

改性油膏对天然橡胶胶料性能的影响

刘永明^{1,2}, 李国洪³, 李现平³, 熊紫薇¹, 孟子毅¹, 严寅浩¹, 刘清亭^{1,2*}

(1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068; 2. 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068; 3. 十堰东森汽车密封件有限公司, 湖北 十堰 442000)

摘要:以改性油膏(硫化物处理的植物油)为增塑剂,并与炭黑N774和N330配合,研究其对天然橡胶(NR)胶料性能的影响。结果表明:改性油膏具有内润滑作用,可显著降低NR胶料的门尼粘度,改善加工性能;改性油膏在NR胶料混炼过程中熔融,促进橡胶分子流动,在胶料硫化后形成半结晶的玻璃态固体,与橡胶分子链发生交联,形成较稳定的复合体;改性油膏与炭黑N774等用量比(20:20和15:15)的NR胶料生热低,耐老化性能、动态力学性能和导热性能好。

关键词:改性油膏;天然橡胶;加工性能;动态力学性能;导热性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ332.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

利用弹性橡胶材料和与刚性材料(如金属)复合制成的具有减震功能的装置称为橡胶减震器。橡胶减震器具有结构调整简便、安装快捷和减震效果好等优点,被广泛应用于交通、建筑和工程等领域^[1]。为满足往复运动橡胶减震器长寿命的要求,其所用橡胶材料需具备加工性能良好、强度高和生热低等特点。橡胶材料的高强度一般通过大量添加高结构炭黑等补强填充剂来实现,但高补强填充剂对胶料加工性能、热性能和动态力学性能等影响较大,具体体现在:胶料混炼时分散困难、能耗高,硫化时流动性能差;成品缺陷率高,在高频应力-应变下导热性能差、使用寿命短^[2]。

在胶料中添加物理增塑剂(软化剂)是解决上述问题的一种简单而有效的方法。一般认为小分子物质进入橡胶分子之间可对胶料起到内润滑作用^[3],同时其具有传热能力,可提高胶料的导热性能。本课题采用改性油膏(硫化物处理的植物油,具有良好的导热性能和自润滑性能)作增塑剂,并与炭黑N774和N330配合,研究其对天然橡胶(NR)胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCRWF,马来西亚产品;炭黑N774和N330、

基金项目:绿色轻工材料湖北省重点实验室项目(201611B02)

作者简介:刘永明(1992—),男,山西朔州人,湖北工业大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工成型研究。

*通信联系人(liuqt@mail.hbut.edu.cn)

氧化锌、硬脂酸,莱茵化学(青岛)有限公司产品;改性油膏,上海景惠化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

LN-1L型橡胶密炼机,东莞利拿实业有限公司产品; $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机,广东湛江橡塑机械厂产品;GT-7080-32型门尼粘度计和MH-3000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;XQLB型平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六棱仪器厂产品;RG1-5型电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;MF-GZ-015型橡胶热空气老化箱,无锡苏南实验设备有限公司;831型弹性体试验台,美国MTS公司产品;Q800型动态力学分析(DMA)仪,美国TA公司产品;LFA467型激光法导热分析仪,德国耐驰仪器公司产品;JSM-6390LV型扫描电镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.3 试验配方

本研究主要考察改性油膏对NR胶料性能的影响,炭黑用量根据胶料邵尔A型硬度为(70 $\pm$ 1)度的指标确定。试验配方如表1所示。

1.4 胶料混炼

NR塑炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80 $^{\circ}\text{C}$,转子转速为50 $\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。胶料混炼在开炼机上进行,先加入塑炼胶,再依次加入小料、炭黑、改性油膏、硫化体系,混炼3 min后打三角包6次、薄通3次,出片。混炼胶停放24 h后使用。

表1 试验配方

组 分	配方编号				
	E-0	E-1a	E-1b	E-2a	E-2b
NR	100	100	100	100	100
改性油膏	0	20	20	15	15
炭黑N774	30	20	15	20	15
炭黑N330	40	50	50	50	50
硫化体系	4	4	4	4	4
其他	18	18	18	18	18

1.5 测试分析

(1) 动态力学性能: 采用DMA仪测试, 剪切模式, 频率为1 Hz, 应变为1%, 升温速率为 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $-20\sim+120^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 动静刚度比: 采用弹性体试验台测试, 位移为 $-5\sim+1\text{ mm}$, 载荷为 $-3\ 500\sim+100\text{ N}$, 频率为5, 25, 100 Hz。

(3) 导热性能: 采用激光法导热分析仪测试, 正方形试样边长为10 mm, 温度为 23°C , 热扩散系数 $(\alpha) = \lambda / \rho c_p$ (式中, λ 为传热系数, ρ 为密度, c_p 为比热容)。

(4) 断面形貌: 采用SEM对淬断断面形貌进行观察, 断面喷金处理。

(5) 其他性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和门尼粘度

胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。可以看出: 与未添加改性油膏的胶料相比, 添加改性油膏的胶料门尼粘度大幅减小, 表明改性油膏对NR具有良好的内润滑效果, 提高了胶料的流动性, 这是因为当胶料受到剪切作用时, 改性油膏的内润滑作用减小了橡胶分子之间以及橡胶分子与填料分子之间的摩擦, 使橡胶分子链更易于滑移^[4]; t_{10} 明显延长, 胶料的加工安全性能提高; F_L 和 $F_{\max}$ 略有降低, 表明改性油膏起到增塑剂的作用; 当改

表2 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号				
	E-0	E-1a	E-1b	E-2a	E-2b
门尼粘度ML[(1 + 4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	77.6	45.7	46.2	52.7	45.3
t_{10}/min	0.53	1.10	1.33	1.42	1.27
t_{90}/min	3.30	4.15	4.42	4.48	4.33
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.99	2.83	2.78	3.72	3.66
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.91	19.69	18.50	19.56	20.68

性油膏/炭黑N774用量比为1:1时, 胶料的 $F_{\max}$ 相当, 说明改性油膏参与了硫化反应, 胶料的硫化效应不变^[5]。

2.2 物理性能

胶料的物理性能如表3所示。可以看出, 与未添加改性油膏的胶料相比, 添加改性油膏的胶料硬度和拉伸强度略有下降, 100%定伸应力下降, 拉伸伸长率明显增大, 压缩永久变形略有增大, 这是改性油膏的内润化效应^[6]; 耐热老化性能下降。当炭黑N774/改性油膏用量比为1:1时, 等用量比的炭黑N774与改性油膏的协同效应使胶料的综合物理性能较好。

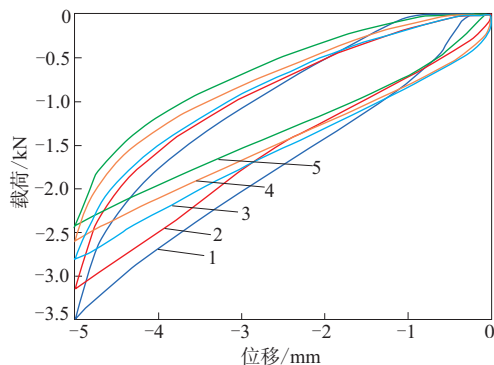
表3 胶料的物理性能

项 目	配方编号				
	E-0	E-1a	E-1b	E-2a	E-2b
邵尔A型硬度/度	72	70	69	70	69
100%定伸应力/MPa	4.32	3.32	3.05	3.13	3.32
拉伸强度/MPa	22.00	21.18	20.05	20.85	21.98
拉伸伸长率/%	458	544	546	480	533
压缩永久变形(70 $^{\circ}\text{C}\times$ 72 h)/%	22	24	24	23	23
70 $^{\circ}\text{C}\times$ 168 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+6	+5
100%定伸应力/MPa	3.66	2.80	2.29	2.34	3.00
拉伸强度/MPa	20.50	19.96	17.03	18.39	21.03
拉伸伸长率/%	442	411	403	369	426

2.3 动态性能

2.3.1 动静刚度

静态下胶料的轴向载荷-位移曲线如图1所示。对图中的载荷-位移封闭曲线面积进行积分, 得到E-0, E-1a, E-1b, E-2a, E-2b胶料的封闭曲面积值依次为3 707, 3 372, 3 539, 3 412和3 231, 说明加入改



配方编号: 1—E-0; 2—E-1a; 3—E-1b; 4—E-2a; 5—E-2b。

图1 静态下胶料的轴向载荷-位移曲线

性油膏会降低胶料静态剪切运动内耗,这是因为改性油膏的内润滑作用减少了橡胶分子间的内摩擦,从而降低了胶料静态弹性形变生热^[7-9]。轴向位移相同时添加改性油膏的胶料载荷值减小,这是因为微观上改性油膏可与橡胶分子形成交联键,但其交联密度小于传统硫化体系与橡胶形成的交联密度,从而降低了胶料刚性^[10]。炭黑N774/改性油膏用量比为1:1的E-1a胶料兼具两种优异特性,即具有较低的生热和较大的轴向位移作用力,这可能是等用量比的炭黑N774与改性油膏的协同效应所致。

不同频率下胶料的动静刚度比如图2所示。可以看出:与未添加改性油膏的胶料相比,添加改性油膏的胶料在各频率下的动静刚度比均增大,表明胶料的弹性降低,动态粘弹损耗增大,且在高频下这种影响更明显^[11];当炭黑N774/改性油膏用量比为1:1时胶料的动静刚度比增幅较小。

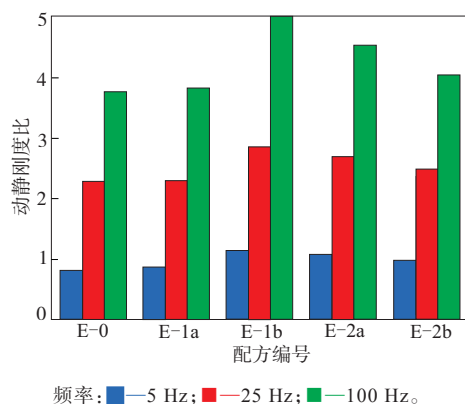
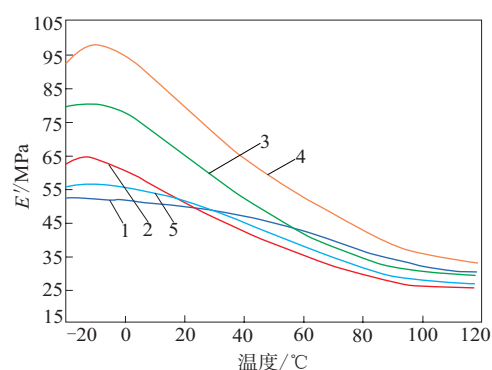


图2 不同频率下胶料的动静刚度比

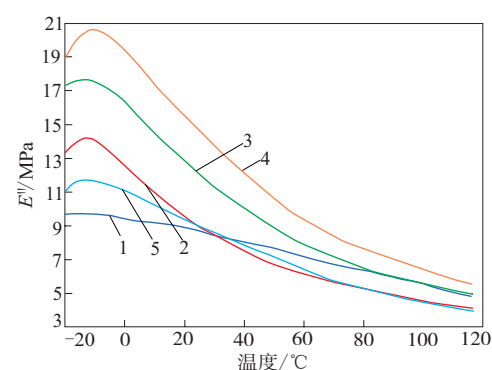
2.3.2 动态力学性能

胶料的动态力学性能如图3—5所示(E' , E'' 和 $\tan\delta$ 分别为储能模量、损耗模量和损耗因子)。可以看出:与未添加改性油膏的胶料相比, $-20\sim+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,添加改性油膏的胶料 E' , E'' 和 $\tan\delta$ 增大;等用量比的炭黑N774/改性油膏填充的胶料 E' , E'' 和 $\tan\delta$ 小于非等用量比的胶料。这可能是因为低温下油膏处于半结晶的玻璃态,呈现出高储能、高损耗,而炭黑N774能促进油膏的分散,降低半结晶程度^[12]。在 $25\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,炭黑N774/改性油膏等用量比的胶料 E' 和 E'' 小于未添加改性油膏的胶料,说明合理添加改性油膏可降低胶料的动



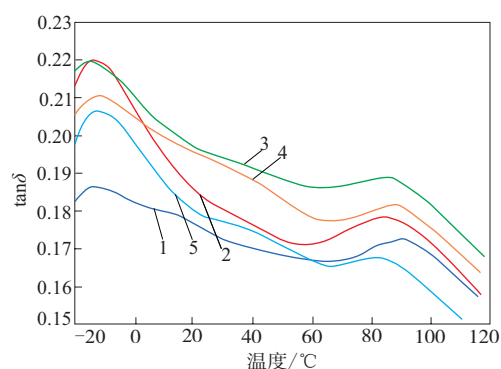
注同图1。

图3 胶料的 E' -温度关系



注同图1。

图4 胶料的 E'' -温度关系曲线



注同图1。

图5 胶料的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

态生热;等用量比的炭黑N774/改性油膏填充的胶料 $\tan\delta$ 小于非等用量比的胶料,说明等用量比的炭黑N774/改性油膏的协同效应明显。炭黑N774/改性油膏用量比为1:1的E-2b胶料在 $60\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 小于未添加改性油膏的胶料,说明其保持了较好的粘弹性。

2.4 导热性能

胶料的热扩散系数如表4所示。可以看出,添加改性油膏料可有效提高胶料的传热能力,且改性油膏用量大,胶料的热扩散系数大。这是因为改性油膏本身的传热能力大于炭黑,同时结晶后的导热网络结构加强,有助于橡胶制品使用过程中及时散热,延长使用寿命^[13]。

表4 胶料的热扩散系数 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

配方编号	热扩散系数	配方编号	热扩散系数
E-0	0.157	E-2a	0.189
E-1a	0.201	E-2b	0.167
E-1b	0.206		

2.5 SEM和能谱分析

未添加改性油膏胶料的SEM照片如图6所示,添加改性油膏胶料(E-1b配方)的SEM照片和胶料中改性油膏(短条状固体)的能谱如图7所示,改性油膏的SEM照片及其能谱如图8所示。可以看出,改性油膏为块状固体,添加改性油膏的胶料较未添加改性油膏的胶料出现形态不一的短条状固体,说明短条状固体即为改性油膏;改性油膏与胶料中改性油膏的主要元素均为碳、氧和硫,而胶料

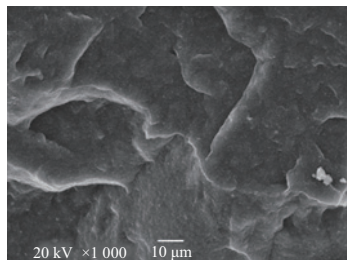


图6 未添加改性油膏胶料的SEM照片

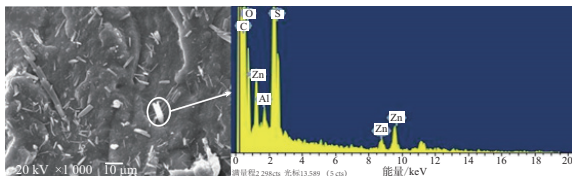


图7 添加改性油膏胶料的SEM照片和能谱

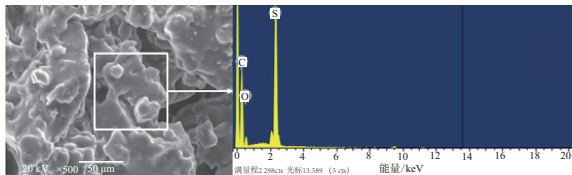


图8 改性油膏的SEM照片和能谱

中改性油膏还含有少量锌和铝。结合其他性能试验结果可以推测:改性油膏常态为块状固体,在胶料混炼过程中(温度为100℃以上)熔融,有助于橡胶分子链移动;在胶料硫化后形成半结晶玻璃态固体,并与橡胶分子发生交联,形成稳定的复合结构,提高胶料的物理性能和导热性能^[14]。

3 结论

(1) 改性油膏作为物理增塑剂具有内润滑作用,可显著降低NR胶料的门尼粘度,改善其加工性能。

(2) 改性油膏与炭黑N774等用量比(20:20和15:15)的NR胶料综合性能较好,生热低,耐老化性能、动态力学性能和导热性能良好,这有利于延长NR制品的使用寿命。

(3) 改性油膏在NR胶料混炼过程中熔融,有助于橡胶分子流动;在胶料硫化后形成半结晶的玻璃态固体,与橡胶分子链发生交联,形成较稳定的复合体。

参考文献:

- [1] 于勇,商宏超.片状材料和树脂对橡胶损耗因子的影响[J].橡塑资源利用,2009(6):20-21.
- [2] 王进文.混炼技术进展[J].世界橡胶工业,2009,36(5):34-39.
- [3] 陈振勇,陈朝晖.增塑剂RF50在NR中的应用[J].橡胶工业,2011,58(4):218-222.
- [4] 肖建平,岑兰,邹梦娇,等.丁苯橡胶接枝马来酸酐对白炭黑/丁苯橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(11):660-664.
- [5] 郝振强.含硫润滑油添加剂开发及应用研究[D].郑州:郑州大学,2006.
- [6] 王雷,吴文彪,杨绪迎.高性能EPDM/炭黑复合材料的制备与性能研究[J].橡胶科技,2012,10(7):17-21.
- [7] 冯华东.绿色高性能胎面橡胶的设计合成及性能研究[D].北京:北京化工大学,2008.
- [8] Athanasios A M, George D M. Mechanical Models for Shear Behavior in High Damping Rubber Bearings[J]. Soil Dynamics & Earthquake Engineering, 2016, 90:221-226.
- [9] 陈益艺,赵素合,郑蕊,等.线型溶聚丁苯橡胶微观结构对其性能的影响研究[J].橡胶工业,2017,64(10):568-572.
- [10] 蒋安立.填充剂和交联结构对橡胶低温性能的影响[J].世界橡胶工业,1994,21(1):17-23.
- [11] 陈平,黄自华,姜其斌.减振橡胶动静刚度比研究[J].特种橡胶制品,2012,33(6):37-40.
- [12] 胡小玲.炭黑填充橡胶黏超弹性力学行为的宏观研究[D].湘

- 潭:湘潭大学,2013.
- [13] 杨奔腾子,黄川斌,陈军,等. 氮化硼/碳纳米管对乙烯基聚二甲基硅氧烷导热性能影响的研究[J]. 橡胶工业,2017,64(2):89-93.
- [14] 燕晓飞. PP/POE热塑性弹性体的制备和性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2009.
- 收稿日期:2017-12-19

Effect of Modified Factice on Properties of Natural Rubber Compound

LIU Yongming^{1,2}, LI Guohong³, LI Xianping³, XIONG Ziwei¹, MENG Ziyi¹, YAN Yinhao¹, LIU Qingting^{1,2}

(1. Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Green Light Industry Materials Hubei Key Laboratory, Wuhan 430068, China; 3. Shiyan Hutchinson-DFEDC Automotive Seals Co., Ltd, Shiyan 442000, China)

Abstract: In this research, the sulfur-modified factice (sulphide-treated vegetable oil) was used as a plasticizer, and combined with the carbon black N774 and N330, and its effect on the properties of natural rubber (NR) compound was studied. The results showed that, the modified factice had internal lubrication, it could significantly reduced the Mooney viscosity of NR compound and improved the processability; the modified factice melted to promote the flow of rubber molecular during the compound mixing. After the vulcanization, the modified factice which formed semi-crystalline glassy solid crosslinked with the rubber molecular chain to form a stable complex. The compound had low heat bulid-up, preferable anti-aging properties, dynamic mechanical properties and thermal conductivity when the amount ratio of modified factice and carbon black N774 were equal (20 : 20 and 15 : 15).

Key words: sulfur-modified factice; natural rubber; processability; dynamic mechanical property; thermal conductivity