

产品·设计

恒粘天然橡胶在橡胶轨枕垫中的应用研究

陆 铭¹,周景润²,王永伟¹,周其彬²,蔡尚脉¹,钱 江²,陈 宏¹

(1.北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143;2.上海华君橡胶科技有限公司,上海 200082)

摘要:研究国产恒粘天然橡胶(NR)在橡胶轨枕垫(简称轨枕垫)中的应用,并与进口同类产品进行对比。结果表明:国产恒粘NR和进口恒粘NR的生胶门尼粘度均符合指标要求;国产恒粘NR的基本性能均略优于进口恒粘NR;国产恒粘NR轨枕垫胶料与进口恒粘NR轨枕垫胶料的性能均达到指标要求,其中国产恒粘NR轨枕垫胶料的性能均优于进口恒粘NR轨枕垫胶料,采用国产CV-7恒粘NR的轨枕垫胶料的性能最优。

关键词:恒粘天然橡胶;橡胶轨枕垫;门尼粘度;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)03-0213-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0213



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)在长期贮存过程中会出现硬化现象,使生胶的塑性初值、相对分子质量、门尼粘度和凝胶含量等增大,塑性保持率减小。由于NR的门尼粘度不稳定,随着贮存时间的延长,会增大NR的塑炼难度及其胶料的混炼和挤出不稳定性,延长混炼时间,导致产品质量的一致性较差。在实际应用中,为了降低NR的门尼粘度,必然强化NR的塑炼,从而延长胶料的混炼时间,消耗更多的动力,导致产品质量稳定性下降,生产效率降低,生产成本增加,长期以来NR硬化被认为是影响NR加工性能的主要因素^[1-3]。

恒粘NR采用高品质NR原料生产,其门尼粘度稳定地控制在一定范围内,产品具有良好的物理性能。与通用NR相比,恒粘NR具有稳定的门尼粘度,加工性能的稳定性与一致性较好,可缩短塑炼时间,甚至完全免去塑炼工艺,直接减少加工费用,降低操作次品率,增加产量。恒粘NR在轮胎领域的应用研究较多。由于国内恒粘NR产量有限,目前其主要依赖进口,价格昂贵。恒粘NR具有损耗因子小、动态生热低、拉伸强度高、弹性优异、电

绝缘性能好、动态损失小、无毒且动静刚度较低的特点,被广泛应用于减震制品,如各种机械和仪表的减震垫、桥梁和建筑的减震支座以及其他橡胶制品中^[4-10]。

橡胶因其阻尼性、滞后性和可发生可逆大变形性,在吸收和隔离震动方面非常有效。从分子角度来看,橡胶的减震性主要源自其高弹性和粘弹性^[11-15]。由于橡胶轨枕垫(简称轨枕垫)长期暴露于大气中或置于轨枕底,不断经受机车通过时的震动和冲击,因此要求其具有良好的耐自然老化、耐热和耐寒性能以及弹性和缓冲、减震性能。恒粘NR可用于轨枕垫,其物理性能必须满足TB/T 2626—1995/XG1—2018《铁道混凝土轨枕下用橡胶垫板技术指标》要求。

本工作研究几种国产恒粘NR在轨枕垫中的应用,并与进口同类产品进行对比。

1 实验

1.1 原材料

恒粘NR, CV3—7, 上海华君橡胶科技有限公

作者简介:陆铭(1975—),女,黑龙江佳木斯人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶湿法混炼、橡胶复合材料、橡胶助剂新产品开发与应用技术研究。

E-mail:luminggrrh@126.com

引用本文:陆铭,周景润,王永伟,等.恒粘天然橡胶在橡胶轨枕垫中的应用研究[J].橡胶工业,2022,69(3):213-217.

Citation: LU Ming, ZHOU Jingrun, WANG Yongwei, et al. Study on application of constant viscosity NR in rubber sleeper pad[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 213-217.

公司产品;CV1,进口产品。其他均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

1.2.1 基本性能试验配方

恒粘NR的基本性能试验配方见表1。

恒粘NR	配方编号					
	CN-1	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
CV1	100	0	0	0	0	0
CV3	0	100	0	0	0	0
CV4	0	0	100	0	0	0
CV5	0	0	0	100	0	0
CV6	0	0	0	0	100	0
CV7	0	0	0	0	0	100

注:采用NYT 1403—2007《天然橡胶 评价方法》中的配方2,配方其余组分及用量为氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂TBBS 0.7。

1.2.2 轨枕垫胶料配方

恒粘NR的轨枕垫胶料配方见表2。

恒粘NR	配方编号			
	GZ-1	GZ-2	GZ-3	GZ-4
CV1	100	0	0	0
CV3	0	100	0	0
CV6	0	0	100	0
CV7	0	0	0	100

注:配方其余组分及用量为炭黑N660 80,炭黑N330 10,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4020 1.5,防老剂RD 1,不溶性硫黄7020 1.2,促进剂CBBS 1.5,促进剂TMTD 1,其他 15.1。

1.3 主要设备和仪器

BB2型密炼机,日本神户制钢所产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械制造集团公司产品;MV2000型门尼粘度计、100S型硫化仪和T10型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;Y-25型压缩疲劳试验机,上海非金属试验机厂产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 基本性能试验配方胶料

开炼机辊筒表面温度保持在 $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$,将辊距调为0.2 mm,在不包辊的情况下将生胶薄通2次;将辊距调至1.4 mm,使生胶包辊,生胶包辊平

滑后将辊距调至1.8 mm(持续4 min);加氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂TBBS,混炼4 min;从开炼机一端进行3次3/4割刀(持续3 min);从开炼机上取下胶料,将辊距调至0.8 mm,将打卷胶料从开炼机一端送入,过辊6次(持续2 min);将胶料压成约2.2 mm厚的胶片。

1.4.2 轨枕垫胶料

胶料采用2段混炼工艺。先将除硫黄、促进剂外的所有组分在密炼机中混炼,密炼机温度为 80°C ,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR(1 min)→小料、炭黑、油(4 min)→清扫(2 min)→排胶($150\sim 170^\circ\text{C}$);混炼胶立即转入开炼机上终炼,胶料冷却后加入硫黄、促进剂,薄通6次,下片。

1.5 性能测试

(1)恒粘NR的生胶门尼粘度。按照GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》对恒粘NR生胶进行均匀化:称取 $(250 \pm 5)\text{ g}$ 恒粘NR,称量精度为0.1 g,将开炼机辊距调至 $(1.3 \pm 0.15)\text{ mm}$,辊温保持在 $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$,恒粘NR过辊10次。其中,第2—9次过辊时,将胶片打卷后把胶卷一端放入辊筒过辊,将散落的生胶全部混入胶中;第10次过辊时下片,将胶片放入干燥器冷却后重新称量,精确至0.1 g。然后,测试恒粘NR的生胶门尼粘度。

(2)胶料性能按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 恒粘NR基本性能

2.1.1 生胶门尼粘度

CV1, CV3, CV4, CV5, CV6和CV7的生胶门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]分别为59, 62, 58, 60, 60和55。

从以上数据可以看出,6种恒粘NR的生胶门尼粘度均符合 60 ± 5 的指标要求,表明6种恒粘NR能够保持恒定的门尼粘度。

2.1.2 混炼胶性能

恒粘NR混炼胶的性能见表3。

门尼粘度反映了胶料的加工性能、相对分子质量及其分布范围,CN-1配方胶料的门尼粘度最小,其他配方胶料的门尼粘度相当;门尼焦烧时间是混炼胶在加工温度下早期的硫化特性, t_5 和 t_{35} 分

表3 恒粘NR混炼胶的性能

Tab. 3 Properties of constant viscosity NR compounds

项 目	配方编号					
	CN-1	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	17	31	33	30	31	33
门尼焦烧时间 (120 °C)/min						
t_5	64.03	82.40	104.01	48.40	57.97	50.83
t_{35}	73.15	90.00	112.40	55.52	64.38	57.00
Δt_{30}	9.12	7.60	8.39	7.12	6.41	6.17
硫化仪数据(140 °C)						
t_{10}/min	13.95	16.50	21.25	8.13	10.63	9.93
t_{90}/min	16.53	18.90	23.83	19.12	13.55	13.52
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.275	1.420	1.435	1.425	1.460	1.450
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.405	1.595	1.575	2.280	1.855	1.890
$F_{\max}-F_L/$ ($\text{N} \cdot \text{m}$)	0.130	0.175	0.140	0.855	0.395	0.440

别表示混炼胶的门尼粘度下降至最小值后上升5和35个门尼值所对应的时间,通常用 $\Delta t_{30}(t_{35}-t_5)$ 表示混炼胶的焦烧时间,CN-7配方胶料的焦烧时间最短,CN-6配方胶料次之,CN-1配方胶料最长; t_{10} 为混炼胶的硫化诱导期,反映胶料的加工安全性,诱导期短,加工安全性差,诱导期太长,会降低生产效率,CN-4配方胶料的 t_{10} 最长,加工安全性最好; t_{90} 为混炼胶的正硫化时间,CN-4配方胶料的 t_{90} 最长,CN-7配方胶料最短; $F_{\max}-F_L$ 反映橡胶的交联程度,CN-1配方胶料的交联程度最小,CN-5配方胶料最大。

2.1.3 硫化胶性能

恒粘NR硫化胶的性能见表4。

表4 恒粘NR硫化胶的性能

Tab. 4 Properties of constant viscosity NR vulcanizates

项 目	配方编号					
	CN-1	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
硫化时间(140 °C)/min	25	30	30	30	25	25
邵尔A型硬度/度	43	45	44	44	44	45
300%定伸应力/MPa	2.3	3.0	2.6	2.8	2.5	2.7
500%定伸应力/MPa	7.5	10.9	9.5	9.8	8.7	10.0
拉伸强度/MPa	26.6	32.8	27.9	31.1	30.6	27.3
拉断伸长率/%	690	699	676	708	702	658
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	35	42	40	40	37	39

注:硫化条件为140 °C×30 min。

从表4可以看出:各配方胶料的硬度相当;CN-3配方胶料的500%定伸应力最大,CN-1配方胶料最小;CN-3配方胶料的拉伸强度最大,CN-1配方胶料最小;CN-5和CN-6配方胶料的拉断伸

长率略大,CN-7配方胶料最小;CN-1和CN-6配方胶料的撕裂强度略低,其他配方胶料相当。其中CN-3配方胶料的物理性能最好。

综上所述,5种国产恒粘NR胶料的性能略优于国外恒粘NR胶料。

2.2 恒粘NR轨枕垫胶料的性能

2.2.1 混炼胶性能

恒粘NR轨枕垫混炼胶的性能见表5。

表5 恒粘NR轨枕垫混炼胶的性能

Tab. 5 Properties of constant viscosity NR sleeper pad compounds

项 目	配方编号			
	GZ-1	GZ-2	GZ-3	GZ-4
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	35	46	45	46
门尼焦烧时间 (120 °C)/min				
t_5	13.75	13.45	13.25	12.28
t_{35}	15.97	15.50	15.35	14.42
Δt_{30}	2.22	2.05	2.10	2.14
硫化仪数据(150 °C)				
t_{10}/min	2.13	2.13	2.13	2.12
t_{90}/min	4.28	4.35	4.15	4.52
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.445	0.670	0.580	0.620
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	2.020	2.395	2.280	2.485
$F_{\max}-F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.575	1.725	1.700	1.865

从表5可以看出:GZ-1配方胶料的门尼粘度最小,其他配方胶料相当;各配方胶料的焦烧时间和 t_{90} 相当;GZ-1配方胶料的交联程度最小,GZ-4配方胶料最大。

2.2.2 硫化胶性能

恒粘NR轨枕垫硫化胶的性能见表6。

从表6可以看出:各配方胶料的硬度相当;老化前GZ-4胶料的100%和200%定伸应力最大;GZ-2配方胶料的拉伸强度最大,GZ-3配方胶料最小;GZ-2配方胶料的耐磨性能最好,其次是GZ-4配方胶料;GZ-2—GZ-4配方胶料的脆性温度均低于GZ-1配方胶料,表明它们的低温性能优于GZ-1配方胶料;经热空气老化后,GZ-3和GZ-4配方胶料的100%定伸应力和拉伸强度均大于GZ-1配方胶料。

综上所述,4种配方轨枕垫胶料的物理性能均达到指标要求,其中3种国产恒粘NR轨枕垫胶料的性能均优于进口恒粘NR轨枕垫胶料,采用CV-7的GZ-4配方的轨枕垫胶料的性能最优。

表6 恒粘NR轨枕垫硫化胶的性能
Tab. 6 Properties of constant viscosity NR sleeper pad vulcanizates

项 目	配方编号				指标 ¹⁾
	GZ-1	GZ-2	GZ-3	GZ-4	
邵尔A型硬度/度	75	74	76	77	72~82
100%定伸应力/MPa	4.2	5.1	5.1	5.6	
200%定伸应力/MPa	10.3	11.6	10.6	12.8	≥9.5
300%定伸应力/MPa	14.4	16.9			
拉伸强度/MPa	15.6	17.5	13.4	16.3	≥12.5
拉断伸长率/%	327	317	256	277	≥250
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	45	41	46	
压缩永久变形 ²⁾ /%	23	23	26	25	≤30
阿克隆磨耗量/cm ³	0.489	0.383	0.445	0.404	≤0.6
脆性温度/℃	-60	-62	-61	-62	-50
100℃×72h老化后					
邵尔A型硬度/度	74	74	76	77	
100%定伸应力/MPa	6.5	8.0	8.2	7.8	
拉伸强度/MPa	10.9	10.8	11.1	13.1	≥10
拉断伸长率/%	165	172	168	184	≥150
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	26	27	24	

注: 硫化条件为150℃×15min。1) TB/T 2626—1995/XG1—2018; 2) 试验条件为100℃×24h, 压缩率为25%。

3 结论

(1) 5种国产恒粘NR和进口恒粘NR的生胶门尼粘度均符合指标要求。

(2) 恒粘NR基本性能测试结果表明, 国产恒粘NR胶料的性能优于进口恒粘NR胶料。

(3) 恒粘NR在轨枕垫中的应用结果表明, 国产恒粘NR轨枕垫胶料与进口恒粘NR轨枕垫胶料的物理性能均达到指标要求, 其中国产恒粘NR轨枕垫胶料的性能优于进口恒粘NR轨枕垫胶料, 采用国产CV-7的GZ-4配方轨枕垫胶料的性能最优。

参考文献:

[1] 谢遂志, 刘登祥, 周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.

[2] 曹海燕. 天然橡胶初加工技术[M]. 昆明: 云南大学出版社, 2008.

[3] 曾宗强, 余和平, 黄茂芳, 等. 长期贮存标准天然橡胶加工性能的研究[J]. 热带作物学报, 2011, 32(9): 1754-1759.
ZENG Z Q, YU H P, HUANG M F, et al. Processing properties of standard chinese rubber stored for 30 years[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2011, 32(9): 1754-1759.

[4] 陈松, 郑昆, 袁金琪, 等. 恒粘度天然橡胶CV60在半钢子午线轮胎中应用的成本分析[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(4): 16-19.
CHEN S, ZHENG K, YUAN J Q, et al. Cost analysis of constant viscosity NR CV60 in PCR tire[J]. World Rubber Industry, 2014, 41(4): 16-19.

[5] 张桂梅, 倪淑杰, 姜士宽, 等. 恒粘天然橡胶在轮胎胎冠、胎体配方中的应用[J]. 热带农业科技, 2018, 41(4): 23-26.
ZHANG G M, NI S J, JIANG S K, et al. Studies on the application in tire crown compound and carcass compound of constant viscosity natural rubber[J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2018, 41(4): 23-26.

[6] 刘娟, 高利, 刘亮亮, 等. 巨型工程机械子午线轮胎高弹性、低生热胎体胶的性能研究[J]. 轮胎工业, 2019, 39(2): 99-101.
LIU J, GAO L, LIU L L, et al. Properties of carcass with high elasticity and low heat build-up for giant off-the-road radial tire[J]. Tire Industry, 2019, 39(2): 99-101.

[7] 段雯雯, 赵华强, 余尧, 等. 恒粘改性天然橡胶杯凝胶在V带底胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 292-296.
DUAN W W, ZHAO H Q, YU Y, et al. Application of constant viscosity NR cup lump in base rubber of V-belt[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4): 292-296.

[8] 张北龙, 黄红海, 王永周, 等. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 24-27.
ZHANG B L, HUANG H H, WANG Y Z, et al. Aging characteristics of constant viscosity natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(6): 24-27.

[9] 赵华强. 恒粘天然橡胶的绿色制备及在三角带中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.

[10] 张桂梅, 姜士宽, 岩利, 等. 几种低粘度恒粘天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 280-283.
ZHANG G M, JIANG S K, YAN L, et al. Properties of different constant viscosity NR with low viscosity[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4): 280-283.

[11] 吕婧. 高性能橡胶减震垫配方的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.

[12] 张新萍, 张剑平, 蔡磊, 等. 高疲劳寿命氯丁橡胶基减振材料的结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(7): 1571-1578.
ZHANG X P, ZHANG J P, CAI L, et al. Structure and properties of damping materials with super fatigue resistance based on chloroprene rubber[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(7): 1571-1578.

[13] 罗兰, 王一临, 王津梅. 天然橡胶减震垫减震性能研究分析[J]. 环境技术, 2011(3): 44-47.
LUO L, WANG Y L, WANG J M. Study on damping performance of caoutchouc shock-absorbing cushion[J]. Environmental Technology, 2011(3): 44-47.

[14] 刘文光. 橡胶隔震支座力学性能及隔震结构地震反应分析研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.

[15] 高超锋, 扈广法, 范晓东. 橡胶减震材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(7): 175-178.
GAO C F, HU G F, FAN X D. Research progress of damping rubber material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(7): 175-178.

Study on Application of Constant Viscosity NR in Rubber Sleeper Pad

LU Ming¹, ZHOU Jingrun², WANG Yongwei¹, ZHOU Qibin², CAI Shangmai¹, QIAN Jiang², CHEN Hong¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Shanghai Huajun Rubber Technology Co., Ltd, Shanghai 200082, China)

Abstract: The application of domestic constant viscosity natural rubber (NR) in the rubber sleeper pad (referred to as sleeper pad) was studied and compared with imported similar products. The results showed that the Mooney viscosity of the raw rubber of domestic and imported constant viscosity NR met the index requirements, and the basic properties of domestic constant viscosity NR were slightly better. The properties of the sleeper pad compound made of either domestic or imported constant viscosity NR met the product requirements. However, it was found that the properties of the sleeper pad compound using the domestic constant viscosity NR were better, and the properties of the compound with domestic constant viscosity NR CV-7 were the best.

Key words: constant viscosity NR; rubber sleeper pad; Mooney viscosity; vulcanization characteristics; physical property

专利3则

由东莞天绘新材料有限公司申请的专利(公布号 CN 113698768A, 公布日期 2021-11-26)“一种阻燃性液体硅橡胶及其制备方法”,涉及的阻燃性液体硅橡胶由A组分和B组分组成。A组分配方为:羟基封端聚二甲基硅氧烷 55~75,六溴环十二烷 3~5,改性高岭土 1~3,纳米二氧化硅 3~5,改性氧化石墨烯 6~9,硅油乳液 2~5。B组分配方为:交联剂 7~9,催化剂 1~3。将A组分和B组分按质量比100:(1~10)混合制得阻燃性液体硅橡胶,该液体硅橡胶制品具有耐热性能和韧性好、拉伸强度高以及阻燃性能优异等特点。

由惠州市兴华源家居用品有限公司申请的专利(公布号 CN 113717531A, 公布日期 2021-11-30)“一种高密封硅橡胶材料”,涉及的高密封硅橡胶材料配方为:低苯基硅橡胶 60~75,氟硅橡胶 20~30,纳米高岭土 3~5,纳米陶瓷粉末 5~7,纳米抗磨剂 2~3,耐高温树脂 10~15,氧化锌 1~2,阻水剂 1~2,阻尼剂 1~2,防火剂 2~3,热稳定剂 1.3~1.7,交

联剂 2~4。该高密封硅橡胶材料的密封性能良好,耐老化性能优异,使用寿命长,耐油、耐溶剂性能、耐高温性能、弹性和力学性能好,压缩永久变形率小。

由中国建材检验认证集团安徽有限公司申请的专利(公布号 CN 113698773A, 公布日期 2021-11-26)“一种阻燃型硅橡胶柔性中子屏蔽材料及其制备方法”,涉及的阻燃型硅橡胶柔性中子屏蔽材料配方为:硅橡胶 100,增强剂 10~20,羟基硅油 10~40,屏蔽剂 30~80,屏蔽强化剂 0.1~10,阻燃剂 5~30,防老剂 0.2~2,交联剂 0.5~2。该发明以硅橡胶为基体,将屏蔽剂先与屏蔽强化剂球磨,制备成改性屏蔽剂;再加入具有结构性的阻燃剂进行球磨,制备屏蔽-阻燃剂;然后将屏蔽-阻燃剂与防老剂、交联剂、羟基硅油等进行混合开炼,胶料压延后经过电子束辐射硫化,制得阻燃型硅橡胶柔性中子屏蔽材料。该制备方法安全环保,简单高效,便于工业化生产,且产品具有优异的中子屏蔽性能、阻燃性能和力学性能。

(本刊编辑部 赵 敏)