

# 杜仲橡胶在减震材料及制品中的应用研究

陈彰斌, 黄自华, 董晶晶, 李远, 杨军

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 研究杜仲橡胶与天然橡胶(NR)以及氯丁橡胶(CR)并用胶的性能及其在球形关节和空气弹簧减震制品中的应用。结果表明, 在NR和CR中分别并用少量杜仲橡胶, 可以在保持原胶料综合性能基本不变的前提下, 大幅提高NR和CR的耐屈挠性能, 并能提高相应减震制品的耐疲劳性能。

**关键词:** 杜仲橡胶; 天然橡胶; 氯丁橡胶; 减震制品

**中图分类号:** TQ332.2; TQ336.4<sup>+</sup>2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)03-0165-04

杜仲橡胶是产自杜仲树的天然高分子材料, 在国际上被习惯地称为古塔波胶或巴拉塔胶, 是目前除三叶天然橡胶(NR)之外世界上最具开发前景的第二天然橡胶。

杜仲橡胶化学组成与NR相同, 但结构上互为异构体, NR为顺式1,4-结构, 杜仲橡胶为反式1,4-结构, 导致两者之间性能存在较大差异。杜仲橡胶由于易结晶, 曾长期作为硬质塑料使用<sup>[1-2]</sup>。严瑞芳<sup>[3]</sup>发现了杜仲橡胶硫化过程的三阶段特性, 分别对应3种性能及用途迥然的材料: 热塑性材料、热弹性材料及橡胶型材料, 进一步拓展了杜仲橡胶的应用领域<sup>[4-6]</sup>, 如用作医用功能材料、形状记忆材料和绿色轮胎原料等。朱峰等<sup>[7]</sup>研究发现适量杜仲橡胶与NR及顺丁橡胶(BR)并用硫化胶定伸应力和硬度提高, 滚动阻力和压缩生热降低, 耐疲劳性能优异。

近年来, 我国杜仲橡胶产业化取得了一系列实质性进展, 河南灵宝、陕西安康等杜仲产业基地已实现批量化生产并供给国内外用户, 湘西老爹生物有限公司、湖北老龙洞杜仲开发有限公司等企业即将建成百吨级杜仲橡胶生产装置, 为杜仲橡胶在各领域的规模化应用奠定了坚实基础。青岛科技大学黄宝琛等<sup>[8]</sup>采用本体沉淀聚合方法合成高反式1,4-聚异戊二烯(TPI, 又称人工合成杜仲橡胶)并成功实现了产业化<sup>[9-11]</sup>。

**作者简介:** 陈彰斌(1987—), 男, 江西萍乡人, 株洲时代新材料科技股份有限公司工程师, 主要从事高分子材料配方设计和加工研究。

现代机车车辆大量使用各种减震橡胶制品作牵引、减震、支承之用<sup>[12]</sup>, 杜仲橡胶具有动态生热低、动态疲劳性能好等特性。本工作研究杜仲橡胶对球形关节和空气弹簧耐疲劳性能的影响, 以促进其在轨道交通减震制品领域的应用。

## 1 杜仲橡胶的特性

杜仲橡胶微观链结构最典型的三大特征是双键、链柔性和反式有序性<sup>[13]</sup>。由于杜仲橡胶分子链中存在双键, 因此可采用硫黄硫化体系进行加工; 链柔性是使其成为弹性体的基础; 反式有序性使其具有较强的结晶性。其中链柔性和反式有序性是一对矛盾体, 大分子链的有序性易导致结晶, 使杜仲橡胶无法表现出宏观弹性, 此时可以通过杜仲橡胶的双键进行硫化交联, 通过控制交联程度来实现对结晶的抑制, 使其成为柔软的弹性体。

杜仲橡胶基本特性及与TPI的对比见表1<sup>[14]</sup>。

从表1可以看出, 杜仲橡胶的反式1,4-结构含量和结晶度略高于TPI, 熔点明显低于TPI, 二者常规物理性能相差不大。

## 2 杜仲橡胶与其他橡胶并用

杜仲橡胶单纯用作可硫化的弹性体时, 其综合性能并不理想, 通常与其他橡胶并用。在减震橡胶制品中, 杜仲橡胶常与NR或氯丁橡胶(CR)并用。

### 2.1 与NR并用

NR/杜仲橡胶并用比对硫化胶物理性能的影响

表1 杜仲橡胶与TPI的基本特性对比

项 目	杜仲橡胶	TPI
反式1,4-结构质量分数	0.995	0.993
结晶度/%	27.7	27.0
相对分子质量 $\times 10^{-4}$	5.70	1.34
相对分子质量分布指数	2.74	2.83
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	49.8	55.6
热分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	347	353
邵尔A型硬度/度	98	96
拉伸强度/MPa	28.0	27.4
拉断伸长率/%	493	433
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	27	25

注:杜仲橡胶样品提取自杜仲翅果壳,产品编号为TMTEUG1307。

响如表2所示。从表2可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度和撕裂强度略有提高,拉伸强度、拉断伸长率和压缩永久变形均呈现降低趋势,300%定伸应力和耐热空气老化性能变化不大。

表2 NR/杜仲橡胶并用比对硫化胶物理性能的影响

项 目	NR/杜仲橡胶并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
邵尔A型硬度/度	67	68	69	70
300%定伸应力/MPa	15.0	15.6	15.5	14.2
拉伸强度/MPa	26.2	26.0	25.3	23.8
拉断伸长率/%	476	474	469	464
撕裂强度(裤形)/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	12	14	16	16
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	19	17	18	17
70 $^{\circ}\text{C}\times 96\text{h}$ 热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+2	+3	+3	+4
拉伸强度变化率/%	-13	-12	-14	-15
拉断伸长率变率/%	-3	-2	-4	-1

注:1)A型,压缩率25%,70 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ 。基本配方为NR/杜仲橡胶 100,炭黑 50,氧化锌 5,硬脂酸 3,硫黄 2.5,促进剂DM 0.7。

NR/杜仲橡胶并用比对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响如表3所示。从表3可以看出,随着杜仲橡胶用量的增大,NR/杜仲橡胶并用硫化胶无龟裂和出现6级龟裂的屈挠次数先增大后减小,当杜仲橡胶用量为20份时,并用胶的耐屈挠龟裂性能达

表3 NR/杜仲橡胶并用比对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响

疲劳次数 $\times 10^{-3}$	NR/杜仲橡胶并用比			
	100/0	90/10	80/20	70/30
无龟裂	24	41	104	66
6级龟裂	82	161	246	180

到峰值。

## 2.2 与CR并用

CR/杜仲橡胶并用比对硫化胶物理性能的影响如表4所示。从表4可以看出,在CR中并用20份杜仲橡胶后,硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率略有降低,压缩永久变形增大,耐热空气老化性能变化不大。

表4 CR/杜仲橡胶并用比对硫化胶物理性能的影响

项 目	CR/杜仲橡胶并用比	
	100/0	80/20
邵尔A型硬度/度	65	64
300%定伸应力/MPa	15.3	14.3
拉伸强度/MPa	21.2	20.5
拉断伸长率/%	484	444
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	12	15
70 $^{\circ}\text{C}\times 96\text{h}$ 热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	+2	+2
拉伸强度变化率/%	0	+2
拉断伸长率变化率/%	-7	-6

注:1)同表2注1)。基本配方为CR/杜仲橡胶 100,炭黑 30,氧化锌 5,硬脂酸 1,氧化镁 4,硫黄 0.8,硫化助剂 1。

CR/杜仲橡胶并用比对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响如表5所示。从表5可以看出,杜仲橡胶用量为20份的CR/杜仲橡胶并用胶无龟裂和出现6级龟裂的屈挠次数均大幅提高。

表5 CR/杜仲橡胶并用比对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响

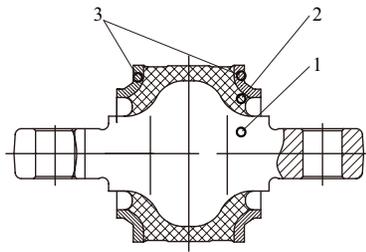
疲劳次数 $\times 10^{-3}$	NR/杜仲橡胶并用比	
	100/0	80/20
无龟裂	24	104
6级龟裂	82	246

## 3 杜仲橡胶在轨道交通减震制品中的应用

### 3.1 球形关节

球形关节主要由金属芯轴(或内金属套筒)、金属外套及中间的橡胶层构成,是一种连接两个彼此能作多向运动的零件的联接件,在各类机车车辆转向架上大量应用。球形关节的最主要破坏形式是疲劳破坏,其承载特性伴随着胶料疲劳过程中的硬度、刚度等特性一起发生变化,最终失去承载能力。球形关节剖面如图1所示。

机车转向架用球形关节疲劳载荷大,普通NR配方难以满足要求,将杜仲橡胶用于产品生产



1—金属芯轴;2—橡胶;3—金属外套。

图1 球形关节剖面示意

后,该球形关节顺利通过300万次疲劳试验,且刚度变化显著降低,具体产品检测结果见表6。

表6 杜仲橡胶对球形关节疲劳性能的影响

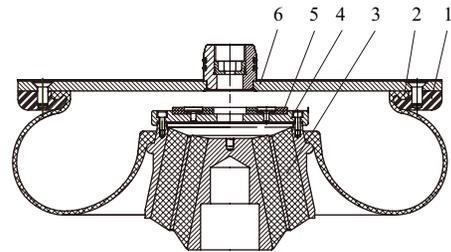
检测项目	NR/杜仲橡胶并用比		检测方法
	100/0	80/20	
径向刚度	19.02 kN·mm <sup>-1</sup>	18.82 kN·mm <sup>-1</sup>	径向加载30 kN,计算0~30 kN之间的刚度
一阶段	试验完成后样品外观无破坏	试验完成后样品外观无破坏	将样品安装于疲劳试验机台上,径向加载±20 kN,频率2 Hz,循环100万次,观察样品状态
径向试验	15.11 kN·mm <sup>-1</sup> 变化率为-20.56%	17.88 kN·mm <sup>-1</sup> 变化率为-4.99%	径向加载30 kN,计算0~30 kN之间的刚度
二阶段	完成580 795次后,样品严重破坏	试验完成后样品外观无破坏	将样品安装于疲劳试验机台上,径向加载±30 kN,频率2 Hz,循环200万次,观察样品状态
径向试验	11.39 kN·mm <sup>-1</sup> 变化率为-40.12%	16.51 kN·mm <sup>-1</sup> 变化率为-12.27%	径向加载30 kN,计算0~30 kN之间的刚度

注:基本配方为NR/杜仲橡胶 100,炭黑N330 35,氧化锌 10,硬脂酸 2,防老剂RD 2,耐寒增塑剂DOS 5,硫磺 1.5,硫化助剂 2.5。

### 3.2 空气弹簧

空气弹簧是一种帘线增强的橡胶囊,内充压缩空气,利用气体的可压缩性起弹簧作用,是一种减震橡胶制品,其橡胶囊结构与无内胎轮胎相似,由内胶层、外胶层、帘布增强层及钢丝圈组成。耐屈挠龟裂性能是评价空气弹簧使用寿命的重要性指标。空气弹簧剖面如图2所示。

轨道交通机车车辆用空气弹簧通常采用CR作为主胶以达到耐老化的目的,杜仲橡胶与CR并用后用于空气弹簧的性能检测结果如表7所示。从表7可以看出,杜仲橡胶能显著改善胶料的耐屈挠



1—扣环;2—气囊;3—橡胶;4—压板;5—磨耗板;6—上盖板。

图2 空气弹簧剖面示意

表7 并用杜仲橡胶空气弹簧胶料的耐屈挠性能及产品的耐疲劳性能

项 目	CR/杜仲橡胶并用比	
	100/0	80/20
胶料耐屈挠性能		
未出现龟裂的屈挠次数	5 000	470 000
屈挠46万次的龟裂等级	3	1
屈挠79万次的龟裂等级	6	1
屈挠100万次的龟裂等级	6	1
达到6级的屈挠次数×10 <sup>-4</sup>	85	大于200
产品耐疲劳性能 <sup>1)</sup>	130万次疲劳试验 样品出现裂纹	250万次疲劳试 验后样品完好

注:1)标准状态下,振幅 ±38.5 mm,频率 3 Hz。基本配方为CR/杜仲橡胶 100,炭黑N550 40,氧化镁 4,氧化锌 5,硬脂酸 0.5,防老剂MB 2,防老剂ODA 2,硫化助剂 1,防焦剂CTP 0.3。

性能以及产品的耐疲劳性能。

综上所述,杜仲橡胶在球形关节和空气弹簧中的应用取得了理想效果,产品耐疲劳性能得到大幅提高,应用前景令人期待。

### 4 结语

(1) 分别在NR和CR中并用少量杜仲橡胶,可以在保持原胶料综合性能基本不变的前提下,大幅提高耐屈挠性能。

(2) 并用杜仲橡胶可显著改善球形关节和空气弹簧产品的耐疲劳性能。

### 参考文献:

- [1] 李芳东,杜红岩. 杜仲[M]. 北京:中国中医药出版社,2001:182-280.
- [2] 严瑞芳,胡汉杰. 杜仲胶的研究与开发[J]. 中国科学基金,1994(1): 51-55.
- [3] 严瑞芳. 一种古老而又年轻的天然高分子——杜仲胶[J]. 高分子通报,1989(2):39-44.
- [4] 傅玉成. 杜仲胶记忆材料的性质与应用[J]. 高分子材料科学与工

- 程, 1992(4): 123-125.
- [5] 郑延龙. 医用临床成型塑胶板及其制备方法 [P]. 中国专利: CN 87101407, 1988-07-13.
- [6] 严瑞芳, 薛兆弘. 高弹性杜仲橡胶及其硫化弹性机理[J]. 弹性体, 1991, 1(3): 12-15.
- [7] 朱峰, 岳红, 祖恩峰, 等. 杜仲胶对三元共混硫化胶性能的影响[J]. 西安理工大学学报, 2006(22): 99-101.
- [8] 黄宝琛, 贺继东, 宋景社, 等. 高反式-1,4-聚异戊二烯的新合成方法[P]. 中国专利, CN 1117501, 1996-06-28.
- [9] Ioannis Arvanitoyannis, Ioannis Kolokuris, Atsuyoshi Nakayama, et al. Preparation and Study of Novel Biodegradable Blends Based on Gelatinized Starch and trans-1, 4-Polyisoprene (Gutta Percha) for Food Packing or Biomedical Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34(4): 291-302.
- [10] Shinya Takeno, Takeshi Bamba, Yoshihisa Nakazawa, et al. Quantification of trans-1,4-Polyisoprene in Eucommia Ulmoides by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008, 105(4): 355-359.
- [11] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/SBR共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 69-72.
- [12] Fan R Q, Meng G, Yang J, et al. Experimental Study of the Effect of Viscoelastic Damping Materials on Noise and Vibration Reduction within Railway Vehicles[J]. Journal of Sound and Vibration, 2009, 319(1): 58-76.
- [13] 严瑞芳. 杜仲胶研究新进展[J]. 化学通报, 1991(1): 1-6.
- [14] 王林, 宋传江, 胡天辉, 等. 本体法和溶液法合成反式-1,4-聚异戊二烯的结构对比分析[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(4): 281-284.

收稿日期: 2015-09-26

## Application of Eucommia Ulmoides Gum in Damping Materials and Products

CHEN Zhangbin, HUANG Zihua, DONG Jingjing, LI Yuan, YANG Jun

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

**Abstract:** The properties of eucommia ulmoides gum (EUG) /NR blends and EUG/CR blends were investigated, as well as the application of EUG in anti-vibration products, such as spherical joint and air spring. The results showed that the flexing resistance was greatly improved by adding a small amount of EUG in NR or CR, while the comprehensive properties were unchanged. At the same time, the fatigue resistance of the anti-vibration products was improved significantly.

**Key words:** eucommia ulmoides gum; NR; CR; anti-vibration product

### 兰州石化绿色橡胶热销

中图分类号: TQ333.1/.7 文献标志码: D

2016年1月6日, 兰州石化橡胶厂“环保丁腈橡胶技术开发及工业应用”和“高性能丁苯橡胶SBR1723开发与工业化试生产”顺利通过甘肃省科技厅组织的科研成果鉴定。这意味着兰州石化的橡胶产品在一些关键性能指标上超过欧盟对橡胶制品的要求。

为适应国内外市场对橡胶环保性能要求日趋严格的实际需要, 兰州石化加大技术研发力度, 环保型、高性能型丁苯橡胶产品已逐步实现对国内外知名企业的定制化生产。2015年, 兰州石化橡胶厂环保型丁腈橡胶4个牌号全部实现工业化生产的升级换代, 全年产量超过3万t, 投放市场后得到用户一致好评, 用环保型丁腈橡胶生产的橡胶制品逐步出口欧盟市场。与此同时, 丁苯橡胶SBR1723完成固特异公司定制化产量1 700多吨,

产品性能全部达到用户要求, 每年固定供货单达到6 000 t, 成为热销产品。

(摘自《中国化工报》, 2016-01-13)

### 一种防霉抗菌鞋用橡胶及其制备工艺

中图分类号: TS943.714 文献标志码: D

由浙江奥康鞋业股份有限公司申请的专利(公开号 CN 104530500A, 公开日期 2015-04-22)“一种防霉抗菌鞋用橡胶及其制备工艺”, 涉及的鞋用橡胶配方为: 天然橡胶 100~150, 丁苯橡胶 50~70, 填充剂 20~50, 氧化锌 5~7, 硬脂酸 1~2, 活性剂DEG 6~9, 防老剂SP 0.8~1.2, 促进剂CZ/NS 0.8~1, 促进剂TMTD/TS 0.2~0.3, 硫黄 1.5~2。该鞋用橡胶具有较好的防霉、抗菌和防潮功能, 且使用寿命延长。

(本刊编辑部 赵敏)