度增大, 300%和 500%定伸应力先增大后减小; 当添加 ENR-40 时, 硫化胶的综合物理性能较好。ENR 的加入提高了白炭黑/NR 硫化胶的综合物理性能, 为硫化胶在减震方面的应用打下了基础。

2.2 阻尼性能

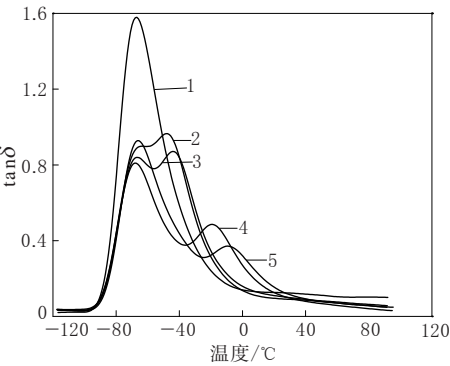
橡胶制品的减震原理主要是利用橡胶的高粘性通过阻尼吸收振动能量, 将吸收的能量部分转变为热能散逸, 起到减小或降低振幅的作用^[10], 因此研究橡胶的动态阻尼性能至关重要。不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶动态力学性能的影响如图 1 所示, 其阻尼参数如表 2 所示。

从图 1(a)可以看出, 与白炭黑/NR 硫化胶相比, ENR/白炭黑/NR 硫化胶在玻璃化转变区的储能模量 (E') 增大, 当温度接近室温时, ENR/白炭黑/NR 硫化胶的 E' 反而减小。

tanδ 是评价材料减震性能的重要参数, tanδ 值较大的温度范围越接近工作温度, 越适合作为减震材料应用。从图 1(b) 和表 2 可以看出, ENR 的加入使硫化胶在一定温度范围内的 tanδ 大于白炭黑/NR 硫化胶, 并且随着 ENR 环氧度的增大, 该温度范围由 -50.3 ~ -1.3 ℃ 移动到 -25.4 ~ +26.6 ℃, 这使白炭黑/NR 硫化胶



(a)lgE'-温度曲线



(b)tanδ-温度曲线

配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#]。

图 1 不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶 动态力学性能的影响

表 2 不同环氧化 ENR 的白炭黑/NR 硫化胶的阻尼参数

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
玻璃化温度/℃					
第一个峰	-67.0	-63.5	-66.5	-67.6	-65.9
第二个峰	—	-47.8	-43.8	-19.1	-9.2
损耗峰面积 ¹⁾	13.4	13.6	15.0	19.0	18.5
温度范围 ²⁾ /℃	—	-50.3~	-48.1~	-31.0~	-25.4~
		-1.3	+6.9	+20.0	+26.6

注:1)为 tanδ-温度曲线中-30~+60℃温域的积分面积;
2)ENR/白炭黑/NR 硫化胶 tanδ 值大于白炭黑/NR 硫化胶的温度范围。

有较大 tanδ 值的温度范围更接近工作温度范围,增强了阻尼效果,大大提高了硫化胶在工作温度范围内的减震性能。

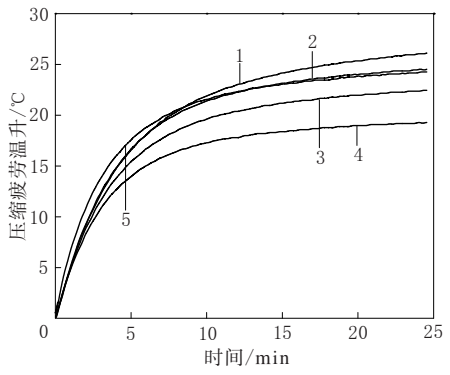
减震材料要求具有高 tanδ,理想的阻尼材料要求材料在整个工作温度范围内都有较大的内耗,也就是要求材料在工作温度范围内 tanδ-温度曲线变化平缓,与温度坐标之间的包围面积尽量

大。从表 2 还可以看出,在工作温度范围-30~+60℃内,ENR 的加入提高了白炭黑/NR 硫化胶的积分面积,并且随着加入 ENR 环氧度的升高,峰面积先增大后减小,加入 ENR-40 时达到最大,比白炭黑/NR 硫化胶提高了 42.6%,而加入 ENR-50 的白炭黑/NR 硫化胶比 ENR-40 稍有降低。

综上所述,ENR 的加入使白炭黑/NR 硫化胶在工作温度区域的阻尼性能提高,可以克服硫化胶常温下阻尼性能低的劣势,并且随着 ENR 环氧度的增大,白炭黑/NR 硫化胶高阻尼区域向高温区域移动,能够有效调节硫化胶的阻尼性能的工作温度区域。

2.3 压缩疲劳生热性能

压缩疲劳生热是指硫化胶在负载、高频的状态下的温升情况。不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶压缩疲劳生热性能的影响如图 2 所示。



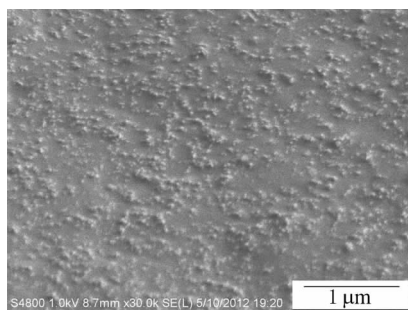
注同图 1。

图 2 不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶 压缩疲劳生热性能的影响

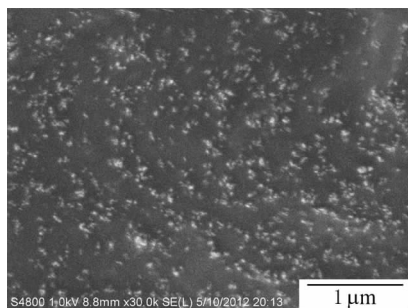
从图 2 可以看出:随着压缩时间的延长,白炭黑/NR 硫化胶的生热迅速增大,当压缩时间到达 15 min 后慢慢趋于平缓;白炭黑/NR 硫化胶的最高温升为 27.3℃,ENR 的加入降低了白炭黑/NR 硫化胶的最高温升,并且随着 ENR 环氧度的增大,最高温升先降低后升高,当使用 ENR-40 时,最高温升降到最低 20.4℃,添加 ENR-50 后温升比 ENR-40 又有所增大。

2.4 微观结构

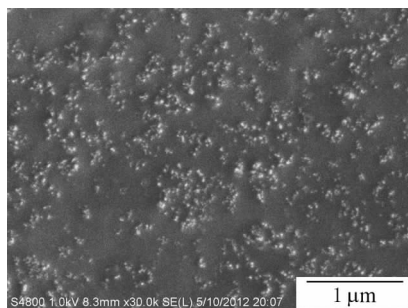
图 3 为不同环氧化 ENR 对白炭黑/NR 硫化胶表现形貌的影响。



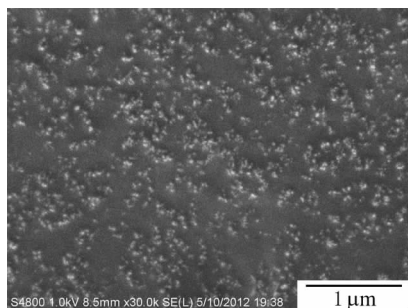
(a)1# 配方



(b)2# 配方



(c)3# 配方



(d)5# 配方

放大3万倍。

图3 不同环氧化度ENR对白炭黑/NR硫化胶表观形貌的影响

从图3(a)可以看出,白炭黑/NR硫化胶中白炭黑粒子分散较均匀,但是有较多凸起的团聚粒子。从图3(b)可以看出,添加ENR-10的白炭黑/NR硫化胶中白炭黑粒子在NR基体中分

散较1#配方试样有所改善,但仍有部分团聚粒子。

从图3(c)和(d)可以看出,白炭黑粒子在基体中分散粒子较小,但是分散的均匀度下降,这是由于ENR环氧化度增大,与NR基体相容性减弱,白炭黑较倾向于分散在极性ENR中所致。

3 结论

(1)与白炭黑/NR硫化胶相比,ENR/白炭黑/NR硫化胶的定伸应力和拉伸强度增大;随着ENR环氧化度的增大,硫化胶的100%定伸应力和拉伸强度增大,300%和500%定伸应力先增大后减小;当添加ENR-40时,硫化胶的综合物理性能较好。

(2)ENR的加入使白炭黑/NR硫化胶在工作温度区域的阻尼性能提高,随着ENR环氧化度的增大,白炭黑/NR硫化胶高阻尼区域向高温区域移动。

(3)ENR的加入降低了白炭黑/NR硫化胶的最高温升,随着ENR环氧化度的增大,最高温升先降低后升高,当使用ENR-40时,最高温升降到最低20.4℃。

参考文献:

- [1] 梁威,杨青芳,薛丹,等. 减震用橡胶材料及其应用[J]. 合成橡胶工业, 2006,29(4): 313-316.
- [2] 刘世平. 建筑减震橡胶发展动向[J]. 世界橡胶工业, 2008,35(9):51-53.
- [3] 王韵然,王进,刘莉,等. 橡胶减震材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2011,58(3):186-191.
- [4] 田敏,李洪潮,张颖新,等. 蛭石粉体的减震功能及理化性能[J]. 非金属矿, 2009,32(4):46-50.
- [5] 赵艳芳,廖双泉,李普旺,等. 炭黑品种对NR/ENR共混物减震材料的影响[J]. 热带作物学报, 2008,29(3):265-269.
- [6] 赵艳芳,杨春亮,廖双泉,等. 炭黑并用对NR/ENR共混胶力学性能和减震性能的影响[J]. 弹性体, 2008,18(3):1-4.
- [7] 王松,刘庆生,王益庆,等. 原位硫黄改性橡胶技术制备宽温域阻尼聚合物梯度材料[J]. 橡胶工业, 2011,58(12):729-733.
- [8] Burfield D R, Lim K, Law K S. Epoxidation of Natural Rubber Latices; Methods of Preparation and Properties of Modified Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(5):1661-1673.
- [9] 何灿忠,彭政,钟杰平,等. 环氧化天然橡胶的研究进展[J].

高分子通报,2011(2):85-94.

能的研究[J].合成材料老化与应用,2004,33(2):10-14.

[10] 杨纯儿,罗远芳,贾德民,等.高性能减震橡胶耐热氧老化性

收稿日期:2014-03-25

Effect of ENR on Physical and Damping Properties of Silica/NR Vulcanizate

WANG Yue-qiong¹, ZHONG Jie-ping², LUO Yong-yue¹, WANG Feng-xiang¹, PENG Zheng¹, ZENG Xian-hai³

(1. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China;

2. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 3. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences Rubber Research Institute, Danzhou 571737, China)

Abstract: The effect of ENR with different epoxidization degrees on the physical property, damping property and compression fatigue properties of silica/NR vulcanizates was investigated. The results showed that, ENR could improve the physical property and damping property in application temperature range, and decrease the compression fatigue temperature rise of silica/NR vulcanizates. It was found that when the epoxidization degree of ENR was 40%, the effect was the best.

Key words: ENR; silica; NR; damping property

软控股份“橡胶轮胎智能分拣、调度与仓储物流集成系统”项目达到国际先进水平

中图分类号:F27;TQ330.4 文献标志码:D

2014年6月7日,中国石油和化学工业联合会在山东青岛主持召开了由软控股份有限公司自主研发的“橡胶轮胎智能分拣、调度与仓储物流集成系统”科技成果鉴定会,鉴定委员会认为该成果总体技术达到了国际同类先进水平。

鉴定委员会由北京橡胶工业研究设计院、中国橡胶工业协会、机械科学研究总院及橡胶轮胎企业等单位的专家和学者组成。与会专家听取了软控股份有限公司的汇报,实地考察了项目应用现场,审查了相关鉴定资料,经质询、答疑和认真讨论,认为该项目首次实现了橡胶轮胎智能分拣、调度与仓储物流系统集成,在管理信息系统、轮胎自动识别分拣与码垛、无动力自动发货系统、巷道式模块化设计、轮胎输送关键路径算法设计等方面具有创新性,同时具有广阔的市场前景和显著的社会与经济效益。

该项目已获得2项软件著作权、5项实用新型专利,并申请了4项发明专利。实际运行效果显示,该系统极大地提高了轮胎企业自动化程度及仓储管理水平。

(软控股份有限公司 李令新)

国产乙丙橡胶添新牌号

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2014年7月7日,从中国石油吉林石化公司(简称吉林石化)研究院传出消息,经过科技人员6个月的潜心攻关,J-5105新牌号乙丙橡胶(EPR)中试开发成功,已生产出200 kg产品。经测试,该产品各项指标达到预期,物性数据达到国外高档EPR产品水平,标志着这一国内首创EPR新产品产业化迈出实质性一步。

吉林石化作为国内唯一的EPR生产企业,始终将引进技术的消化吸收和新产品的开发作为主攻方向。吉林省化工、汽车产业联盟的成立以及吉林石化研究院200 t·a⁻¹ EPR中试基地的技术支撑,更是极大地推进了这一进程。

据介绍,该新产品主要应用于高档汽车的海绵条、内饰条等领域。EPR J-5105新牌号产品附加值高、经济效益显著,攻关工作一直受到高度重视,并被列为中试重点攻关项目。

该产品物性测试结果表明,与国外同类产品相比,在同等条件下,EPR中试装置生产出的J-5105产品具有良好的加工性能,且包辊性能更优,J-5105的物理性能与国外产品4703高度接近,完全可以替代国外同类产品。

(摘自《中国化工报》,2014-07-10)