

填料对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼橡胶性能稳定性的影响

张保生,李 斌

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:研究填料对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼橡胶物理性能及阻尼性能稳定性的影响。结果表明:填料用量一定时,仅用炭黑N330填充的高阻尼橡胶物理性能最优,但耐热氧化性能最差;采用云母粉替代部分炭黑N330制备的高阻尼橡胶物理性能略有下降,热氧化后物理性能和阻尼性能变化率最小,耐热氧化性能最佳;木质素替代部分炭黑N330填充的高阻尼橡胶耐热氧化性能介于两者之间。

关键词:高阻尼橡胶;炭黑;云母粉;木质素;天然橡胶;丁基橡胶;热氧化性能;阻尼性能

中图分类号:TQ336.4⁺2;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-22-04

随着现代科学技术的发展以及人们生活水平的不断提高,人们对工作和生活环境的舒适性提出了更高的要求,如何有效地治理各类振动和噪声污染,已成为研究人员关心的重要课题之一。高分子材料由于其特有的粘弹特性,具有良好的阻尼效果^[1-2],已经被广泛应用于轨道交通、建筑和机械等领域的减震降噪。

橡胶材料在长期使用过程中受热和氧的作用,橡胶分子链容易老化断裂,材料性能会发生较大的变化。高阻尼橡胶的性能变化不仅受到热氧老化的作用,而且其添加的大量小分子受阻酚在热氧老化后容易析出,其性能受热氧老化影响较一般橡胶材料更大。因此,有必要对高阻尼橡胶使用性能的稳定性进行研究。张凯等^[3]研究了热氧化对丁基橡胶(IIR)/酚醛树脂阻尼材料阻尼性能的影响。结果表明,随着老化温度的升高及老化时间的延长,基体内部交联密度提高,共混相间的相容性及阻尼性能失衡,阻尼材料的损耗因子逐渐减小。丁国芳等^[4]研究了IIR阻尼橡胶在热氧化条件下阻尼性能的变化规律。结果表明,经热氧化后阻尼橡胶的阻尼曲线呈现整体向高

温方向平移的趋势,最大损耗因子减小。

本研究采用3种不同的填料制备天然橡胶(NR)/溴化丁基橡胶(BIIR)高阻尼橡胶,并研究在热氧化条件下其物理性能和阻尼性能的稳定性。

1 实验

1.1 配方及填料特性

配方:NR 60,BIIR 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 6.5,软化剂 20,受阻酚 30,硫磺 1.5,促进剂 1,白炭黑 5,偶联剂Si69 2,填料 变品种、变量(1[#]配方:炭黑N330 65;2[#]配方:炭黑N330 50,云母粉 15;3[#]配方:炭黑N330 50,木质素 15)。炭黑N330平均粒径为29 nm,DBP吸收值为 $(102 \pm 7) \text{ cm}^3 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$;云母粉为片层结构填料,平均粒径 $\leq 15 \mu\text{m}$;木质素为纤维状填料,厚度为20~30 μm ,平均长度为1.5 mm。

1.2 主要仪器

DIGI test II型数显硬度测试仪,德国Bareiss公司产品;CMT-2013型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;401-B型热空气老化箱,上海实验仪器有限公司产品;DMA-IV型动态热力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.3 试样制备

将NR和BIIR置于140 $^{\circ}\text{C}$ 的密炼机中,混炼

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3530)

作者简介:张保生(1982—),男,山东菏泽人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶配方设计及工程化应用研究工作。

2~3 min,加入防老剂、活性剂等小料,混炼2~3 min,加入填料及软化剂,混炼3~4 min,排料至开炼机,加入促进剂和硫黄,混炼均匀后薄通3次出片。混炼胶停放24 h进行返炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃/12 MPa×20 min。

1.4 性能测试

(1)物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531—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)》进行测试;拉伸性能采用电子拉力机按照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,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

(2)热氧老化性能。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》进行测试。

(3)动态力学性能。采用动态力学分析仪(DMA)按照HB/T 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》测试损耗因子-温度曲线,试验频率为2 Hz,温度范围为-70~+70 ℃,升温速率为2 ℃·min⁻¹,空气气氛。

2 结果与讨论

2.1 物理性能稳定性

不同填料的NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后物理性能见表1。

表1 不同填料NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后物理性能				
项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	
邵尔A型硬度/度	68	62	67	
拉伸强度/MPa	18.2	17.4	13.6	
拉断伸长率/%	569	519	464	
70 ℃×7 d热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+5	+2	+3	
拉伸强度变化率/%	-10	-2	-4	
拉断伸长率变化率/%	-9	-6	-9	
70 ℃×14 d热氧老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+6	+3	+4	
拉伸强度变化率/%	-11	-3	-5	
拉断伸长率变化率/%	-18	-7	-12	

从表1可见,老化前高阻尼橡胶拉伸性能由高到低的顺序为:1[#]配方胶料,2[#]配方胶料,3[#]配方胶料。这表明仅填充炭黑N330的高阻尼橡胶拉伸性能最好,其次为填充炭黑N330/云母粉的高阻尼橡胶,

最差为填充炭黑N330/木质素的高阻尼橡胶。这是由于炭黑N330具有较高的结构度和较大的比表面积,与橡胶分子链间的作用力最强,因此对橡胶的补强效果最好。

由表1还可以看出,老化后高阻尼橡胶物理性能变化由大到小的顺序为:1[#]配方胶料,3[#]配方胶料,2[#]配方胶料。这表明填充炭黑N330/云母粉的高阻尼橡胶耐热氧老化性能最佳,其次为填充炭黑N330/木质素的高阻尼橡胶,最差为仅填充炭黑N330的高阻尼橡胶。这是由于在热氧老化过程中,云母粉独特的片层结构对于热和氧有一定的阻隔作用^[5],同时在一定程度上限制了高阻尼橡胶中受阻酚的析出,因此,有云母粉的高阻尼橡胶热氧老化后性能最为稳定;木质素中含有大量的一OH^[6-7],受阻酚中也含有大量的一OH,两者作用容易形成氢键,因此,木质素的加入限制了小分子受阻酚的析出,提升了高阻尼橡胶的耐热氧老化性能,但提升效果弱于云母粉。

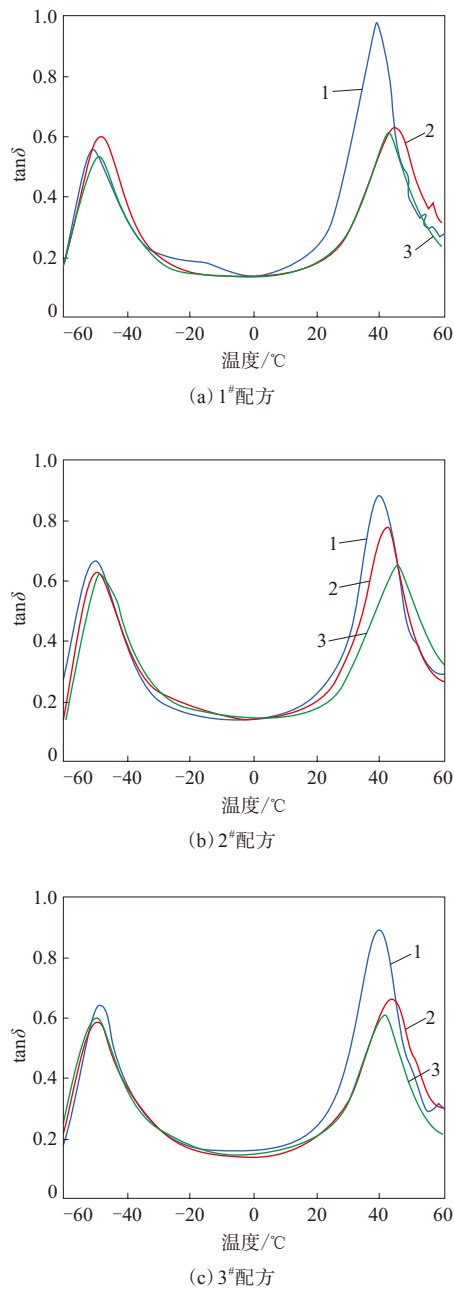
2.2 阻尼性能稳定性

不同填料的NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后的DMA曲线如图1所示(tanδ为损耗因子)。由图1可见,老化前的高阻尼橡胶损耗因子最大值由大到小的顺序为:1[#]配方胶料,3[#]配方胶料,2[#]配方胶料。一般而言,木质素为一维形貌的填料,云母粉为二维形貌的填料,一维形貌填料与并用橡胶体系间形成的界面较二维形貌填料少^[8],对橡胶分子链段运动的限制效果没有二维形貌填料明显,表现为阻尼峰低,这与本研究结果相悖。这可能是由于使用的木质素中含有大量的一OH,与受阻酚中的一OH形成氢键,提高了高阻尼橡胶的阻尼性能。

不同填料NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后损耗因子最大值见表2(tanδ_{max}为损耗因子最大值)。由表2可见,老化后tanδ_{max}变化率由大到小的顺序为:1[#]配方胶料,3[#]配方胶料,2[#]配方胶料。这表明填充炭黑N330/云母粉的高阻尼橡胶热氧老化后阻尼性能保持率最高,这与老化后高阻尼橡胶物理性能保持率结果相一致。这也证明由云母粉制备的高阻尼橡胶在长期使用过程中阻尼性能最为稳定。

3 结论

炭黑N330对高阻尼橡胶补强效果最好,以其



1—老化前;2—70 °C×7 d热氧老化后;3—70 °C×14 d热氧老化后。
图1 不同填料NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后DMA曲线

表2 不同填料NR/BIIR高阻尼橡胶老化前后的 $\tan \delta_{\max}$			
项 目	1#配方	2#配方	3#配方
老化前 $\tan \delta_{\max}$	0.98	0.87	0.89
70 °C×7 d热氧老化后 $\tan \delta_{\max}$ 变化率/%	-35	-11	-26
70 °C×14 d热氧老化后 $\tan \delta_{\max}$ 变化率/%	-38	-26	-31

单用制备的NR/BIIR高阻尼橡胶物理性能最优,但老化后物理性能和阻尼性能均大幅下降;采用云母粉替代部分炭黑N330制备的高阻尼橡胶物理性能略有降低,但耐热氧老化性能得到明显提升,老化后物理性能和阻尼性能下降率最小,这对于设计长期使用的阻尼性能稳定的高阻尼橡胶配方具有重要意义;采用木质素替代部分炭黑N330制备的高阻尼橡胶物理性能最差,耐热氧老化性能介于上述两者之间。

参考文献:

[1] Tsai C S, Chiang T C, Chen B J, et al. An Advanced Analytical Model for High Damping Rubber Bearings[J]. Earthquake Engineering & Structural Dynamics, 2003, 32 (9) : 1373-1387.

[2] Kwak G H, Inoue K, Tominaga Y, et al. Characterization of the Vibrational Damping Loss Factor and Viscoelastic Properties of Ethylene-Propylene Rubbers Reinforced with Micro-scale Fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (12) : 3058-3066.

[3] 张凯, 马艳, 谭云, 等. ZN-1阻尼橡胶材料的老化机理研究[J]. 中国工程科学, 2009, 11 (2) : 48-52.

[4] 丁国芳, 周安伟, 石耀刚, 等. 丁基橡胶阻尼材料的耐热空气老化性能及老化机理研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (4) : 202-205.

[5] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 聚烯烃功能化及改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[6] Schmidt J A, Rye C S, Gurnagul N. Lignin Inhibits Autoxidative Degradation of Cellulose[J]. Polymer Degradation & Stability, 1995, 49 (2) : 291-297.

[7] Suhas, Carrott P J, Ribeiro Carrott M M. Lignin—from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review[J]. Bioresource Technology, 2007, 98 (12) : 2301-2312.

[8] 杨序纲. 复合材料界面[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

收稿日期: 2017-04-24

Effect of Filler on Stability of High Damping Natural Rubber/
Brominated Butyl Rubber Blend

ZHANG Baosheng, LI Bin

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effects of different fillers on the physical properties and damping performance of high

damping natural rubber/brominated butyl rubber blend were studied. The results showed that the physical properties of high damping rubber filled with carbon black N330 were the best, but the thermal oxidation resistance was the worst. When part of the carbon black was replaced by mica powder, the physical properties of high damping rubber decreased slightly, but the physical properties and damping performance after the thermal oxidation aging were improved, and the thermal oxidation aging resistance was the best. The thermal oxidation resistance of high damping rubber could also be improved by using lignin to replace part of carbon black, but it didn't reach the same performance level by using mica.

Key words: high damping rubber; carbon black; mica powder; lignin; natural rubber; butyl rubber; thermal aging performance; damping performance

软控PS2A成型机在上海隆重发布

中图分类号:TQ336.1;TQ330.4⁺6 文献标志码:D

2017年9月21日,软控股份有限公司(以下简称软控股份)自主研发的第4代乘用车子午线轮胎一次法(PS2A)成型机在上海隆重发布。行业有关专家、轮胎企业代表、专业供应商及媒体记者等出席了发布会。据了解,该机型所采用的同步反包等6项技术填补了国内空白,成型产品单循环时间突破40 s。该机是迄今为止我国自主研发的智能化水平最高的成型机,整体达到了国际先进水平。

轮胎智能制造是行业发展的大趋势,智能装备的研发迫在眉睫。软控股份历经十几年的沉淀与锤炼,成功打造出最新一代乘用车子午线轮胎一次法成型机。PS2A属于两鼓三工位全自动成型机,单人操作,占地布局为15.5 m×10.5 m×3.5 m,成型范围为355.6~558.8 mm(14~22英寸),适合侧包冠和冠包侧成型工艺,具有以下特性。

(1)技术与工艺完美结合,保障高品质轮胎。针对用户对高品质轮胎的需求,研发团队在同步反包、自动无级全范围带束鼓、全范围同步带束层传递环、同步仿形动态滚压、智能纠偏系统、可靠的供料系统等方面进行技术攻关与升级,实现了多项技术的突破,为产出高品质轮胎提供了技术保障。

(2)成型效率行业领先。成型效率和成型质量是轮胎企业的核心关注点,软控股份一直追求成型效率和成型质量的最佳平衡。通过优化成型工序及关键路径动作,PS2A成型机在产出高品质

轮胎的前提下,产品单循环时间突破40 s,并能持续稳定生产。

(3)可维护性显著提高,隐形成本降低50%。通过模块化、标准化设计,PS2A成型机物料种类大大减少,典型结构更加统一,从而降低了设备的维护难度,实现了设备的快拆、快装、快安、快调、快查、快修。同时,通过引导式故障诊断、部分可视化及无纸化备件管理等功能的应用,实现了设备维护的高便捷性。

(4)高可靠性、高稳定性。通过物料的可靠性测试、专项研究、虚拟仿真、精密化零件加工、标准化的部套装配、8D质量管控等全流程、全环节的高标准和严要求以及有效衔接配合,PS2A成型机的可靠性、稳定性得以保障。

(5)机电深度融合,产品智能化水平行业领先。PS2A成型机实现了供料部分自动定位,传递环、带束层鼓、胎圈预置均可满足全规格使用,无需更换工装,从而实现了规格调整的自动化。同时,在引导式故障诊断报警排除、可视化维护、一键换规格等方面,将机械结构创新与软件智能开发应用相结合,实现了机电深度互融、人机深度互通。

在轮胎智能制造的进程中,PS2A成型机只是软控股份贡献给行业的一枚珍珠,软控股份的配料、半成品、硫化、检测、炼胶等设备都在大力推进智能化。这些智能化设备的陆续推出,不仅能提升软控股份在轮胎智能工厂方面的规划设计水平,也将推动整个行业智能制造的进程。

(储 民)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织