

氧化锌减量对内燃机车用二系橡胶堆性能的影响

贺春江¹, 张国文¹, 张宪清², 杨维坚¹, 吴智强¹

(1. 中国铁道科学研究院金属及化学研究所, 北京 100081;

2. 中国铁道科学研究院标准计量研究所, 北京 100081)

摘要: 研究氧化锌减量对内燃机车用二系橡胶堆胶料性能和成品耐疲劳性能的影响。结果表明: 氧化锌用量从5份减到3份, 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短, 硬度、定伸应力、拉伸强度及压缩永久变形基本不变, 撕裂强度增大, 压缩疲劳温升降低, 屈挠龟裂性能改善; 成品橡胶堆的垂向刚度及剪切刚度略微减小, 疲劳试验后的垂向变形、垂向刚度变化率、剪切刚度变化率减小, 温升降低, 耐疲劳性能提高。

关键词: 机车用二系橡胶堆; 氧化锌; 压缩疲劳温升; 屈挠龟裂; 耐疲劳性能

氧化锌是天然橡胶(NR)硫黄硫化体系最好的活性剂。但是在橡胶制品生产和回收处理等过程中, 锌的释放会对人体、水生生物等造成不利影响。因此, 减小氧化锌用量、开发环保且活性高的硫化活性剂成为重要课题。

近年来氧化锌减量应用的研究较广泛, 但这些研究多局限于氧化锌减量对胶料硫化特性、定伸应力及拉伸强度等基本性能的影响^[1-3], 很少涉及胶料的动态性能和成品性能。橡胶堆是机车用减震制品, 耐疲劳性能是评价减震橡胶制品质量的重要指标。本工作较全面研究氧化锌减量对DF7G型机车用二系橡胶堆胶料性能和成品耐疲劳性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号SCR5, 云南省农垦供销公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号BR9000, 中国石化齐鲁石油化工有限公司产品; 炭黑N550, 龙星化工股份有限公司产品; 间接法氧化锌, 沧州杰威化工有限公司产品; 其他配合剂均为市售产品。

1.2 配方

试验配方: NR, 80; BR, 20; 炭黑N550,

50; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 石蜡, 1.5; 流动排气剂CH236, 2; 防老剂RD, 1; 防老剂4010NA, 1; 促进剂CZ, 1.5; 硫黄, 2。

生产配方除氧化锌用量为5份外, 其余同试验配方。

1.3 主要设备与仪器

SK-160型冷辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-400×400×2型平板硫化机, 上海齐才液压机械有限公司产品; MDR 2000型无转子硫化仪, 上海埃尔法仪器科技有限公司产品; DXLL10000型电子拉力试验机和XY-1型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品; RH-2000型压缩疲劳试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 401A型老化试验箱, 上海实验仪器厂有限公司产品; 橡胶屈挠疲劳龟裂试验机, 恒准仪器科技有限公司产品; MTS疲劳试验机, MTS工业系统(中国)有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼在开炼机上进行。NR和BR各薄通10次, 共混2 min, 加氧化锌、硬脂酸及防老剂等, 混炼2 min, 加炭黑, 混炼6 min, 加硫黄及促进剂CZ, 混炼均匀后下片。胶料停放1天, 返炼。

硫化条件150 ℃/15 MPa × 30 min。

1.5 性能测试

胶料邵尔A型硬度、拉伸性能、撕裂强度分别按GB/T 531, GB/T 528, GB/T 529进行测试。压缩永久变形按GB/T 7759进行测试, 试验条件为70 ℃ × 24 h, 压缩率30%。压缩生热性能按GB/T 1687进行测试, 测试条件: 冲程5.71 mm, 压缩频率30 Hz, 预热时间30 min, 恒温室温度55 ℃, 预应力1.0 MPa, 试验时间25 min。屈挠龟裂性能按GB/T 13934进行测试。成品橡胶堆耐疲劳性能依据《DF7G 内燃机车 二系橡胶堆型式试验大纲》在MTS疲劳试验机上进行测试: (1) 垂向疲劳试验条件为垂向平均载荷120 kN, 频率3 Hz, 振幅±5 mm, 循环次数200万次; (2) 剪切疲劳试验条件为垂向载荷120 kN, 频率1 Hz, 振幅±40 mm, 横向剪切循环次数60万次。

2 结果与讨论

2.1 胶料硫化特性

氧化锌减量对胶料硫化特性的影响如表1所示。可以看出: 氧化锌用量从5份减到3份, t_{10} 和 t_{90} 缩短, M_L 和 M_H 变化不大。间接法氧化锌减量对 t_{10} 和 t_{90} 影响的规律与纳米氧化锌减量相同^[4-5]。分析原因, 硫化过程是由若干个基元反应组成的复杂的化学反应过程, 随着氧化锌用量减小, 氧化锌参与的某个基元反应速度加快, 所以氧化锌(无论是纳米氧化锌还是间接法氧化锌)用量减小, t_{10} 和 t_{90} 都会缩短。

表1 氧化锌减量对胶料硫化特性的影响 (150 ℃)

项 目	试验配方	生产配方
$M_L / (N \cdot m)$	0.99	1.01
$M_H / (N \cdot m)$	0.12	0.11
t_{10}/min	3.07	3.58
t_{90}/min	10.07	11.25

2.2 胶料物理性能

氧化锌减量对胶料物理性能的影响见表2。可以看出, 氧化锌用量从5份减到3份, 胶料的撕裂强度增大, 硬度、定伸应力、拉伸强度、压缩永久变

形变化不大, 压缩疲劳温升降低, 耐屈挠龟裂性能改善。分析原因, 氧化锌用量减小, 胶料的硫化交联程度未下降, 但交联网络结构产生微小的变化, 从撕裂强度增大和压缩永久变形、300%定伸应力略减小可以推断, 胶料的多硫键、双硫键和单硫键所占比例可能发生改变, 多硫键比例增大, 而单硫键和双硫键比例减小, 这种交联结构在压缩时分子间摩擦生热降低, 从而导致胶料压缩疲劳温升降低。另外, 氧化锌与橡胶间界面脱开是胶料疲劳裂纹产生的主要原因^[6]。氧化锌用量减小, 氧化锌与橡胶结合的缺陷减少, 裂纹生成几率减小, 屈挠龟裂性能改善。

表2 氧化锌减量对胶料物理性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
邵尔A型硬度/度	64	64
100%定伸应力/MPa	1.6	1.6
300%定伸应力/MPa	11.4	11.6
拉伸强度/MPa	21.4	21.2
拉断伸长率/%	541	522
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	43	37
压缩永久变形/%	27.4	26.9
压缩疲劳温升/℃	19.8	21.0
屈挠龟裂性能		
出现针点/万次	16.05	12.02
6级/万次	32.22	24.13

2.3 成品橡胶堆耐疲劳性能

采用试验配方胶料生产DF7G型内燃机车用二系橡胶堆, 成品橡胶堆的耐疲劳性能如表3所示。可以看出: 氧化锌用量从5份减到3份, 成品橡胶堆的垂向刚度及剪切刚度略微减小; 疲劳试验后成品垂向变形、垂向刚度变化率、剪切刚度变化率减小, 温升降低, 耐疲劳性能提高。

分析原因, 氧化锌用量减小, 胶料的压缩疲劳温升降低, 成品橡胶堆内部热累积减小, 疲劳温升也相应降低, 化学键断裂的几率减小, 因而疲劳试验后垂向变形、垂向刚度变化率、剪切刚度变化率减小。

表3 DF7G型内燃机车用二系橡胶堆的耐疲劳性能

项 目	试验配方	生产配方	技术指标要求
垂向刚度/(N·mm ⁻¹)	7762	7853	7500±1125
剪切刚度/(N·mm ⁻¹)	118	121	100±30
疲劳试验 ¹⁾			
垂向变形/mm	0.37	0.42	<1
垂向刚度变化率/%	7.45	9.60	<20
剪切刚度变化率/%	5.41	7.90	<20
温升/℃	13.0	15.6	

注: 1) 垂向疲劳200万次。

3 结论

(1) 氧化锌用量从5份减到3份, 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短, 硬度、定伸应力、拉伸强度及压缩永久变形变化不大, 撕裂强度增大, 压缩疲劳温升降低, 耐屈挠龟裂性能改善。

(2) 氧化锌用量从5份减到3份, DF7G型内燃机车用二系橡胶堆的垂向刚度及剪切刚度略微减小; 疲劳试验后成品垂向变形、垂向刚度变化

率、剪切刚度变化率减小, 温升降低, 耐疲劳性能提高。

(3) DF7G型内燃机车用二系橡胶堆胶料配方中氧化锌用量减至3份是可行的。

参考文献:

- [1] 赵光贤. 氧化锌、活性氧化锌及它们在橡胶中的减量应用[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(2): 24-28.
- [2] 陈月贤. 纳米氧化锌在橡胶中减量的机理与实践[J]. 上海工程技术大学学报, 2002, 16(2): 96-98.
- [3] 吴芒仁. 胶料中氧化锌减量的研究[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(6): 6-9.
- [4] 张建军. 纳米氧化锌在载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2003, 23(10): 601-605.
- [5] 黄义钢. 纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用[J]. 2007, 27(2): 83-86.
- [6] Le Cam. Mechanism of Fatigue Crack Growth in Carbon Black Filled Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2004, 37(13): 5011-5017.

Effect of Reduction of Zinc Oxide Amount on the Properties of Rubber Compound for Side Bearing

He Chunjiang¹, Zhang Guowen¹, Zhang Xianqing², Yang Weijian¹, Wu Zhiqiang¹

(1. Metals and Chemistry Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China;

2. Standards and Metrology Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The effect of reduction of zinc oxide amount on the properties of the rubber compounds for the side bearing of secondary suspension on diesel locomotive and its influence on the performance of the finished rubber bearing parts were investigated. The addition amount of zinc oxide was reduced from original 5 phr to 3 phr. The experimental results showed that t_{10} and t_{90} of the compound were shortened. The hardness, modulus, tensile strength and compression set of the vulcanizates were unchanged, the tear strength increased, the temperature increase in dynamic compression test was reduced, and the flex cracking resistance was improved. The vertical stiffness and shear stiffness of the finished rubber parts decreased slightly. The vertical deformation, change of vertical stiffness and change of shear stiffness after fatigue test were reduced. The temperature increase of the rubber parts due to dynamic fatigue was reduced. The test results indicated that the fatigue resistance was improved.

Keywords: rubber side bearing of secondary suspension on locomotive; zinc oxide; temperature increase due to dynamic compression; flex cracking; fatigue resistance