

低动静刚度比风电支撑产品的研制

刘 权, 谭莲影

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:从胶料配方及硫化工艺设计两方面进行低动静刚度比风电支撑产品的研制。经试验得到优化胶料配方如下:天然橡胶 100, 炭黑N330 30, 炭黑N774 32, 偶联剂KH550 1, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 防老剂4010NA 1.5, 加工助剂SC-657 2, 促进剂 2.1, 硫黄 2.3; 优化硫化工艺参数如下: 温度 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$, 压力 $(20 \pm 1) \text{ MPa}$, 时间 20 min。制备出的风电支撑产品满足技术要求并具有低动静刚度比。

关键词:风电支撑; 动静刚度比; 损耗因子; 胶料配方; 硫化工艺

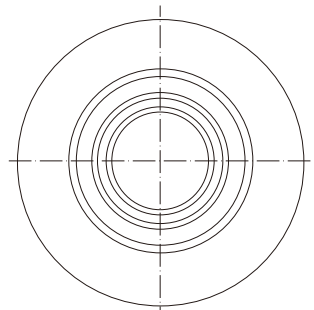
中图分类号: TQ336.4⁺1/2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)-0000-05

风电支撑主要应用于风电发动机的支撑传动系统, 主要作用为支撑发电机, 使发电机与主机架柔性连接在一起, 可减弱由发电机向主机架传递的高频振动。因此, 风电支撑要求具有良好的弹性、较低的蠕变性能和良好的耐疲劳性能。由于安装部位的要求, 风电支撑提出了苛刻的低动静刚度比要求。

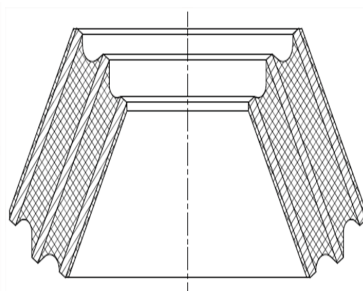
在所要求频率下, 橡胶减震制品的动态弹簧常数(K_d)和静态弹簧常数(K_j)的比值称为动静刚度比。为了制备低动静刚度比的橡胶制品, 常用的方法是改进产品结构、优化胶料配方和硫化工艺。实际生产中, 在产品结构确定以后, 通常通过调整胶料配方和硫化工艺参数来实现其低动静刚度比。从调整胶料配方角度来看, 主要是降低硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)。

本工作研究补强体系和硫化剂等配方因素对风电支撑天然橡胶(NR)硫化胶 $\tan\delta$ 的影响, 并根据研究结果确定用于生产风电支撑的低 $\tan\delta$ 胶料配方。在此基础上, 探讨了硫化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, 制备出满足技术要求的低动静刚度比风电支撑产品(产品结构如图1所示), 完成产品的开发应用。

作者简介:刘权(1988—), 男, 湖南岳阳人, 株洲时代新材料科技股份有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶配方设计及工艺管理工作。



(a) 俯视图



(b) 侧视图

图1 风电支撑产品效果图

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#]烟胶片, 泰国泰华橡胶树胶有限公司产品; 炭黑N330和N774, 中橡集团炭黑工业研究设计院产品; 偶联剂KH550, 南京曙光化工公司产品。

1.2 主要设备和仪器

无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; 数显硬度测试仪, 德国BAREISS公司

产品;微机控制电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;热空气老化箱,上海实验仪器厂有限公司产品;冲击回弹试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;微机控制万能试验机,北京佛力系统公司产品;3000N型疲劳试验机,长春机械科学研究院有限公司产品;核磁交联密度测试仪,英国RTM公司产品;动态热机械性能分析仪(DMA),德国GABO公司产品;压缩生热仪,北京友深电子仪器有限公司产品。

1.3 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方 份

组 分	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
炭黑N330	50	20	20	20	20
炭黑N774	0	44	41	0	0
白炭黑	0	0	0	36	36
偶联剂KH550	0	0	1	0	1.6
偶联剂Si69	0	0	0	1.6	0

注:配方其余组分及用量为NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,防老剂4010NA 1.5,硫黄 1.8,促进剂CZ 1.2,促进剂DM 0.4。

1.4 性能测试

胶料性能测试:硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试;拉伸强度按照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》测试;压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》测试;弹性按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测试;热氧老化性能按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试;粘合强度按照GB/T 7760—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶与硬质板材 粘合强度的测定》测试; $\tan\delta$ 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》测试,测试频率为10 Hz,温度为60℃,应变为2.5%;压缩生热按照GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶 在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验(恒应变型)》测试,冲程为5.71 mm,压力为5 MPa,预热温度为55℃,频率为30 Hz,测试时间为25 min。

产品性能测试按照企业标准进行。

1.5 混炼及硫化工艺

胶料混炼采用两段混炼工艺,生胶门尼粘度[ML(1+4) 100℃]控制为40~60,具体混炼工艺如下:一段混炼,NR捏炼(1 min)→防老剂及活性剂(1 min)→补强剂(3 min)→排胶;二段混炼,一段混炼胶(1 min)→硫黄及促进剂(2 min)→排胶。

采用双腔模进行硫化,硫化温度:上平板 165℃,下平板 165℃,正常硫化时模腔内温度(150±2)℃(该产品尺寸较大,不适用高温硫化);硫化压力 变量;硫化时间 变量。

2 结果与讨论

2.1 胶料配方设计

2.1.1 补强体系

炭黑的加入使胶料的 $\tan\delta$ 增大,同时使胶料的生热增大,阻尼性提高。随着炭黑用量的增大,炭黑聚集体相互作用增强并形成填料网络,从而引起聚集体的大量分裂和再形成,导致较高的滞后性^[1]。白炭黑与炭黑的作用机理不同,由于偶联剂的架桥作用,白炭黑与橡胶大分子链之间形成较为稳定的化学交联键,在受到往复应力作用时,交联网络较为稳定,因此具有较低的滞后性。

补强体系对胶料性能的影响见表2。

表2 补强体系对胶料性能的影响

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
门尼粘度	57.3	53.2	50.2	63.1	88.7
[ML(1+4) 100℃]					
硫化仪数据(150℃)					
t_{s2}/min	3.27	3.84	2.97	4.73	1.29
t_{90}/min	6.23	6.74	4.27	8.72	3.12
邵尔A型硬度/度	65	66	66	65	67
200%定伸应力/MPa	14.3	12.4	15.1	15.8	11.4
拉伸强度/MPa	27.8	22.3	23.7	26.8	18.6
拉断伸长率/%	527	536	448	491	274
回弹值/%	62	69	74	60	54
压缩永久变形/%	24	20	14	19	30
炭黑分散度	7	8	9	6	4

从表2可以得出以下结论。

(1)在硬度相同的情况下,采用炭黑N774替代部分炭黑N330,炭黑分散性有所改善,有效提高了胶料的弹性,同时降低压缩永久变形。主要原因是随着炭黑比表面积的减小,结合胶减少,炭黑网

络结构化效应降低,从而降低填料网络对橡胶交联网络的束缚,提高橡胶的恢复能力;另一方面,胶料体现出的整体交联密度包括稳定的橡胶分子链交联网络及不稳定的炭黑填料网络,在受到一定外力的持续作用下,不稳定的炭黑网络被破坏,因此填料网络化效应较弱的炭黑N774/N330填充体系压缩永久变形降低。与配方1胶料相比,配方2胶料门尼粘度有所减小,焦烧时间和正硫化时间延长。

(2) 对比配方3和2胶料可以看出,加入适量的偶联剂KH550,胶料的物理性能有所改善,同时提高了炭黑在橡胶中的分散性。这种现象的出现主要是来自于填料网络及交联网络的贡献。一方面,偶联剂KH550的加入能显著提高炭黑分散性,降低填料网络结构化效应,从而降低填料网络对橡胶交联网络的束缚,提高橡胶的恢复能力;另一方面,偶联剂KH550的加入使得炭黑发生偶联反应,提高了胶料的交联密度,减小了分子链滑移而造成的不可逆形变。因为偶联剂KH550的高反应活性及类似炭黑分散剂的作用,配方3胶料焦烧时间和正硫化时间有所缩短,门尼粘度有所降低。

(3) 对比配方4、5及1胶料可以看出,等量偶联剂KH550及Si69在白炭黑体系中影响效果并不相同。与炭黑体系(配方1)相比,白炭黑/偶联剂Si69复合体系门尼粘度较高,焦烧时间有所延长,填料分散性降低,胶料物理性能略有下降;白炭黑/偶联剂KH550复合体系门尼粘度急剧升高,焦烧时间大幅缩短,填料分散性降低明显,各项物理性能显著降低。分析原因认为,白炭黑表面含有大量的羟基,经过热处理后,偶联剂Si69分子两端的乙氧基水解,然后与白炭黑表面的羟基及炭黑表面少量的羟基反应,降低了填料与填料的相互作用,故促进了炭黑/白炭黑在橡胶中的分散;白炭黑表面极易吸附水,在高温下,偶联剂KH550一端的乙氧基水解成羟基,另一端在水的作用下迅速水解成氨基,其羟基与炭黑/白炭黑表面的羟基缩合形成化学键,而氨基与炭黑/白炭黑表面的羟基产生氢键,增加了填料的聚集程度,增强了填料网络化效应^[2]。

补强体系对胶料压缩生热和 $\tan\delta$ 的影响如图2所示。

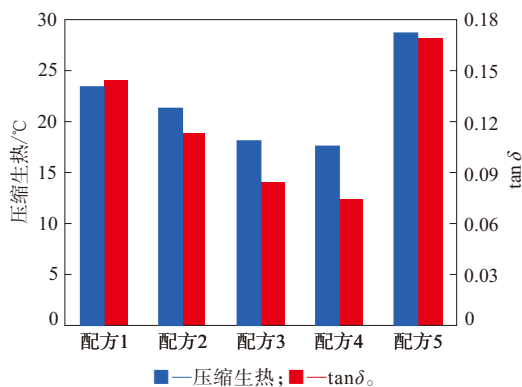


图2 补强体系对胶料压缩生热和 $\tan\delta$ 的影响

从图2可以看出:不同补强体系对压缩生热和 $\tan\delta$ 影响的趋势基本一致,因为两者均体现出胶料在受到动态应力作用下的滞后性;配方4胶料具有较低的 $\tan\delta$ 及压缩生热,主要原因有两点,一是偶联剂Si69参与了橡胶大分子链的交联反应,增大了硫化胶的交联密度;二是偶联剂Si69成为连接填料和橡胶大分子形成化学键所需的桥键,增大了填料与橡胶的相互作用,同时偶联剂Si69的存在也提高了白炭黑在橡胶中的分散性。对比配方3与5可以看出,偶联剂KH550对炭黑体系及炭黑/白炭黑体系的影响完全不同。分析原因认为,炭黑介质水含量极小,此时偶联剂KH550的反应活性较低,在极少量的游离水及高温条件下一端水解成羟基与炭黑表面极少量的羟基进行缩合,另一端氨基参与橡胶的交联反应,使得炭黑粒子均匀分布在交联网络中,一方面增大了胶料交联密度,另一方面提高了炭黑在橡胶中的分散性,从而改善胶料的动态性能;在炭黑/白炭黑体系中,由于白炭黑表面极易吸附水,偶联剂KH550在水及高温条件下迅速发生反应,形成较为复杂的炭黑/白炭黑/橡胶络合物,增大了炭黑/白炭黑填料的团聚,增强了填料网络化效应,从而降低了胶料的动态性能。

2.1.2 硫化体系

范汝良等^[3]研究发现,多硫键最多的普通硫黄硫化体系比半有效和有效硫化体系能够赋予胶料更低的 $\tan\delta$ 。硫黄用量对配方3胶料拉断伸长率和 $\tan\delta$ 的影响见图3。

从图3可以看出,随着硫黄用量的增大,胶料的交联密度增大,因此 $\tan\delta$ 减小,但胶料拉断伸长率下降,在硫黄用量达到2.3份时,胶料拉断伸长

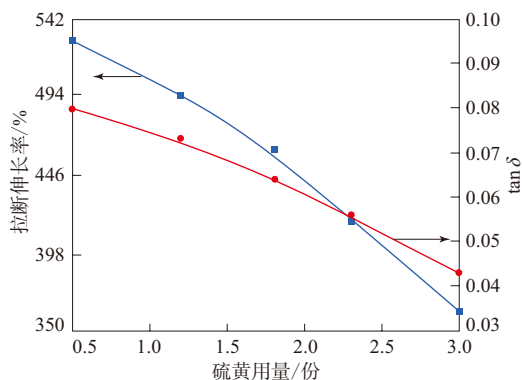


图3 硫黄用量对胶料拉伸伸长率和 $\tan\delta$ 的影响

率只有416%,因此在该配方中硫黄用量不宜超过2.3份。

2.1.3 加工助剂

加工助剂用于改善胶料的加工性能,包括改善胶料在开炼机或密炼机中的混炼、压延、挤出和成型等性能,同时改善填料的分散性并缩短混炼时间。加工助剂SC-657是一种特殊的脂肪酸锌皂类分散助剂,具有优良的综合性能。图4所示为加工助剂SC-657对配方3胶料动态性能的影响。

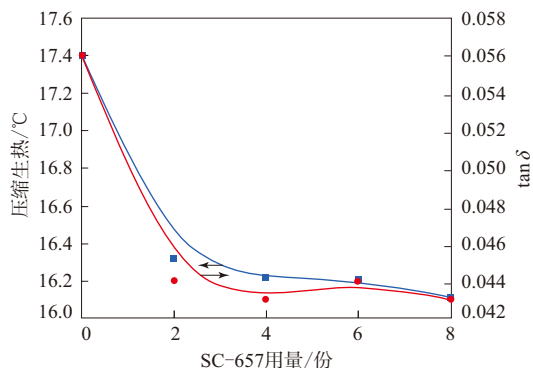


图4 加工助剂SC-657用量对胶料压缩生热和 $\tan\delta$ 的影响

从图4可以看出,随着加工助剂SC-657用量的增大,胶料压缩生热和 $\tan\delta$ 不断降低,在用量超过2份后,下降幅度减小。分析原因一方面可能与加工助剂SC-657具有一定的偶联作用有关,其加入能够使炭黑表面少量的活性基团与橡胶分子链形成柔性的交联键,但由于炭黑表面活性基团数量非常少,因此加工助剂SC-657在用量超过2份后对压缩生热及 $\tan\delta$ 的降低作用减弱;另一方面,填料的生热主要是由炭黑网络的破坏与重建所引起,加工助剂SC-657的加入能够明显提高炭黑在橡胶中的分散性,减小填料之间的团聚,因此动态性能

有所改善。

2.1.4 优化配方胶料性能

通过研究及试验后,得到优化配方如下:NR 100, 炭黑N330 30, 炭黑N774 32, 偶联剂KH550 1, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 防老剂4010NA 1.5, 加工助剂SC-657 2, 促进剂 2.1, 硫黄 2.3。优化配方胶料性能如表3所示。

表3 优化配方胶料性能

项 目	实测结果	技术指标
邵尔A型硬度/度	66	65±5
拉伸强度/MPa	24.8	≥20
拉伸伸长率/%	427	≥400
回弹值/%	70	≥60
压缩永久变形 ¹⁾ /%	13	≤15
70℃×70h热氧老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+2	≤+10
拉伸强度变化率/%	-4	≥-25
拉伸伸长率变化率/%	-8	≥-25
$\tan\delta$ ²⁾	0.046	
粘合强度(R-100)/MPa	9.5	≥4

注:1)测试条件为70℃×22h;2)条件为温度 60℃,频率 10 Hz,应变 2.5%。

从表3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,同时具有较低的 $\tan\delta$,适用于生产低动静刚度比的橡胶垫板产品。

2.2 硫化工艺

风电支撑产品设计尺寸较大,采用高温硫化时易出现留痕、缺胶等工艺问题,依据类似产品的工艺设计经验,确定产品的硫化温度为150℃。

2.2.1 硫化时间

硫化时间对胶料交联密度及产品动静刚度比的影响如图5所示,硫化压力为15 MPa。

从图5可以看出,随着硫化时间的延长,胶料的交联密度呈现先增大后减小的过程,产品动静刚度比呈现先下降后上升的过程,最佳硫化时间为20 min。研究表明,橡胶的动静刚度比随着交联密度的增大而减小^[4],显然,产品动静刚度比的变化规律与胶料的交联密度变化规律相互对应。

2.2.2 硫化压力

硫化压力对产品动静刚度比的影响如图6所示,硫化时间为20 min。

从图6可以看出,随着硫化压力的增大,产品动静刚度比减小。分析原因可能是硫化压力增大

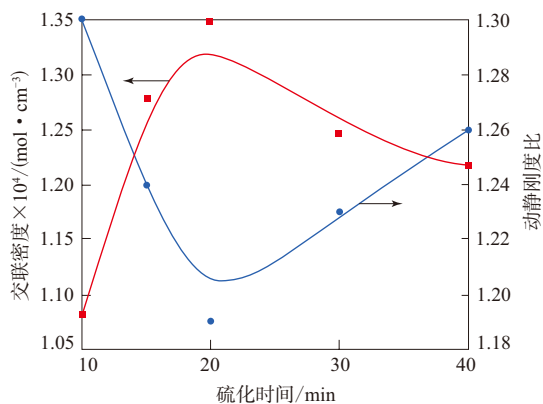


图5 硫化时间对胶料交联密度及产品动静刚度比的影响

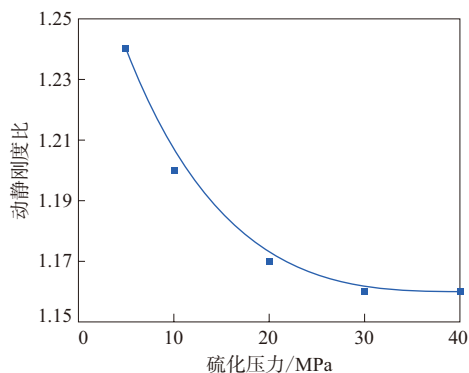


图6 硫化压力对产品动静刚度比的影响

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^[5]。但硫化压力超过20 MPa后,增大硫化压力,动静刚度比基本不变,可能的原因是硫化机台的压力传递到模腔内部,受到硫化模具结构的影响,模腔内压在达到一定压力情况下不再增加,因此产品动静刚度比基本不变。

2.2.3 产品性能

通过工艺参数调整,最终确定产品硫化温度为 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$,硫化压力为 $(20 \pm 1)\text{MPa}$,硫化时间为20 min。产品性能测试结果见表4。由表4可见,产品性能满足技术规范要求。

3 结论

(1)通过优化补强体系及硫黄用量,加入适量

表4 风电支撑产品性能

项 目	实测结果	技术指标
径向刚度/ $(\text{kN} \cdot \text{mm}^{-1})$	12.3	$12 \times (1 \pm 15\%)$
动静刚度比 ¹⁾	1.17	≤ 1.2
高低温径向刚度变化率 ²⁾ /%		
+50 $^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$	+0.84	≤ 15
-40 $^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$	+12.31	≤ 30
极限载荷状况 ³⁾	无破坏	无破坏
疲劳性能 ⁴⁾		
样品状况	无破坏	
刚度变化率/%	+1.27	≤ 10

注:1)载荷 11.25 kN,振幅 $\pm 3.3\text{ kN}$,频率 10 Hz;2)径向加载0~80 kN;3)垂直向加载0~160 kN;4)径向加载 0~40 kN,频率 2 Hz,疲劳次数 200万次。

的加工助剂SC-657,可提高炭黑的分散性,有效降低胶料的 $\tan\delta$,这是制备低动静刚度比风电支撑的关键。风电支撑胶料优化配方为:NR 100,炭黑N330 30,炭黑N774 32,偶联剂KH550 1,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,防老剂4010NA 1.5,加工助剂SC-657 2,促进剂2.1,硫黄 2.3。

(2)通过优化硫化工艺参数,有助于降低风电支撑产品的动静刚度比,优化后的硫化工艺参数为:温度 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$,压力 $(20 \pm 1)\text{MPa}$,时间 20 min。

(3)采用优化后的胶料配方及硫化工艺所生产的风电支撑产品各项性能满足技术规范要求,并具有较低的动静刚度比。

参考文献:

- [1] Woff 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.
- [2] 宋成芝,车永兴,张志广,等. 硅烷偶联剂对炭黑/白炭黑增强丁腈橡胶填料网络结构及动态性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2011,34(2):128-132.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 黄良平,王雪飞,程海涛. 低动静刚度比橡胶垫板的研制[J]. 橡胶工业,2013,60(6):296-300.

收稿日期:2017-03-27