

综述·专论

耐寒橡胶材料的研究进展

孙宗学¹, 张晓莲², 周志峰¹, 季美琴¹, 张 焕¹, 陈 宏¹, 蔡 庆¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 海洋化工研究院有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要:综述耐寒橡胶材料的研究进展。阐明提高橡胶材料耐寒性能的根本方法在于增加橡胶分子链的柔顺性, 总结提高橡胶材料耐寒性能的方法: 橡胶共聚和化学改性(接枝、环氧化、异构化和构建互穿网络等)、橡胶并用、添加增塑剂、合理选用硫化体系和填充体系、优化整体配合体系等。指出精确合成具有特种结构的功能性耐寒胶种、开发环保型的功能性耐寒增塑剂、同时采用上述多个方法提高橡胶材料耐寒性能的重点研究方向。

关键词:耐寒橡胶; 耐寒性能; 共聚; 化学改性; 橡胶并用; 增塑剂; 配合体系

中图分类号: TQ332; TQ333

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)06-0471-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.06.0471



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶材料由于具有优异的减震性能, 被广泛地应用于汽车、轨道机车、桥梁和航空航天器等领域^[1-2]。随着科学技术以及这些领域的快速发展, 对橡胶材料性能的要求也越来越高。例如在航空航天、极地考察以及深海探测等中, 除了要求橡胶具有高强度、抗撕裂、耐介质、耐老化和绝缘等性能外, 还要求其在寒冷环境下具有良好的弹性。近年来, 高校和研究单位的科研人员以及企业的研发人员在提高橡胶材料的耐寒性能等方面进行了大量的探索工作^[3-4]。

1 橡胶材料耐寒性能的机理分析

橡胶材料的耐寒性能是指在一定的低温条件下橡胶材料保持高弹性等基本性能的能力^[5]。众所周知, 常温下的高弹性是橡胶材料的特性, 因此橡胶材料也被称为弹性体。玻璃化温度(T_g)和脆性温度(T_b)是衡量橡胶材料耐寒性能优劣的两个重要指标。以无定型聚合物^[5-6]为例分析, 在较低的温度下, 聚合物分子链被冻结, 处于玻璃态, 顾

名思义, 此时聚合物的模量较高, 聚合物如玻璃一般坚硬; 随着温度的升高, 聚合物进入转变区, 被冻结的链段开始解冻, 温度进一步升高, 聚合物进入高弹态, 此时聚合物的力学行为与弹性体相近; 第3个阶段称为粘流态, 此时聚合物为粘稠液体。从玻璃态到高弹态的转变过程为玻璃化转变, 所对应的温度为 T_g ; 从高弹态到粘流态的转变过程为粘流转变, 所对应的温度为粘流温度(T_f)。对于非结晶型橡胶材料而言, T_g 就是橡胶材料的使用下限温度。但是有些橡胶材料在高于 T_g 的一定温度范围内也会发硬变脆, 丧失使用性能, 该温度范围的上限即为 T_b 。非晶态线形聚合物的温度-形变曲线如图1所示。

此外, 表征橡胶材料耐寒性能的指标还有耐寒因数, 试验方法有吉门扭转试验和温度-回缩试验等^[7]。

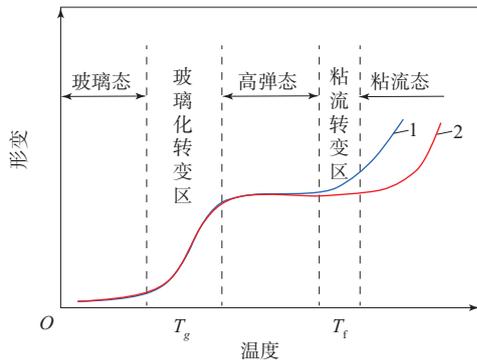
鉴于试验条件以及可实施的难易程度, 工业上常以 T_b 作为衡量橡胶材料耐寒性能优劣的指标。表1列举了一些常见橡胶材料的低温特性值^[8]。

作者简介: 孙宗学(1991—), 男, 山东临沂人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司助理工程师, 硕士, 主要从事橡胶配方设计和橡胶新材料的研究和应用工作。

E-mail: 1015092971@qq.com

引用本文: 孙宗学, 张晓莲, 周志峰, 等. 耐寒橡胶材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(6): 471-477.

Citation: SUN Zongxue, ZHANG Xiaolian, ZHOU Zhifeng, et al. Research progress of cold-resistant rubber materials[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(6): 471-477.



1—低相对分子质量聚合物;2—高相对分子质量聚合物。

图1 非晶态线形聚合物的温度-形变曲线
Fig.1 Temperature-deformation curves of amorphous linear polymer

表1 橡胶材料的低温特性值

Tab.1 Low temperature characteristic values of rubber materials

胶种	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	炭黑用量/份
顺丁橡胶(BR)	< -70	< -70	50 ¹⁾
天然橡胶(NR)	-62	-59	50 ¹⁾
丁苯橡胶(SBR)	-51	-58	50 ¹⁾
丁基橡胶(IIR)	-61	-46	50 ¹⁾
氯丁橡胶(CR)			
W型	-41	—	50 ¹⁾
WRT型	-40	-37	50 ¹⁾
丁腈橡胶(NBR)			
Hycar1041	-15	-20	50 ¹⁾
Hycar1042	-27	-32	50 ¹⁾
氯化丁基橡胶(HT-1068)	-56	-45	30 ²⁾
氯醚橡胶			
Hydrin100	-25	-19	30 ²⁾
Hydrin200	-46	-40	30 ²⁾
氯化聚乙烯橡胶(Hypa40)	-27	-43	40 ²⁾
丙烯酸酯橡胶(ACM)	—	-18	45 ²⁾
氟橡胶(FKM,G501)	—	-36	30 ³⁾
聚硫橡胶(FA)	-49	—	30 ³⁾
聚氨酯(PU)橡胶(聚酯型/醚型)	-32	-36	25 ³⁾

注:1)超耐磨炭黑;2)快压出炭黑;3)细粒子热裂解法炭黑。

可以发现大多数橡胶材料的 T_g 和 T_b 相差不大,而且橡胶材料只有在高弹态时才具有使用价值,因此,对同一橡胶材料选择 T_g 和 T_b 两个指标中较高的一个来表征其耐寒性能是比较合理的。

对于非结晶型橡胶材料来说,当环境温度低于 T_g 时,橡胶分子链被冻结,处于玻璃态,从而失去高弹性,因此提高非结晶型橡胶的耐寒性能需要降低其 T_g ,常见的方法如提高橡胶分子链的柔顺性和减小分子间作用力等。对于结晶型橡胶材料,

即使当环境温度远高于 T_g 时,当其达到最大结晶速度时仍呈结晶态,同样也会失去弹性,变得坚硬,所以提高结晶型橡胶耐寒性能的关键在于抑制其在低温条件下的结晶行为^[5]。

从本质上讲,橡胶材料的耐寒性能由橡胶分子链的结构决定^[5,9]。一般情况下,橡胶分子主链含有孤立双键($-\text{C}=\text{C}-$)和醚键($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)、侧基不含极性基团[如NR、BR和甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)等],橡胶分子链的柔顺性好,橡胶材料的耐寒性能好;橡胶分子主链含有孤立双键、侧基含有极性基团(如CR和NBR等),橡胶材料的耐寒性能稍差一些;橡胶分子主链中不含孤立双键、侧基上带有极性基团(如ACM和FKM^[10]等),橡胶分子链的柔顺性差,橡胶材料的耐寒性能差。总之,对于分子链段尺寸小、分子链内旋转活化能较低、分子间(内)作用力小的橡胶,橡胶材料的耐寒性能好。反之,对于分子间(内)相互作用力大、分子链柔顺性差,例如分子链含有极性基团、庞大侧基、产生化学交联(硫化)或者结晶的橡胶,橡胶分子链段运动的难度大,橡胶材料的 T_g 提高,耐寒性能变差。由于绝大多数橡胶材料都是硫化后使用的,因此,橡胶材料的耐寒性能还与其配合体系,如橡胶并用体系、硫化体系、增塑体系和填充体系等有关,情况比较复杂,往往受多种因素的共同影响。化学交联(硫化)会限制橡胶分子链的自由运动,使橡胶材料的耐寒性能变差;增塑剂可以增大橡胶分子链段运动的“自由体积”或者减弱分子间(内)作用力,对橡胶分子链段起到一种“润滑”的作用,使橡胶分子链段运动能力增强,可以提高橡胶材料的耐寒性能。

张伟等^[11]研究7种常见橡胶[NR、BR、SBR、三元乙丙橡胶(EPDM)、NBR、CR和MVQ]材料的 T_b 和低温硬度变化。试验结果表明:BR、SBR、EPDM和MVQ胶料的 T_b 较低,低温性能优于NR、CR、NBR1855和NBR4155胶料;从 $-40^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 冷冻后的硬度增长数据看,几种胶料的耐寒性能优劣排序为MVQ(NR)、SBR、EPDM、BR、NBR1855、CR126、NBR4155,当试验条件为 $-20^\circ\text{C}\times 168\text{h}$,几种胶料的耐寒性能优劣排序为MVQ、BR、NBR1855、NR、NBR4155。分析试验结果可以看

出: MVQ胶料的耐寒性能最好, 含有极性基团的NBR胶料的耐寒性能较差。因此, 可以根据橡胶材料的耐寒性能要求而合理地选用胶种。

2 提高橡胶材料耐寒性能的常用方法

提高橡胶材料耐寒性能的常见方法主要有: 橡胶共聚和化学改性(接枝、环氧化、异构化和构建互穿网络等)、橡胶并用、添加增塑剂、合理选用硫化体系和填充体系、优化整体配合等。

2.1 橡胶共聚

对于结晶型橡胶而言, 通过合理引入单体进行共聚, 可明显提高橡胶材料的耐寒性能, 即通过引入具有大侧基的单体等方式破坏橡胶分子链的规整性, 使得橡胶最大结晶速率温度下降, 同时降低 T_g , 进而提高橡胶材料的耐寒性能。对于极性的FKM, 其分子主链饱和, 且因为分子链含有氟原子, 分子间作用力较强, 因此具有优异的耐化学腐蚀性和热稳定性; 但FKM分子间作用力较大, FKM的耐寒性能较差^[12]。为此, 通过共聚在FKM分子中引入具有柔性结构的单体, 一方面可以增加分子链的柔顺性, 另一方面柔性结构对氟原子具有一定的屏蔽作用, 可以降低分子间作用力, 提高FKM的耐寒性能。

方博文^[13]将五种单体(癸二酸、丁二酸、衣康酸、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇)进行共聚, 通过调整合成配方, 成功制备了完全无定型(无结晶)的五元生物基聚酯弹性体。该新型弹性体与炭黑复合后得到的橡胶纳米复合材料的 T_b 为 $-55\text{ }^\circ\text{C}$ 。当外界温度低于 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 该橡胶复合材料的耐寒因数可达0.21, 其仍能保持较高的强度、较好的抗冲击性和弹性。

闫佳^[14]通过在ACM分子主链中引入耐油、耐低温的单体, 成功改善了ACM的耐寒性能。该法首先合成耐油、耐低温的单体二乙二醇单甲醚丙烯酸酯, 再使用该单体与丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和氯乙酸乙烯酯(提供硫化点)进行乳液共聚, 成功制备了 T_b 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的ACM。

赵云行等^[15]以2,4-甲苯二异氰酸酯、聚醚二醇、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷等为单体, 制备了一种密封件用PU弹性体, 研究了不同化学

结构的软段单体(聚醚二醇)、扩链剂、增塑剂用量以及预聚体中异氰酸酯基($-\text{NCO}$)含量对该PU弹性体力学性能和耐寒性能的影响。研究结果表明: 相较于四氢呋喃作为软段单体制备的PU弹性体, 3-甲基四氢呋喃/四氢呋喃共聚醚二醇作为软段单体制备的PU弹性体的低温弹性更优, 在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下的压缩耐寒因数可达0.43以上, 其具有优良的耐寒性能。

张国栋等^[16]以自制乙烯基封端聚二甲基硅氧烷为共聚物的封端剂, 将八甲基环四硅氧烷(D_4)与 γ -三氟丙基甲基环三硅氧烷(D_3F)共聚(形成的乙烯基封端 γ -三氟丙基甲基聚硅氧烷作为共聚单体, 提供硫化交联点), 得到了乙烯基封端的 γ -三氟丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物。一方面解决了MVQ/通用型氟硅橡胶共混物相容性差以及相应胶料耐疲劳性能差的问题; 另一方面由于引入了柔性的聚二甲基硅氧烷链段, 有效地改善了氟硅橡胶胶料耐寒性能差的缺点。当共聚物分子中氟硅物质的量分数分别为0.143, 0.286, 0.429, 0.571和1.000时, 胶料的 T_g 分别为 -134.4 , -131.3 , -121.5 , -102.3 和 $-65.1\text{ }^\circ\text{C}$, 可以看出: 共聚物分子中聚二甲基硅氧烷链段含量越高, 胶料的 T_g 越低, 耐寒性能越好。此外, 由于引入 D_4 单体, 减少了 D_3F 单体(价格较贵)用量, 从而降低了材料的生产成本。

2.2 橡胶化学改性

除橡胶共聚外, 橡胶化学改性也是提高橡胶材料耐寒性能的一种常用方法。常见的橡胶化学改性方法有接枝、环氧化、异构化和构建互穿网络结构等。

李明俊等^[17]为了改善NBR胶料的耐低温性能, 选用特种硅油在哈克转矩流变仪中对NBR进行熔融接枝改性。在NBR分子主链上接枝特种硅油单体, 以在NBR分子链中引入柔性侧链的同时减小分子间作用力。此方法可明显地提高NBR的压缩耐寒因数, 降低 T_b , 从而显著提高NBR胶料的耐寒性能, 同时对其耐油性影响不大。

董添等^[18]将BR与NBR共混以期提高NBR胶料的耐寒性能。为了提高BR与NBR的相容性, 先采用马来酸酐单体对BR进行接枝改性, 再将化学

改性后的BR与NBR进行共混。通过马来酸酐对BR接枝改性,不仅改善了BR与NBR的相容性,而且提高了NBR胶料的耐寒性能,提高了NBR制品在低温条件下的使用寿命。

董建军^[19]通过环氧化和异构化对NBR进行改性,以提高橡胶材料的耐寒性能。首先使用乙酸和双氧水对NBR进行环氧化改性,接着使用催化剂对分子链中剩余的碳碳双键($-C=C-$)进行加氢。通过傅里叶转换红外光谱(FTIR)对改性后橡胶进行表征,结果表明橡胶分子链中成功地引入了环氧基团,同时催化剂没有破坏环氧基团。进一步使用核磁共振氢谱(^1H-NMR)对环氧度和加氢度进行表征,结果表明不同环氧度的环氧氯化丁腈橡胶(E-HNBR)被成功制备。继续通过差示扫描量热(DSC)仪对E-HNBR进行表征,发现引入无规分布的环氧基团能够有效破坏橡胶的结晶性(但未能完全消除结晶性)。随后利用E-HNBR中部分环氧基团与酸酐反应,在E-HNBR分子链中引入酯基,对橡胶分子进行异构化,FTIR和 ^1H-NMR 谱证明环氧基团成功开环并与酸酐反应,得到一种新型的E-HNBR。DSC分析表明环氧基团和酯基的引入完全破坏了橡胶的结晶性(DSC谱中未出现结晶区域),由于将E-HNBR分子中部分环氧基团变为较为柔性的酯基,因此改善了橡胶分子链的柔顺性,与未改性的HNBR相比,接入庚酯基的E-HNBR的 T_g 由 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 $-34.1\text{ }^\circ\text{C}$,压缩耐寒因数由0.21增大到0.36,从而赋予了橡胶材料较好的耐寒性能。

陈春明^[20]采用原位聚合的方法,在FKM的丙酮溶液中合成了ACM,并选用不同硫化剂将ACM交联为一种网络,FKM交联为另一种网络,形成了ACM/FKM互穿网络结构。试验结果显示:由于ACM的引入,FKM的耐低温性能得到提高,ACM/FKM复合弹性体中两相的相容性较好,形成了完全相容的纳米尺度互穿弹性体网络;由于ACM的存在,有效减弱了FKM分子间的作用力,从而提高了复合弹性体的耐寒性能。

2.3 橡胶并用

耐寒性能较差的橡胶与耐寒性能较好的橡胶并用可以制备耐寒性能较好的并用胶。

杨金蒙^[21]利用橡胶并用的方法,以NBR为主胶种,结合少量耐寒性能较好的BR,得到了耐寒性能较好的并用胶,其可用作低温区域密封用橡胶材料,减少了密封用橡胶材料因为耐寒性能差而变硬发脆进而失效的现象发生。作者利用分子动力学分析方法,构建了不同并用比的NBR/BR并用胶分子模型,研究了NBR/BR并用胶的相容性。发现当BR用量不超过20份时,并用胶的相容性较好;在该范围内,随着BR用量不断增大,并用胶的 T_g 逐渐降低,当BR用量为20份时,并用胶的 T_g 较纯NBR胶料降低了 $13\text{ }^\circ\text{C}$ 。对低温下并用胶的性能进行分析,发现随着BR用量的增大,并用胶的模量稍有降低,说明加入BR的并用胶的耐寒性能提高。当加入15份BR时,并用胶在低温下的静态力学性能最优。

秦朝燕^[22]考虑到ACM具有优异的耐热性能和耐油性能,且ACM具有一定的极性,可以降低NBR分子间的作用力,同时考虑到ACM与NBR的溶解度参数相近,因此选用ACM对NBR进行并用改性。试验结果表明:当NBR/ACM并用比为85/15时,并用胶的 T_g 为 $-35\text{ }^\circ\text{C}$,在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 时的耐寒因数可达0.22;并用胶的耐热性能、耐油性能、耐寒性能和密封性能等综合较优。

2.4 添加增塑剂

增塑剂对橡胶的增塑机理^[5]主要有两方面:一方面,增塑剂的加入使橡胶内部的“自由体积”增大,橡胶分子链段的活动能力变强;另一方面,增塑剂的加入对橡胶分子极性基团起到一种“包裹”作用,可以降低橡胶分子间作用力。对于结晶型橡胶,增塑剂可以破坏其分子链的规整性,抑制结晶的发生,使橡胶最大结晶速率温度向低温移动,进而提高橡胶材料的耐寒性能。对于极性橡胶而言,加入极性增塑剂也可以改善橡胶材料的耐寒性能。这是因为增塑剂中的极性基团可以破坏极性橡胶分子链之间形成的氢键,降低橡胶分子间作用力,提高橡胶材料的耐寒性能。

高丙托等^[23]采用液体二元乙丙橡胶作为增塑剂,研究其对NR胶料硫化特性、物理性能以及耐低温性能的影响。研究结果显示,在NR胶料中添加5份液体二元乙丙橡胶,对胶料的硫化特性和物理

性能影响很小,但可以明显改善胶料的耐臭氧性能和耐低温性能。

刘勇等^[24]将新型环保型酯类增塑剂环己烷1,2-二甲酸二异壬基酯(DINCH)应用于NBR胶料中,探讨DINCH对NBR胶料性能的影响。试验结果表明,在增塑剂用量(18份)相同的情况下,与常见增塑剂(邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯和癸二酸二辛酯)相比,添加增塑剂DINCH的NBR胶料的压缩永久变形较小,拉伸强度和拉伸伸长率较高,定伸应力与添加癸二酸酯类的NBR胶料相近,耐溶剂抽出性能良好,耐寒性能稍优于添加邻苯二甲酸酯类增塑剂的NBR胶料。

周易文等^[25]研究了耐高温型醚酯混合型增塑剂TP-759对氟醚橡胶胶料硫化特性、流变性能、力学性能、低温性能的影响。试验结果表明:增塑剂TP-759用于氟醚橡胶胶料能够起到增塑作用,适量的增塑剂TP-759能够降低氟醚橡胶胶料的 T_g (5℃左右);添加增塑剂TP-759能改善氟醚橡胶胶料的加工流动性并对硫化有延迟作用,胶料的拉伸强度降低,硬度、拉伸伸长率和压缩永久变形增大;添加增塑剂TP-759能够提高氟醚橡胶胶料的压缩耐寒性能。

2.5 合理选用硫化体系

橡胶材料的耐寒性能与其硫化程度(交联密度)相关,往往随着交联密度的增大而变差^[5]。这是因为随着交联密度的增大,橡胶分子链段运动受限,所以会导致橡胶材料的 T_g 升高。但是不同硫化体系(不同交联键类型)对橡胶材料耐寒性能的影响不同。例如,NR胶料采用普通硫黄硫化(CV)体系时,硫化后胶料的 T_g 会提高20~30℃;采用有效硫化(EV)体系时,相较于采用CV体系,胶料的 T_g 会降低7℃;采用过氧化物或者辐射硫化时,相较于采用CV体系,胶料的 T_g 变化不大。这是因为采用硫黄硫化体系,当硫黄较多(CV体系)时,胶料的交联键多是多硫键,而且橡胶分子内能生成交联键,容易发生环化反应,使橡胶分子链段的活性降低;当减小硫黄用量(EV体系)时,胶料交联键既有适量的多硫键,也有适量的单硫键和双硫键,橡胶分子内生成结合硫的可能性降低,胶料的 T_g 上

升幅度较小;采用过氧化物或者辐射硫化的胶料体积膨胀因数较大,橡胶分子链段运动受限力度小一些,使得胶料的耐寒性能提高。但是,硫化体系对胶料耐寒性能的影响较为复杂,对于不同的橡胶配方体系,还需要作具体分析。

董超峰等^[26]研究EV体系和复合硫化体系(在EV体系的基础上添加硫化剂DCP)对NBR复合材料性能的影响。结果表明,采用复合硫化体系的胶料的 T_g 比采用EV体系的胶料降低5℃,胶料的耐寒性能更好。

2.6 合理选用填充体系

填充剂的加入会阻碍橡胶分子链段构象的改变^[5],一般会降低胶料的耐寒性能。以炭黑为例,当将其加入到橡胶基体中时,在胶料加工和硫化过程中,炭黑粒子与橡胶作用形成包容胶(在炭黑集体链枝状结构中“包藏”的橡胶,又称为吸留橡胶)和结合胶(由炭黑粒子与橡胶分子链之间的物理吸附和化学吸附作用产生)。包容胶和结合胶的性质与处于玻璃态的橡胶相近,因此,硫化胶的耐寒性能与炭黑的结构以及炭黑在橡胶基体中的分散等有关,形成的结合胶和包容胶越多,橡胶的耐寒性能越差。

2.7 优化整体配合

配合体系对橡胶材料耐寒性能的影响很大,但是配合体系对橡胶材料耐低温性能的影响比较复杂。通常来讲,如果一味追求耐低温性能的提高,可能会损害橡胶材料的其他性能,因此需要对橡胶材料整体配合体系进行优化,以使其达到一个较好的综合性能。

刘建文^[27]以聚醚型混炼型聚氨酯(MPU)为主体材料,通过优化配方,制备了兼顾耐低温性能和耐油性能且综合性能优良的橡胶材料,该橡胶材料的 T_g 为-40.5℃,耐臭氧性能较好,力学性能较优。

3 结语

提高橡胶耐寒性能的根本方法在于增加橡胶分子链的柔顺性。采用橡胶共聚和化学改性、橡胶并用、添加增塑剂等方法对提高橡胶材料耐寒性能效果比较显著。以下是几个提高橡胶材料耐

寒性能的重点研究方向:

(1) 随着高分子聚合方法的进一步发展,可以更加精确地合成特种结构的功能性耐寒橡胶品种;

(2) 由于对环保的要求愈来愈高,需要开发环保型的功能性耐寒增塑剂;

(3) 同时采用橡胶共聚和化学改性、橡胶并用以及优化整体配合体系等方法,以制得包括耐寒性能在内的综合性能优异的橡胶材料。

参考文献:

- [1] 孟婷. 耐低温橡胶的材料研究进展[J]. 橡塑资源利用, 2014(1): 16-18.
MENG T. Research progress of low temperature resistant rubber materials[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2014(1): 16-18.
- [2] 李冠, 邱俊明, 邱祖民. 耐低温橡胶的研究进展[J]. 弹性体, 2010, 20(3): 67-71, 85.
LI G, QIU J M, QIU Z M. Research progress on cold resistant rubber[J]. China Elastomerics, 2010, 20(3): 67-71, 85.
- [3] 袁维娜, 黄兆明, 张远喜, 等. 增塑剂种类对耐寒减震胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 921-924.
YUAN W N, HUANG Z M, ZHANG Y X, et al. Effect of plasticizer type on properties of cold-resistant and damping compounds[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(12): 921-924.
- [4] 常晓军, 吴治礼. 新型耐寒助剂的研究及其在轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2019, 66(10): 758-761.
CHANG X J, WU Z L. Study on new cold-resistant additive and its application in tire compound[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(10): 758-761.
- [5] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
WU Q Y. Polymer physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011.
- [6] 励杭泉, 张晨, 张帆. 高分子物理[M]. 北京: 中国轻工业出版社有限公司, 2009.
LI H Q, ZHANG C, ZHANG F. Polymer physics[M]. Beijing: China Light Industry Press, Ltd, 2009.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社有限公司, 2005.
YANG Q Z. Practical rubber technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd, 2005.
- [8] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社有限公司, 1997.
YANG Q Z. Modern rubber technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press Co., Ltd, 1997.
- [9] 王付胜, 高新文, 曹江勇, 等. 轨道车辆用耐低温橡胶减振元件的研究[J]. 铁道车辆, 2012, 50(11): 22-24, 33.
WANG F S, GAO X W, CAO J Y, et al. Research on low temperature resistant rubber damping components for rail vehicles[J]. Rolling Stock, 2012, 50(11): 22-24, 33.
- [10] 陈明伟, 高前, 李孔标, 等. 氟橡胶低温脆化性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6): 435-439.
CHEN M W, GAO Q, LI K B, et al. Study on low temperature brittleness property of FKM[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(6): 435-439.
- [11] 张伟, 张培亭, 肖建斌. 常用橡胶的低温性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2019, 40(4): 27-29.
ZHANG W, ZHANG P T, XIAO J B. Study on low temperature performance of common rubbers[J]. Special Purpose Rubber Products, 2019, 40(4): 27-29.
- [12] 黄丽. 高分子材料(第2版)[M]. 北京: 化学工业出版社有限公司, 2010.
HUANG L. Polymer materials (2nd Edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd, 2010.
- [13] 方博文. 生物基聚酯弹性体复合材料的耐低温、耐油及热老化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
FANG B W. Study on low temperature resistance, oil resistance and thermal aging resistance of bio based polyester elastomer composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [14] 闫佳. 丙烯酸酯橡胶分子的设计及耐寒性改进的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
YAN J. Molecular design and cold resistance improvement of acrylate rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [15] 赵云行, 贺春江, 杜卫超, 等. 聚醚二醇对耐低温聚氨酯弹性体性能的影响研究[J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(1): 12-15.
ZHAO Y X, HE C J, DU W C, et al. Study on effect of the polyether diols on low temperature properties of polyurethane elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(1): 12-15.
- [16] 张国栋, 郭继荣, 边高峰, 等. 乙烯基封端氟硅共聚物的制备及其橡胶性能的研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8): 41-43.
ZHANG G D, WU J R, BIAN G F, et al. Study on preparation of vinyl-terminated poly(methyltrifluoropropyl-dimethyl) siloxane and properties of its rubber[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8): 41-43.
- [17] 李明俊, 李玉玲, 边超, 等. 熔融接枝反应改性丁腈橡胶的研究[C]. 中国化学会第28届学术年会论文集. 成都: 中国化学会, 2012: 1-1.
LI M J, LI Y L, BIAN C, et al. Study on the NBR modified by the melt grafting reaction[C]. Proceeding of 28th Annual Conference of China Chemical Society. Chengdu: China Chemical Society, 2012: 1-1.
- [18] 董添, 冷传东, 高琳, 等. 丁腈橡胶/顺丁橡胶-接枝马来酸酐共混

- 物的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 12(30): 169-175.
- DONG T, LENG C D, GAO L, et al. Preparation and properties of nitrile butadiene rubber/butadiene rubber-g-MAH blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 12(30): 169-175.
- [19] 董建军. 环氧化氢丁腈橡胶的制备及其应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- DONG J J. Preparation and application of epoxidized hydrogenated nitrile butadiene rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [20] 陈春明. 氟橡胶的改性及其纳米尺度互穿网络形态研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
- CHEN C M. Study on modification of fluororubber and morphology of its nano interpenetrating network[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [21] 杨金蒙. 大型油浸式变压器密封用NBR/BR共混胶耐低温性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
- YANG J M. Study on low temperature resistance of NBR/BR blend for sealing of large oil immersed transformer[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020.
- [22] 秦朝燕. 丁腈与丙烯酸酯并用胶-金属复合密封垫片的制备与性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- QIN Z Y. Study on preparation and properties of NBR/ACM blend-metal composite gasket[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [23] 高丙托, 李云华, 郝伟刚. 液态乙丙橡胶改善天然橡胶低温性能的研究[J]. 中国橡胶, 2017, 33(15): 46-48.
- GAO B T, LI Y H, HAO W G. Improvement of low temperature properties of NR by liquid EPM[J]. China Rubber, 2017, 33(15): 46-48.
- [24] 刘勇, 林芳, 张婷, 等. 环保型增塑剂HEXAMOLLINCH对丁腈橡胶性能的影响[J]. 中国橡胶, 2012, 28(15): 46-48.
- LIU Y, LIN F, ZHANG T, et al. Effect of environment friendly plasticizer HEXAMOLLINCH on properties of NBR[J]. China Rubber, 2012, 28(15): 46-48.
- [25] 周易文, 栗付平, 蒋洪翌, 等. 增塑剂对氟醚橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(5): 22-25.
- ZHOU Y W, LI F P, JIANG H G, et al. Effect of plasticizer on property of fluoroether rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(5): 22-25.
- [26] 董超峰, 李东升, 李晓鹏, 等. 耐低温、耐油丁腈橡胶复合材料的制备[J]. 火箭推进, 2016, 42(4): 84-89.
- DONG C F, LI D S, LI X P, et al. Preparation of low-temperature resistant and oil resistant nitrile-butadiene rubber composite material[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(4): 84-89.
- [27] 刘建文. 耐低温橡胶密封材料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- LIU J W. Study on low temperature resistant rubber sealing material[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

收稿日期: 2020-12-23

Research Progress of Cold-resistant Rubber Materials

SUN Zongxue¹, ZHANG Xiaolian², ZHOU Zhifeng¹, JI Meiqin¹, ZHANG Huan¹, CHEN Hong¹, CAI Qing¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266071, China)

Abstract: In this paper, the research progress of cold-resistant rubber materials was reviewed. The fundamental method to improve the cold-resistant performance of rubber materials was to increase the flexibility of rubber molecular chains. The methods to improve the cold resistance of rubber materials were summarized as follows: rubber copolymerization and chemical modification (grafting, epoxidation, isomerization and building interpenetrating networks, etc.), blending rubbers, adding plasticizers, choosing reasonable vulcanization system and filling system, and optimizing overall compounding system. Finally, it was pointed out that the precise synthesis of functional cold-resistant rubber with special structure, the development of environmentally friendly functional plasticizers and effective combinations of above methods were key research directions to improve the cold-resistance of rubber materials.

Key words: cold-resistant rubber; cold-resistant performance; copolymerization; chemical modification; rubber blending; plasticizer; compounding system