

# 增塑剂种类对耐寒减震胶料性能的影响

袁维娜, 黄兆明, 张远喜\*, 李诗瑶, 李志祥

(震安科技股份有限公司 云南省工程结构减隔震应用工程研究中心, 云南 昆明 650041)

**摘要:** 研究增塑剂种类对耐寒减震胶料性能的影响。结果表明: 增塑剂种类对胶料硫化特性的影响在可控制范围内; 各增塑剂胶料的物理性能均满足建筑减震橡胶制品相关标准要求; 在 $-20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 各增塑剂胶料的损耗因子波动很小, 增塑剂DBP胶料在低温下的等效阻尼比和剪切储能模量保持率最大, 更适用于耐寒减震橡胶制品。

**关键词:** 增塑剂; 耐寒减震胶料; 阻尼性能; 动态力学性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>4; TQ336.4<sup>+</sup>2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2019)12-0921-04

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0921



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

增塑剂是广泛应用的高分子材料的加工原料之一, 用于橡胶中不仅能够提高胶料的塑性、流动性和粘合性, 便于成型加工等工艺操作, 而且有助于粉末状配合剂分散, 缩短混炼时间并降低能耗<sup>[1-2]</sup>。同时增塑剂能够改善胶料的某些物理性能, 如降低硬度、赋予较高的弹性和较低的生热, 降低玻璃化温度和脆性温度, 有利于提高橡胶制品的耐低温性能<sup>[3-4]</sup>。减震橡胶制品经常要在不同环境温度下工作, 低温下胶料松弛过程急剧减慢, 硬度、弹性模量和分子内摩擦增大, 弹性显著降低, 同时结晶橡胶在低温下快速结晶, 从而导致胶料低温下刚度逐渐增大、变脆, 致使减震橡胶制品失效<sup>[5-6]</sup>。

本工作以天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶为主体材料, 研究增塑剂种类对耐寒减震胶料硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响, 以期制得综合性能优异的耐寒减震胶料。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, SCRWF, 云南农垦集团产品; BR, 牌号

**基金项目:** 云南省高新技术产业发展项目(云高新产业发展201506)

**作者简介:** 袁维娜(1984—), 女, 山东日照人, 震安科技股份有限公司工程师, 硕士, 主要从建筑、桥梁减隔震橡胶制品的技术研究工作。

\*通信联系人(840456097@qq.com)

9000, 中国石化北京燕山石油化工有限公司产品; 炭黑N330, 中昊黑元化工研究设计院有限公司产品; 低温操作油(改性植物油), 上海麒祥化工科技有限公司产品; 耐极低温增塑剂(PlastHall 425), 沈阳东方昊灵化工有限公司产品; 癸二酸二辛酯(DOS)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 青岛海飞化学有限公司产品; 磷酸三辛酯(TOF), 上海景惠化工有限公司产品。

### 1.2 基本配方

NR/BR 80/20, 炭黑N330 80, 氧化锌 4, 硬脂酸 1.5, 石油树脂 20, 防老剂 3, 硫黄 1.5, 促进剂 1, 增塑剂(变品种) 15。

### 1.3 主要设备和仪器

$\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 型两辊开炼机, 上海机械技术研究所产品; XLB-DQ400 $\times 400\times 2$ 型平板硫化机, 辽宁阜新瀚邦机械制造有限公司产品; M2000-FAN型无转子硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 5 kN电子万能拉力试验机, 美特斯工业系统(中国)有限公司产品; DMA242C型动态热机械分析仪, 耐驰(上海)机械仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

采用两辊开炼机将NR和BR混炼均匀, 然后依次加入石油树脂、小料、炭黑、增塑剂、硫化体系, 混炼时间不超过30 min, 打三角包、薄通6遍, 下片, 停放8 h待用。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150

$^{\circ}\text{C}/12\text{ MPa}\times(t_{90}+5\text{ min})$ 。

硫化胶片在室温下停放24 h后进行各项性能测试。

### 1.5 性能测试

剪切性能按照GB/T 12830—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与刚性板剪切模量和粘合强度的测定 四板剪切法》和GB 20688.3—2006《橡胶支座 第3部分:建筑隔震橡胶支座》进行测试,试验条件为剪应变 100%,速度  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,循环次数 3次,取第3次循环的数据。动态力学性能测试条件为:温度范围  $-100\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,最大振幅  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,采用拉伸形变模式。

其余性能均按照相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

增塑剂种类对耐寒减震胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 增塑剂种类对耐寒减震胶料硫化特性(150 $^{\circ}\text{C}$ )的影响

项 目	增塑剂种类				
	低温操作油	PlastHall 425	DOS	DBP	TOF
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.97	3.01	3.45	3.27	3.11
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.10	9.86	9.32	9.44	9.27
$t_{10}/\text{s}$	545	587	486	452	393
$t_{90}/\text{s}$	1 077	1 254	918	785	619

从表1可以看出,增塑剂种类对胶料的 $F_L$ 和 $F_{\max}$ 影响不大,其中PlastHall 425胶料的 $F_{\max}$ 最大,低温操作油胶料的 $F_L$ 最小。增塑剂TOF胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 最短,PlastHall 425胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 最长,低温操作油胶料次之,即增塑剂TOF能明显缩短胶料的硫化时间,PlastHall 425和低温操作油可延长胶料的焦烧时间。

### 2.2 物理性能

增塑剂种类对耐寒减震胶料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,添加5种增塑剂的胶料拉伸强度均大于10 MPa,拉断伸长率均大于650%,剥离强度均大于 $10\text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ,能够满足建筑减震橡

表2 增塑剂种类对耐寒减震胶料物理性能的影响

项 目	增塑剂种类				
	低温操作油	PlastHall 425	DOS	DBP	TOF
邵尔A型硬度/度	65	68	64	65	66
100%定伸应力/MPa	0.72	1.02	0.85	1.1	0.91
300%定伸应力/MPa	1.56	2.57	2.04	3.01	2.41
拉伸强度/MPa	10.4	13.2	11.3	12.5	12.6
拉断伸长率/%	785	696	726	683	703
拉断永久变形/%	68	62	64	60	66
90 $^{\circ}$ 剥离强度/ ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ )	10.4	11.4	10.2	11.9	10.6
低温脆性温度/ $^{\circ}\text{C}$	-61	-58	-63	-61	-62

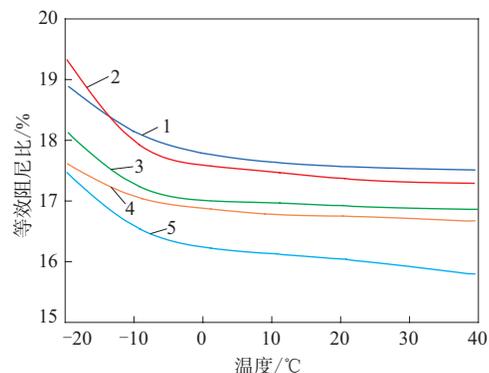
胶制品相关标准要求。其中,低温操作油胶料的定伸应力和拉伸强度最小,拉断伸长率和拉断永久变形最大;PlastHall 425胶料的硬度和拉伸强度最大,耐低温性能最差;DOS, DBP和TOF三种增塑剂胶料的物理性能差异较小;5种增塑剂胶料的低温脆性温度由低到高依次为DOS胶料、TOF胶料、DBP和低温操作油胶料、PlastHall 425胶料。

### 2.3 动态力学性能

#### 2.3.1 等效阻尼比-温度曲线和剪切储能模量( $G'$ )-温度曲线

增塑剂种类对耐寒减震胶料等效阻尼比-温度曲线和 $G'$ -温度曲线的影响分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出:5种增塑剂胶料的等效阻尼比和 $G'$ 均随温度的降低而增大;在试验范围内, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时胶料的等效阻尼比和 $G'$ 相对于基准温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的变化最大。



增塑剂种类:1—低温操作油;2—PlastHall 425;3—DOS;4—DBP;5—TOF。

图1 增塑剂种类对耐寒减震胶料等效阻尼比-温度曲线的影响

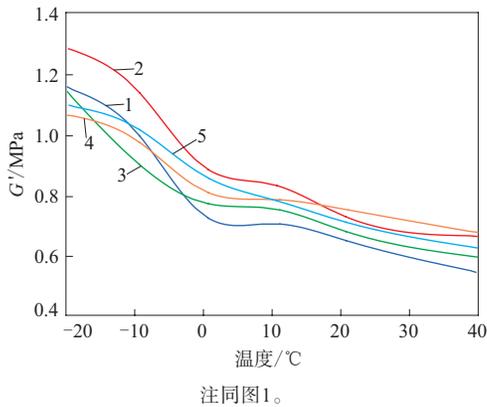


图2 增塑剂种类对耐寒减震胶料  $G'$ -温度曲线的影响  
-20 °C时胶料的等效阻尼比和  $G'$  相对于基准温度20 °C时的变化率如表3所示。

表3 -20 °C时耐寒减震胶料的等效阻尼比和  $G'$  相对于基准温度20 °C时的变化率 %

增塑剂种类	等效阻尼比变化率	$G'$ 变化率
低温操作油	+7.7	+75
PlastHall 425	+11.5	+77
DOS	+7.3	+68
DBP	+5.3	+41
TOF	+9.0	+54

从表3可以看出,几种增塑剂胶料低温下的等效阻尼比和  $G'$  变化率均在 +80%以内,因此均能满足建筑减震橡胶制品的相关标准要求。其中, DBP胶料的等效阻尼比和  $G'$  变化率最小,更适合耐寒减震橡胶制品在不同温度下使用的需求; TOF胶料次之。

### 2.3.2 损耗因子 ( $\tan\delta$ )-温度曲线

增塑剂种类对耐寒减震胶料  $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图3所示。

从图3可以看出: -20~40 °C温度区间内,各增塑剂胶料的  $\tan\delta$ 波动很小,其中 -20 °C时胶料的  $\tan\delta$ 由大到小依次为PlastHall 425胶料、低温操作油胶料、DOS胶料、DBP胶料、TOF胶料,这与 -20 °C时各种增塑剂胶料的等效阻尼比大小关系一致; -20 °C以下,胶料的  $\tan\delta$ 急剧变化。各增塑剂胶料中,PlastHall 425胶料的玻璃化温度 ( $T_g$ )最高,最大损耗因子 ( $\tan\delta_{\max}$ )最大,这是因为PlastHall 425对减小橡胶分子链间作用力的效果较差,低温下大分子间内摩擦较大,克服阻力运动

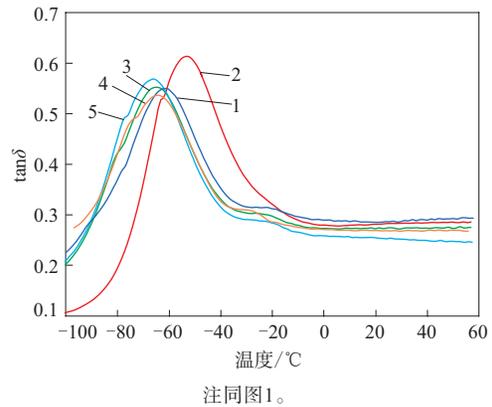


图3 增塑剂种类对耐寒减震胶料  $\tan\delta$ -温度曲线的影响

需要更多能量,所以胶料的  $\tan\delta$ 较大,降低胶料  $T_g$ 的效果较差; TOF胶料的  $\tan\delta_{\max}$ 次之,  $T_g$ 最低; DBP胶料、DOS胶料、低温操作油胶料的  $\tan\delta_{\max}$ 差异不大。

### 2.3.3 储能模量 ( $E'$ )-温度曲线

增塑剂种类对耐寒减震胶料  $E'$ -温度曲线的影响如图4所示,不同温度区间内胶料的  $E'$ 变化率如图5所示。

从图4可以看出,随着温度的降低,各增塑剂胶料的  $E'$ 均逐渐增大, -20~40 °C温度区间内波动较小,小于 -20 °C急剧增大,这与低温下胶料的等效阻尼比和  $G'$ 的变化规律基本相同。

从图5可以看出,各增塑剂胶料 -20与20 °C时的  $E'$ 变化率由大到小依次为低温操作油胶料、PlastHall 425胶料、DOS胶料、TOF胶料、DBP胶料。其中低温操作油胶料和PlastHall 425胶料低

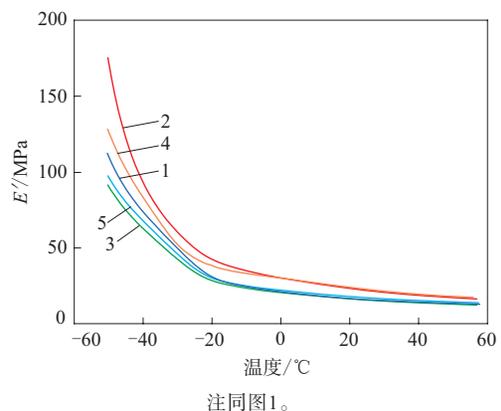
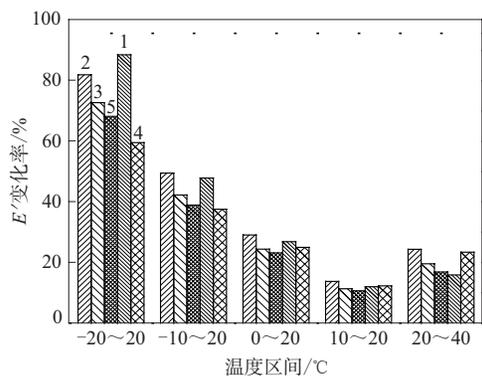


图4 增塑剂种类对耐寒减震胶料  $E'$ -温度曲线的影响



增塑剂种类: 1—低温操作油; 2—PlastHall 425; 3—DOS; 4—DBP; 5—TOF。

图5 不同温度区间内耐寒减震胶料的 $E'$ 变化率

温下的 $E'$ 变化率与 $G'$ 变化率排序不同。这可能是因为两种测试方法中, $G'$ 变化率比动态粘弹性测试更真实地反映了胶料低温下的结晶性,PlastHall 425胶料低温下结晶速率比低温操作油胶料快,造成其低温 $G'$ 变化率大于低温操作油胶料。

### 3 结论

(1) 增塑剂种类对耐寒减震胶料硫化特性的

影响均在可控制范围内,不影响其使用。

(2) 各增塑剂耐寒减震胶料的物理性能均满足建筑减震橡胶制品相关标准要求。

(3) 在 $-20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间,各增塑剂耐寒减震胶料的 $\tan\delta$ 波动很小,其等效阻尼比、 $G'$ 和 $E'$ 均随温度的降低而增大。DBP胶料的等效阻尼比、 $G'$ 和 $E'$ 的变化率最小,更能满足耐寒减震橡胶制品在不同温度下使用的相关要求。

### 参考文献:

- [1] 王亮燕,陶平,邹惠芳,等. 环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(3):245-249.
- [2] 冯静帅,张鹏,郝伟刚,等. 不同种类增塑剂对天然橡胶性能的影响[J]. 中国橡胶,2017,33(18):39-42.
- [3] 胡善军,丁继业,吴欣欣. 改性植物油在冬季轮胎胎面胶配方中的应用[J]. 轮胎工业,2017,37(6):351-355.
- [4] 高新文,王付胜,曹江勇,等. 铁道车辆单元制动缸用耐低温橡胶皮碗的研制[J]. 橡胶工业,2018,65(3):318-321.
- [5] 陈平. 减振橡胶制品耐低温性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.
- [6] 肖程远,谭莲影,杨瑞蒙,等. 耐低温减振橡胶的研制与应用[J]. 特种橡胶制品,2018,39(1):36-40.

收稿日期:2019-08-12

## Effect of Plasticizer Type on Properties of Cold-resistant and Damping Compounds

YUAN Weina, HUANG Zhaoming, ZHANG Yuanxi, LI Shiyao, LI Zhixiang

(Quakesafe Technologies Co., Ltd., Kunming 650041, China)

**Abstract:** The effects of plasticizer type on the properties of cold-resistant and damping compounds were investigated. The results showed that the influence on the vulcanization characteristics of the compounds was within the control range. The physical properties of the compounds with different plasticizers met the requirements of relevant standards for anti-seismic compounds for building applications. In the temperature range of  $-20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the loss factors of the compounds with different plasticizer changed slightly. The retention ratio of equivalent damping ratio and shear storage modulus of the compounds with plasticizer DBP at low temperature were the largest, so it was more suitable for the cold-resistant and damping compounds.

**Key words:** plasticizer; cold-resistant and damping compound; damping property; dynamic mechanical property