

原材料·配方

# 低温下低动静刚度天然橡胶胶料的配方研究

吉雷波<sup>1</sup>,张新军<sup>2</sup>

(1. 枣庄市三兴新材料有限公司, 山东 枣庄 277319; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

**摘要:**对低温下低动静刚度天然橡胶(NR)胶料的配方进行研究。结果表明:N-苯基马来酰亚胺(N-PMI)具有较高的反应活性,可在混炼或/和硫化时通过加成反应链接到NR分子主链上,降低NR分子链的规整性,从而明显降低NR的低温结晶性;添加N-PMI的硫黄硫化体系NR胶料和过氧化物硫化体系NR胶料在-40℃时的弹性模量和硬度均较低,采用这两种硫化体系NR胶料的制品在低温下表现出低动静刚度,这两种硫化体系NR胶料的N-PMI最佳用量均为5份。

**关键词:**天然橡胶;N-苯基马来酰亚胺;低温结晶;低动静刚度

**中图分类号:**TQ332.6

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2023)08-0596-05

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2023-08-0596



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)在常温下具有较高的强度、较好的弹性和耐屈挠性能、一定的塑性、较小的滞后损失,在多次变形时生热低,是综合性能优异的通用橡胶。因此,NR获得了广泛的应用,如用于载重轮胎胎面胶、汽车发动机悬置胶、桥梁或房屋减振制品胶料等中。但是NR因分子链的规整性,在拉伸或低温下容易结晶,而结晶后其硬度升高,动静刚度比大幅增大<sup>[1-4]</sup>。NR作为主体材料如果直接用在汽车发动机悬置胶中,在低温下悬置胶的动静刚度增大,汽车发动时将会有强烈的震动感;如果直接用在通用轮胎胎面胶中,则汽车在低温的室外放置后会因胎面变硬而影响其乘坐舒适性;如果直接用在雪地轮胎胎面胶中,则过硬的胎面会降低轮胎对雪地路面的抓着性能,造成安全事故。因此,采用一定的方式降低NR在低温下的结晶性是十分必要的。一般可以通过提高胶料的交联密度来降低NR在低温下的结晶性,但是像汽车发动机悬置这种需要耐高温的制品,其胶料的交联密度过大会导致其使用寿命大幅度缩短。另

外,可以采用化学方法对NR进行改性,即将NR溶解,然后在一定温度下将小分子有机物接枝到NR分子主链上,但这种方法工艺繁琐,成本较高,目前基本仅限于实验室研究。

低温硅橡胶<sup>[5-6]</sup>和低温氢化丁腈橡胶<sup>[7]</sup>一般是在生胶合成时加入一定量的苯基硅氧烷和丙烯酸酯等第三单体制得,也可在胶料密炼过程中将特定小分子有机物与NR发生原位反应链接到NR分子主链上。该类小分子有机物应一端具有可与NR中 $\alpha$ -H或双键加成反应的活性基团,如乙烯基、胺基、环戊二烯基和马来酸酐基团等;另一端具有1个较大位阻的基团,如苯基和丙烯酸酯基等。N-苯基马来酰亚胺(N-PMI)既适用于硫黄硫化体系NR胶料又适用于过氧化物硫化体系NR胶料,其熔点约为90℃,混炼过程中易分散,闪点较高,无异味,也是常见塑料热稳定剂,便于采购,因此选择N-PMI改性NR。

本工作对低温下低动静刚度NR胶料的配方进行研究,通过原位反应在NR分子主链上链接

**作者简介:**吉雷波(1980—),男,山西沁水县人,枣庄市三兴新材料有限公司工程师,硕士,主要从事纳米材料及复合材料制备与应用研究工作。

**E-mail:**jlbjly@163.com

**引用本文:**吉雷波,张新军.低温下低动静刚度天然橡胶胶料的配方研究[J].橡胶工业,2023,70(8):596-600.

**Citation:**JI Leibo,ZHANG Xinjun. Research on formula of NR compound with low static and dynamic stiffness at low temperature[J]. China Rubber Industry,2023,70(8):596-600.

N-PMI,以破坏NR分子链的规整性,降低NR的低温结晶性,从而降低NR胶料的低温下动静刚度。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SCR1,云南天然橡胶产业集团有限公司产品;N-PMI,山东步航新材料科技有限公司产品。

### 1.2 配方

硫黄硫化体系NR胶料配方采用汽车发动机悬挂胶配方,具体配方(用量/份)为:NR 100,炭黑N550/N774 35,氧化锌 8,硬脂酸 2,操作油 4,防护蜡 1,防老剂 3,硫黄 0.7,促进剂 2.5,N-PMI 变量。

过氧化物硫化体系NR胶料配方是在硫黄硫化体系NR胶料配方的基础上进行了硫化体系的调整,具体配方(用量/份)为:NR 100,炭黑N550/N774 35,氧化锌 6,硬脂酸 1,操作油 4,防护蜡 1,防老剂 4,1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷 2.2,助交联剂TMPTMA 2,硫黄 0.3,N-PMI 变量。

N-PMI用量为0,3,5,7份时,硫黄硫化体系NR胶料的配方编号分别为SN1,SN2,SN3,SN4,过氧化物硫化体系NR胶料的配方编号分别为PN1,PN2,PN3,PN4。

### 1.3 主要设备和仪器

1.57 L Bambury密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;M200E型门尼粘度计、C200E型硫化仪和T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;手持式邵尔(A)硬度仪,上海奕纵精密仪器有限公司产品;Ht350s型回弹仪,福建赛宇仪器科技有限公司产品;EPLEXOR500N型动态热力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品;BDF-86V50型低温冷藏箱,济南千司生物技术有限公司产品。

### 1.4 试样制备

(1)胶料混炼采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:加入NR塑炼1 min→加入N-PMI混炼1 min→加入填料混炼2

min→提压砣,清扫,继续混炼3 min→加入氧化锌、硬脂酸和防老剂等小料混炼2 min→排胶(160℃以下)。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:加入一段混炼胶→胶料包辊均匀后缓慢加入硫化体系,直至吃料完全→打三角包6次→下片。

(2)硫黄硫化体系NR胶料的硫化条件为151℃×15 min,过氧化物硫化体系NR胶料的硫化条件为150℃×10 min。

### 1.5 测试分析

(1)门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(2)门尼焦烧时间:按照GB/T 1233—2008进行测试,测试温度为120℃。

(3)硫化特性:按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为151℃。

(4)邵尔A型硬度:按照GB/T 531.1—2008进行测试。

(5)拉伸性能:按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm·min<sup>-1</sup>。

(6)回弹值:按照GB/T 1681—2009进行测试。

(7)弹性模量( $E'$ ):采用DMA仪测试,试验条件为频率 10 Hz,静应变 10%,动应变 1%,温度范围 -50~20℃,升温速率 3℃·min<sup>-1</sup>。

(8)低温硬度:试样在低温冷藏箱中冷却到-40℃后,按照GB/T 531.1—2008进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫黄硫化体系NR胶料

#### 2.1.1 门尼粘度、硫化特性和物理性能

表1示出了硫黄硫化体系NR胶料的门尼粘度、硫化特性和物理性能。

从表1可以看出:随着N-PMI用量的增大,硫黄硫化体系NR胶料的门尼粘度呈降低趋势,表明N-PMI有一定的增塑作用; $F_L$ 也呈降低趋势, $F_L$ 体现了胶料的流动性,其值越小,胶料的流动性越好。其原因应是密炼机的混炼温度不够高,且混炼时间较短,N-PMI未与NR反应,而门尼粘度和硫化仪数据的测试温度均高于N-PMI熔点,N-PMI成为液体,因此表现出一定的增塑作用。

表1 硫黄硫化体系NR胶料的门尼粘度、硫化特性和物理性能

Tab.1 Mooney viscosities, vulcanization characteristics and physical properties of NR compounds with sulfur vulcanization systems

项 目	配方编号			
	SN1	SN2	SN3	SN4
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	45	43	42	39
门尼焦烧时间 $t_5$ (120 °C)/min	12.38	12.51	12.17	12.33
硫化仪数据(151 °C)				
$F_L$ /(dN·m)	1.42	1.39	1.35	1.26
$F_{max}$ /(dN·m)	2.48	2.43	2.41	2.62
$t_{s1}$ /min	2.35	2.42	2.33	2.39
$t_{90}$ /min	3.83	3.91	3.87	3.93
物理性能				
邵尔A型硬度/度	53	53	54	56
100%定伸应力/MPa	1.17	1.18	1.32	1.72
拉伸强度/MPa	22.8	23.1	24.4	24.5
拉断伸长率/%	643	671	662	583
回弹值/%	57	59	56	52

N-PMI对硫黄硫化体系NR胶料的 $t_{s1}$ 和 $t_{90}$ 基本没有影响。

从表1还可以看出:随着N-PMI用量的增大,胶料的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度略微升高;拉断伸长率和回弹值呈先增大后减小趋势,在N-PMI用量为3份时最大。借鉴硫化剂HVA-2与NR的反应机理<sup>[7-11]</sup>可知,在混炼或/和硫化过程中,N-PMI通过迈克尔加成反应键接到NR分子主链上,形成了一个含苯环的较大侧基,该侧基数量增大时可以提高NR分子间的作用力,尤其是苯环的大 $\pi$ 键可在苯环间形成较强的吸附。因此,随着N-PMI用量的增大,胶料的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度有所提高,但是拉断伸长率和回弹值出现了峰值。

### 2.1.2 低温 $E'$

制品的刚度取决于其几何形状和材料的 $E'$ ,在几何形状一定的条件下,可以用材料的 $E'$ 表征其刚度。低温下材料的 $E'$ 越低,材料的低温结晶性越低,刚度越小。

表2示出了硫黄硫化体系NR胶料在低温下的 $E'$ 和玻璃化温度( $T_g$ )。

NR的结晶速度与温度等密切相关,在一定的温度下NR开始结晶,初始结晶速度比较缓慢,中期较快,后期又变得缓慢,整个结晶过程持续很长时间,没有一定的平稳变化点,其结晶的速度曲线呈

表2 硫黄硫化体系NR胶料在低温下的 $E'$ 和 $T_g$   
Tab.2  $E'$  at low temperatures and  $T_g$  of NR compounds with sulfur vulcanization systems

项 目	配方编号			
	SN1	SN2	SN3	SN4
$E'$ /MPa				
20 °C	3.8	3.8	4.0	4.1
0 °C	6.3	5.1	4.8	4.9
-20 °C	11.1	7.9	6.7	6.9
-40 °C	38.9	31.2	29.3	31.5
$T_g$ /°C	-45.8	-46.2	-45.9	-44.4

现出S形,而且没有终点。试验证明:NR在-26 °C时结晶速度最快;低于-50 °C时,NR分子链被冻结而不能活动;高于15 °C时,NR分子的热运动则过于激烈,不利于结晶的形成,因此在-50 °C以下及在15 °C以上时,NR结晶速度都接近于零<sup>[12-14]</sup>。因此,本研究只分析胶料在-50~20 °C时的 $E'$ 。

从表2可以看出:加入N-PMI后,硫黄硫化体系NR胶料在0, -20和-40 °C时的 $E'$ 基本上都降低,且在N-PMI用量为5份时出现极低值,但与N-PMI用量为7份时相差不大。分析原因可能是:N-PMI与NR反应键接后,破坏了NR分子链的规整性,从而使得NR的低温结晶性降低;但是当N-PMI用量过大时,会较大幅度增大NR分子链间的作用力,从而使NR的分子链刚性提高,破坏NR本身的柔韧性,导致低温下NR胶料的 $E'$ 提高。20 °C时,随着N-PMI用量的增大,NR胶料的 $E'$ 小幅度提高,分析其原因可能是在20 °C时NR结晶消失,键接的N-PMI增大了NR分子链间的作用力所致。

聚合物结晶会增大分子链间的作用力,使得聚合物的 $T_g$ 升高;大的侧基接入会提高聚合物的刚性,使聚合物的 $T_g$ 升高。而N-PMI的加入一方面降低了NR的结晶性,另一方面提高了NR的刚度,成为相互矛盾的两个方面, $T_g$ 的变化则取决于哪一个方面占据优势。由表2可知,不添加N-PMI或N-PMI用量不超过5份时,硫黄硫化体系NR胶料的 $T_g$ 相差不大,但是当N-PMI用量增大到7份时, $T_g$ 升高。因此,从硫黄硫化体系NR胶料的动力学性能的低温效果来看,N-PMI用量不宜过高,以3~5份为宜。

### 2.1.3 低温硬度

随着温度的降低,聚合物会因温度接近 $T_g$ 而

逐渐硬化,并且因为结晶,聚合物会出现硬度增大的现象。因此,低温硬度的变化也可以体现了N-PMI的加入对NR结晶的影响。SN1,SN2,SN3和SN4配方胶料在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的邵尔A型硬度分别为77,71,67和73度。由此可知,添加N-PMI后,硫磺硫化体系NR胶料的低温硬度有所降低,N-PMI用量为5份时低温硬度最低,即硫磺硫化体系NR胶料的低温硬度变化趋势与 $E'$ 相同。

综合考虑,硫磺硫化体系NR胶料的N-PMI最佳用量为5份。

## 2.2 过氧化物硫化体系NR胶料

### 2.2.1 门尼粘度、硫化特性和物理性能

表3示出了过氧化物硫化体系NR胶料的门尼粘度、硫化特性和物理性能。

表3 过氧化物硫化体系NR胶料的门尼粘度、硫化特性和物理性能

Tab.3 Mooney viscosities, vulcanization characteristics and physical properties of NR compounds with peroxide vulcanization systems

项 目	配方编号			
	PN1	PN2	PN3	PN4
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$ ]	44	42	41	39
门尼焦烧时间 $t_5$ (120 $^{\circ}\text{C}$ )/min	8.77	9.87	10.30	12.41
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$ )				
$F_L$ /(dN·m)	0.78	0.69	0.67	0.61
$F_{max}$ /(dN·m)	1.93	1.75	1.71	1.71
$t_{s1}$ /min	0.95	0.87	0.83	0.76
$t_{90}$ /min	2.30	2.33	2.72	3.04
物理性能				
邵尔A型硬度/度	53	51	50	50
100%定伸应力/MPa	0.98	0.93	0.93	0.91
拉伸强度/MPa	22.3	20.8	21.3	21.1
拉伸伸长率/%	576	602	608	632
回弹值/%	56	51	51	52

从表3可以看出,与硫磺硫化体系NR胶料相比,过氧化物硫化体系NR胶料的主要差异是添加N-PMI对其硫化特性有所影响,即随着N-PMI用量的增大,过氧化物硫化体系NR胶料的 $t_{90}$ 有所延长,硫化速度减慢,同时硬度和定伸应力有所降低,拉伸伸长率增大,原因是N-PMI可能消耗了部分过氧化物。

### 2.2.2 低温 $E'$

表4示出了过氧化物硫化体系NR胶料在低温下的 $E'$ 和 $T_g$ 。

表4 过氧化物硫化体系NR胶料在低温下的 $E'$ 和 $T_g$   
Tab.4  $E'$  at low temperatures and  $T_g$  of NR compounds with peroxide vulcanization systems

项 目	配方编号			
	PN1	PN2	PN3	PN4
$E'$ /MPa				
20 $^{\circ}\text{C}$	4.1	4.1	4.2	4.2
0 $^{\circ}\text{C}$	5.7	5.1	4.8	4.9
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	10.6	7.9	6.7	7.9
$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	38.9	31.2	29.3	31.5
$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$	$-47.3$	$-46.9$	$-46.7$	$-44.4$

从表4可以看出:随着N-PMI用量的增大,过氧化物硫化体系NR胶料在不同温度下的 $E'$ 的变化趋势与硫磺硫化体系NR胶料相同,究其原因也相同; $T_g$ 比对应硫磺硫化体系NR胶料稍低,其原因是过氧化物硫化体系NR胶料硫化后的体积膨胀率更大,NR分子链段活动的自由空间增大<sup>[15]</sup>。

### 2.2.3 低温硬度

PN1,PN2,PN3和PN4配方胶料在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的邵尔A型硬度分别为74,68,65和66度。由此可知,添加N-PMI后,过氧化物硫化体系NR胶料的低温硬度有所降低,N-PMI用量为5份时出现极低值,即过氧化物硫化体系NR胶料的低温硬度变化趋势也与 $E'$ 相同。

因此,过氧化物硫化体系NR胶料的N-PMI最佳用量也为5份。

## 3 结论

N-PMI具有较高的反应活性,可在胶料混炼或/和硫化时通过加成反应键接到NR分子主链上,降低NR分子链的规整性,从而明显降低NR的低温结晶性。添加N-PMI后,硫磺硫化体系NR胶料和过氧化物硫化体系NR胶料在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $E'$ 和硬度均较低,采用这两种硫化体系NR胶料的制品在低温下表现出低动静刚度,这两种硫化体系NR胶料的N-PMI最佳用量均为5份。

## 参考文献:

- [1] 王付胜,高新文,曹江勇,等. 轨道车辆用耐低温橡胶减振元件的研究[J]. 铁道车辆,2012,50(11):22-24,33.  
WANG F S, GAO X W, CAO J Y, et al. Study on low temperature rubber damping elements for rail vehicles[J]. Rolling Stock,2012,50(11):22-24,33.
- [2] 郑兴邦. 天然橡胶结晶行为的研究[D]. 海口:海南大学,2019.

- ZHENG X B. Study on crystallization behavior of natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2019.
- [3] 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 University, 2019, 40 (7) : 1571-1578.
- [4] 田中龙.不同炭黑在汽车发动机悬置中的应用研究[J].橡胶科技,2023,21(1):22-26.
- TIAN Z L. Application of different carbon black in automobile engine mount[J]. Rubber Science and Technology, 2023, 21 (1) : 22-26.
- [5] 佚名.聚醚-紫外侧基聚硅氧烷[J].有机硅材料,2008,22(3):184-185.
- Anon. Polyether ultraviolet based polysiloxane[J]. Silicone Material, 2008, 22 (3) : 184-185.
- [6] 唐振华,谢志坚,曲亮靓,等.苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2007,54(10):610-612.
- TANG Z H,XIE Z J,QU L L, et al. Influence of phenyl content on properties of MVPQ[J]. China Rubber Industry, 2007, 54 (10) : 610-612.
- [7] 邹洪丽,毕吉福,孙洪国,等.一种耐低温、耐屈挠的冬季轮胎胎侧胶及其制备方法[P].中国:CN 115746415A,2023-03-07.
- [8] 温煜明,张涛.几种抗硫化返原剂的作用机理研究[C].2004年国际橡胶会议中文论坛论文集.北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2004:70-79.
- [9] 曾凡伟,张小远,曹江勇,等.PDM在天然橡胶中作硫化剂应用的性能研究[J].橡塑技术与装备,2012,38(11):1-5.
- ZENG F W, ZHANG X Y, CAO J Y, et al. Properties research of PDM used as vulcanizing agent in natural rubber[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2012, 38 (11) : 1-5.
- [10] 李孝良,邵有国,肖勇明,等.过氧化物硫化体系对不同构型聚丁二烯橡胶性能的影响[J].橡胶科技,2017,15(9):18-24.
- LI X L, SHAO Y G, XIAO Y M, et al. Influence of peroxide vulcanization system on properties of polybutadiene rubber with structurally different configurations[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15 (9) : 18-24.
- [11] 李秀明,邹华,刘军.助交联剂HVA-2对天然橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2017,64(3):153-156.
- LI X M,ZOU H,LIU J. Effects of crosslinking co-agent HVA-2 on properties of NR[J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (3) : 153-156.
- [12] 王林.反式-1,4-聚异戊二烯与丁苯胶并用胶性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2012.
- WANG L. Study on properties of trans-1, 4-polyisoprene and butadiene-styrene rubber blend[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [13] 傅彦杰,赵振华,曹振纲.国产稀土钕系BR性能研究(三)硫化胶性能[J].轮胎工业,1997,17(5):286-291.
- FU Y J,ZHAO Z H,CAO Z G. Study on properties of NdBR made in China Part 3: Properties of vulcanizate[J]. Tire Industry, 1997, 17 (5) : 286-291.
- [14] 金日光.高分子物理(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2007:150.
- [15] 聂恒凯.橡胶材料与配方[M].北京:化学工业出版社,2007:229.

收稿日期:2023-03-14

## Research on Formula of NR Compound with Low Static and Dynamic Stiffness at Low Temperature

JI Leibo<sup>1</sup>, ZHANG Xinjun<sup>2</sup>

(1. Zaozhuang Sanxing High and New Material Co., Ltd, Zaozhuang 277319, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

**Abstract:** The formula of natural rubber (NR) compound with low static and dynamic stiffness at low temperatures was studied. The results showed that N-phenyl maleimide imide (N-PMI) had high reactivity and could be bonded to the main chain of NR molecules through addition reaction during mixing or/and vulcanization which reduced the regularity of NR molecular chain, and thus significantly reduced the low-temperature crystallinity of NR. The NR compounds with N-PMI cured with sulfur vulcanization system or peroxide vulcanization system had low elastic modulus and hardness at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The products using these two NR compounds exhibited low static and dynamic stiffnesses at low temperatures, and the optimal dosage of N-PMI for both NR compounds was 5 phr.

**Key words:** NR; N-phenyl maleimide imide; low temperature crystallization; low static and dynamic stiffness