

原材料·配方

天然橡胶胶料的耐低温性能研究

王贤彬, 赵庆彬, 李诗瑶, 杨永兵, 赵润梅

(震安科技股份有限公司, 云南 昆明 650041)

摘要:研究天然橡胶(NR)胶料的耐低温性能。结果表明,NR胶料的耐低温性能可以通过橡胶并用、改变填充剂和增塑剂种类、调整硫磺用量等方式进行提高。玻璃化温度低且与NR相容性好的增塑剂可以改善胶料的耐低温性能;选用低结构度炭黑可以明显改善胶料的耐低温性能;加入树脂对胶料的耐低温性能不利;促进剂并用对胶料的耐低温性能基本无影响,但硫磺用量对胶料的耐低温性能影响很大。

关键词:天然橡胶;耐低温性能;橡胶并用;炭黑;增塑剂;树脂;硫磺

中图分类号:TQ330.38;TQ332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)09-0693-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0693



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

胶料的耐低温性能主要由主体材料决定,不同橡胶胶料的耐低温性能差异很大,究其原因橡胶分子链段的柔性和排列规整性不同^[1]。柔性好的橡胶分子链段容易移动,胶料的耐低温性能好,柔性差的橡胶分子链段不容易移动,胶料的耐低温性能差;橡胶分子链越规整,越容易结晶,胶料的耐低温性能越好,橡胶分子链段排列越不规整,越不易结晶,胶料的耐低温性能也越好^[2-4]。为了改善天然橡胶(NR)胶料的耐低温性能,可以通过添加不同的填充剂、增塑剂和硫化体系来调整橡胶分子链段的柔性和排列秩序,从而改善胶料的耐低温性能^[5-8]。

本研究以NR为主胶种,研究橡胶体系、填充剂、增塑体系、硫化体系等对胶料耐低温性能的影响,以期改善胶料的耐低温性能。

1 实验

1.1 原材料

NR,SCR WF,云南农垦集团有限责任公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,顺式结构质量分数

为96%~98%,中国石化茂名石油化工有限公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;其他原材料均为市售工业品。

1.2 主要设备与仪器

XK-160型两辊开炼机和XLB-400×400×2(50T)型平板硫化机,南通市新科橡塑机械有限公司产品;MV-3000型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪和GT-7061-ND型低温脆性温度仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;CMT6503型电子拉力机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品。

1.3 试样制备

将NR置于两辊开炼机上多次薄通均匀后,按常规加料顺序加入配合剂混炼均匀,再薄通打6个三角包下片,混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为140℃×25 min。

1.4 测试分析

按照GB/T 12830—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与钢性板剪切模量和粘合强度的测定 四板剪切法》测试胶料从常温(23℃)到-20℃时的剪切模量变化率(反馈胶料的耐低温性能)。

作者简介:王贤彬(1983—),男,湖北黄石人,震安科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事建筑隔震橡胶支座的配方研发及工艺改进工作。

E-mail:284539524@qq.com

引用本文:王贤彬,赵庆彬,李诗瑶,等.天然橡胶胶料的耐低温性能研究[J].橡胶工业,2022,69(9):693-696.

Citation:WANG Xianbin,ZHAO Qingbin,LI Shiyao,et al.Study on low temperature resistance of NR compound[J].China Rubber Industry,2022,69(9):693-696.

2 结果与讨论

2.1 橡胶体系的影响

基础配方为NR/BR 100, 炭黑N330 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 耐低温增塑剂DOS 12, 防老剂RD 1.5, 防老剂4010NA 1.5, 硫黄 1, 促进剂NOBS 2。按照基础配方, 调整NR与BR的比例, 考察NR/BR并用比对胶料剪切模量及其变化率的影响, 结果如表1所示。

表1 NR/BR并用比对胶料剪切模量及其变化率的影响
Tab.1 Effect of NR/BR blending ratios on shear modulus and its change rates of compounds

NR/BR 并用比	剪切模量/MPa		剪切模量 变化率/%
	23 °C	-20 °C	
90/10	0.560	0.713	27.3
80/20	0.565	0.712	26.0
70/30	0.570	0.711	24.7
60/40	0.576	0.707	22.7
50/50	0.580	0.697	20.2
40/60	0.590	0.702	19.0

NR与某些耐低温性能较好的橡胶并用, 能够明显改善胶料的耐低温性能, 最常采用的是NR与BR并用^[9-11]。BR9000因顺式结构含量高, 易结晶, 其与NR并用而改进胶料的耐低温性能效果一般。顺式结构含量低的BR, 因其反式结构含量高, 不易结晶, 其与NR并用可以明显改善胶料的耐低温性能。

2.2 填充剂的影响

基础配方为NR 100, 填充体系(炭黑或白炭黑) 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 耐低温增塑剂DOS 12, 防老剂RD 1.5, 防老剂4010NA 1.5, 硫黄 1, 促进剂NOBS 2。按照基础配方, 在保持填充剂用量不变的情况下, 更换不同粒径炭黑和白炭黑, 考察填充剂对胶料剪切模量及其变化率的影响, 结果如表2所示。

常用橡胶填充剂有炭黑、白炭黑和无机填料

表2 填充剂对胶料剪切模量及其变化率的影响
Tab.2 Effect of fillers on shear modulus and its change rates of compounds

填充剂	剪切模量/MPa		剪切模量 变化率/%
	23 °C	-20 °C	
炭黑N115	0.600	0.840	40.0
炭黑N330	0.570	0.741	30.0
炭黑N774	0.450	0.563	25.1
炭黑N550	0.520	0.666	28.1
炭黑N990	0.390	0.468	20.0
白炭黑	0.710	0.866	22.0

等, 白炭黑和无机填料的耐低温性能优于炭黑, 但补强效果弱, 且影响胶料的粘接性能, 因此常用的橡胶填充剂仍以炭黑为主。炭黑的粒径、结构度不同, 对胶料的耐低温性能影响也不同: 炭黑的粒径越小、结构度越高, 吸油值越大, 所填充胶料的耐低温性能越差。从表2可以看出, 炭黑N550和N774填充胶料的耐低温性能优于炭黑N115和N330填充胶料。

2.3 增塑体系的影响

2.3.1 常用增塑剂

增塑剂作用机理目前有4种理论^[12]。(1) 润滑理论。增塑剂作为聚合物分子间的润滑剂, 其加入聚合物中可以使聚合物分子移动, 聚合物变得柔软。(2) 凝胶理论。聚合物变硬是由于聚合物分子中混合凝胶造成, 增塑剂可以分开凝胶, 允许分子移动。(3) 自由容量理论。聚合物分子链之间存在空间, 这些自由容量可以通过加入增塑剂来增大, 这也是增塑剂可以降低聚合物的玻璃化温度(T_g)的原因。(4) 机械理论。聚合物和增塑剂不是结合在一起, 因此增塑剂可以在聚合物间自由移动, 这是对于其他理论的一种补充。

目前NR常用增塑剂有3种: 第1种是芳烃油类增塑剂, 其与NR的相容性最好, 但耐低温性能较差; 第2种是环烷油类增塑剂, 其与NR的相容性居中, 耐低温性能也居中; 第3种是酯类增塑剂, 其与NR的相容性较差, 但耐低温性能最好^[13-15]。

为了实现胶料良好的耐低温性能, 通常需要使用 T_g 较低的增塑剂, 一般情况下添加的增塑剂的 T_g 越低, 胶料的耐低温性能越好, 目前市场上常用的增塑剂DOS、增塑剂DOP、增塑剂DOA、增塑剂hallstar TP-90B、增塑剂hallstar TP-95、环烷油KN4010、环烷油KN4006的 T_g 分别为-50, -39, -48, -46, -42, -25, -32 °C。

基础配方为NR 100, 炭黑N330 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 增塑剂 12, 防老剂RD 1.5, 防老剂4010NA 1.5, 硫黄 1, 促进剂NOBS 2。按照基础配方, 保持增塑剂用量不变, 更换不同种类, 考察增塑剂对胶料剪切模量及其变化率的影响, 结果如表3所示。

试验发现, 胶料的耐低温性能与增塑剂的 T_g 不呈正比例, 并非增塑剂的 T_g 越低, 胶料的耐低温性

表3 增塑剂对胶料剪切模量及其变化率的影响 Tab.3 Effect of plasticizers on shear modulus and its change rates of compounds			
增塑剂	剪切模量/MPa		剪切模量变化率/%
	23 ℃	−20 ℃	
增塑剂DOS	0.560	0.711	27.0
增塑剂DOP	0.530	0.757	42.8
增塑剂DOA	0.530	0.715	34.9
增塑剂hallstar TP-90B	0.540	0.702	30.0
增塑剂hallstar TP-95	0.540	0.756	40.0
环烷油KN4010	0.550	0.825	50.0
环烷油KN4006	0.530	0.774	46.0

能越好,其关键影响因素是增塑剂与NR的相容性,在增塑剂与NR的相容性极好的前提下,增塑剂的 T_g 越低,胶料的耐低温性能才越好。虽然酯类增塑剂的耐低温性能较好,但由于与NR的相容性较差,并不能达到改善NR胶料耐低温性能的目的,而芳烃油和环烷油类增塑剂与NR相容性较好,其 T_g 越低,对NR胶料耐低温性能的改善效果更显著,因此为了改善NR的耐低温性能,最好选用 T_g 较低、与NR相容性较好的芳烃油和环烷油类增塑剂。

2.3.2 树脂

基础配方为NR 100,炭黑N330 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,耐低温增塑剂DOS 12,树脂 3,防老剂RD 1.5,防老剂4010NA 1.5,硫黄 1,促进剂NOBS 2。按照基础配方,保持树脂用量不变,更换树脂种类,考察树脂对胶料剪切模量及其变化率的影响,结果如表4所示。

表4 树脂对胶料剪切模量及其变化率的影响 Tab.4 Effect of resins on shear modulus and its change rates of compounds			
树脂	剪切模量/MPa		剪切模量变化率/%
	23 ℃	−20 ℃	
苯乙烯茚树脂	0.570	0.820	43.8
酚醛树脂	0.590	0.890	50.8
145A	0.550	0.781	42.0
AD-120	0.520	0.728	40.0
AD-1600	0.540	0.761	41.0
PR-140	0.550	0.775	40.9

胶料常用树脂有增粘树脂和增硬树脂,增硬树脂能够提高胶料的模量和撕裂强度,增粘树脂能够降低胶料的模量,改善胶料的加工性能,根据胶料的性能及加工工艺要求,可以选择不同的树脂。增硬树脂一般是酚醛类,因带有苯环结构,其耐低温性能差,增粘树脂有石油树脂、脂肪族树脂等,其耐低温性能比增硬树脂好,但无论是增硬树脂还是增粘树脂对胶料的耐低温性能均不利,为了改善

胶料的耐低温性能,尽量不加或少加树脂。

2.4 硫化体系的影响

基础配方为NR 100,炭黑N330 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,耐低温增塑剂DOS 12,防老剂RD 1.5,防老剂4010NA 1.5,促进剂NOBS 2。按照基础配方,考察硫黄用量对胶料剪切模量及其变化率的影响,结果如表5所示。

表5 硫黄用量对胶料剪切模量及其变化率的影响 Tab.5 Effect of sulfur addition levels on shear modulus and its change rates of compounds			
硫黄用量/份	剪切模量/MPa		剪切模量变化率/%
	23 ℃	−20 ℃	
0.6	0.540	0.821	52.0
0.8	0.550	0.834	51.6
1.0	0.570	0.826	44.9
1.2	0.577	0.825	43.0
1.4	0.583	0.816	40.0
1.6	0.600	0.780	30.0

硫化体系主要包括硫化剂和促进剂,对于NR胶料,主要用硫黄作为硫化剂,促进剂有NOBS, CBS,DM等,不同促进剂并用可以提高胶料的硫化速度和交联密度,但对胶料的耐低温性能影响不明显,而硫黄用量对胶料的耐低温性能影响很大。通常,硫黄用量大时,胶料的交联密度大,多硫键多,橡胶分子链段不规整,胶料的耐低温性能好;硫黄用量小时,单硫键多,橡胶分子链段规整,胶料的耐低温性能差,因此为了提高胶料的耐低温性能,常增大硫黄用量。

3 结论

NR胶料的耐低温性能可以通过橡胶并用、改变填充剂和增塑剂种类、调整硫黄用量等方式进行提高,且具有一定规律性: T_g 低且与NR相容性好的增塑剂可以改善胶料的耐低温性能,即增塑剂的 T_g 越低、与NR相容性越好,改善效果越明显;选用低结构度炭黑可以明显改善胶料的耐低温性能;加入树脂会导致胶料的耐低温性能变差;促进剂并用对胶料的耐低温性能基本无影响,但硫黄用量对胶料的耐低温性能影响很大,可根据低温需求,适当调整硫黄用量。

参考文献:

[1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M].上海:复旦大学出版社, 1990:48.

- [2] 吕生华,梁国正,范晓东.高分子阻尼材料的研究进展[J].中国塑料,2001,15(12):1-6.
LYU S H, LIANG G Z, FAN X D. Research progress of damping polymeric materials [J]. China Plastics, 2001, 15 (12): 1-6.
- [3] 王作龄.日本减震橡胶制品专利集锦[J].世界橡胶工业,2001,28(1):27-32.
WANG Z L. Japanese patent collection of shock absorbing rubber products[J]. World Rubber Industry, 2001, 28 (1): 27-32.
- [4] 罗宁,张隐西.PVC/NBR共混型热塑性弹性体的形态结构[J].高分子材料科学与工程,1990,6(6):94.
LUO N, ZHANG Y X. Studies on the morphology and structure of PVC/NBR blend thermoplastic elastomer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1990, 6 (6): 94.
- [5] 郑兴邦,韦燕婵,罗明超,等.天然橡胶低温结晶性能分析[J].高分子通报,2019(4):65-72.
ZHENG X B, WEI Y C, LUO M C, et al. Analysis of low temperature crystallization properties of natural rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019 (4): 65-72.
- [6] 赵东升,窦钧,刘玉君.LNG/LPG船耐低温材料的焊接发展综述[J].船舶,2019,30(3):47-56.
ZHAO D S, DOU J, LIU Y J. Summary of welding development of low temperature resistant materials use in LNG/LPG carriers[J]. Ship & Boat, 2019, 30 (3): 47-56.
- [7] 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 additives and its application in tire compound [J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (10): 758-761.
- [8] 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.
- [9] 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. Study on improving low temperature performance of natural rubber by liquid ethylene-propylene rubber [J]. China Rubber, 2017, 33 (15): 46-48.
- [10] 王北海,郭万东.防老剂H对IPDI丁羟推进剂低温伸长率的影响[J].推进技术,1998,19(1):82-85.
WANG B H, GUO W D. Effect of antioxidant H on low temperature elongation of IPDI type HTPB propellants[J]. Journal of Propulsion Technology, 1998, 19 (1): 82-85.
- [11] 许东来,郑呈龙.隔震橡胶垫下部组件直埋技术在低温LNG储罐中的应用[J].工程技术开发,2021,48(19):87-88.
XU D L, ZHENG C L. Application of directly burying technology of lower part of isolation rubber pad in low-temperature LNG storage tank [J]. Building Technology Development, 2021, 48 (19): 87-88.
- [12] 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.
- [13] 孙建英,卿凤翎.高性能有机氟材料制备科学及应用进展[J].化工进展,2020,39(9):3395-3402.
SUN J Y, QING F L. Progress in preparation and application of high performance fluorinated organic materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (9): 3395-3402.
- [14] 刘备,王长顺,陈鸢飞.软化油成分对聚合物改性沥青及其卷材制品性能的影响[J].中国建筑防水,2020(z1):1-3,7.
LIU B, WANG C S, CHEN Y F. Influence of softening oil on the performance of polymer modified bitumen and its membrane products[J]. China Building Waterproofing, 2020 (z1): 1-3, 7.
- [15] 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.

收稿日期:2022-05-13

Study on Low Temperature Resistance of NR Compound

WANG Xianbin, ZHAO Qingbin, LI Shiyao, YANG Yongbing, ZHAO Runmei

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

Abstract: The low temperature resistance of natural rubber (NR) compound was studied. The results showed that the low temperature resistance of NR compound could be improved by rubber blending, optimization of the filler and plasticizer type, and adjustment on the sulfur amount. The plasticizer with low glass transition temperature and good compatibility with NR could improve the low temperature resistance of the compound. The low temperature resistance of the compound could be obviously improved by using low structural carbon black. The addition of resin was unfavorable to the low temperature resistance of the compound. The combination of accelerators had little effect on the low temperature resistance of the compound, but the sulfur addition level had a great effect on the low temperature resistance of the compound.

Key words: NR; low temperature resistance; rubber blending; carbon black; plasticizer; resin; sulfur