

# 耐高低温耐压橡胶弹性材料

余惠琴 刘晓红 张金明 景宽 陈雯

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**文 摘** 采用丁异戊橡胶作为主体材料,从补强体系、硫化体系和增塑剂三个方面分析了它们对橡胶高低温性能、耐老化性能和耐压性能的影响。粒径小、结构度高的炭黑和气相白炭黑并用可有效改善橡胶的力学性能;硫磺含量在0.8%~1.3%使得硫化橡胶既具备较好的高低温性能又兼顾较好的耐老化性能;增塑剂可有效调整橡胶硬度和耐压性能。并对研制的丁异戊橡胶弹性材料及其柔性接头构件耐高低温性能及耐压性能进行分析。结果表明,弹性材料高低温剪切性能及耐压性能表征结果能初步反映柔性接头构件的摆动性能及耐压性能。

**关键词** 丁异戊橡胶,补强剂,硫化体系,-40~+60℃,压缩

中图分类号:TQ333

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.010

## Resilient Material Using at Wide Temperature Range and High Pressure

YU Huiqin LIU Xiaohong ZHANG Jinming JING Kuan CHEN Wen

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

**Abstract** The work of this paper was focused on the effect of reinforcement, cure system and plasticizer on properties of vulcanized butadiene-isoprene rubber resilient material. The result showed that the resilient material had better mechanical property reinforced by the carbon black N330 or N220 than carbon black N770, according to the specific surface. With the addition of 0.8 to 1.3 parts sulfur, the resilient material had desirable characteristics at -40 to +60℃. The hardness and modulus of resilient material can be adjusted by adding of plasticizer. Furthermore, the property of the resilient material and the operational performance on flexible bearing were compared, the result showed that the shear properties at -40 to +60℃ and compress properties of the resilient material could represent the swing properties and compress properties of flexible bearing.

**Key words** Butadiene-isoprene rubber, Reinforcement, Cure system, -40 to +60℃, Compress

### 0 引言

现有橡胶材料中,高低温性能优异的硅橡胶力学性能低、粘接难度大,限制了它的使用范围;而市场现有其他橡胶材料性能宽温域适应差,如低温结晶变硬导致剪切模量急剧增加;高温热稳定性下降,无法满足宽温域使用要求。

丁异戊橡胶  $T_g$  可达-104℃,耐寒性能接近硅橡胶,而力学性能优于硅橡胶<sup>[1]</sup>。丁异戊共聚橡胶中,异戊二烯单元破坏了分子链规整性,丁异戊橡胶-50℃伸长耐寒系数达0.8以上,远远高于同样比例的顺丁橡胶/异戊橡胶共混胶(-50℃下的伸长耐寒系数为0.1),其物理性能介于顺丁橡胶和异戊橡胶之间。本

文以丁异戊橡胶作为主体胶,开展耐高低温耐压橡胶弹性材料研究,通过高低温剪切、耐压及耐老化性能分析,确定橡胶配方;在此基础上进行弹性材料应用性能分析,进一步验证材料表征方法及材料性能。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

根据不同配方进行橡胶混炼,按各自混炼胶硫化仪测试正硫化时间( $t_{90}$ )在平板硫化机上于150℃、5~7 MPa制备2 mm厚橡胶胶片及剪切、压缩试样。其中配方中主要原材料有:

丁异戊橡胶,国内合成;

N220、N330、N770 炭黑,4#气相白炭黑,硫磺等

均为市购。

## 1.2 性能测试

按照 GB/T528—1998 测定硫化胶拉伸强度、扯断延伸率、扯断永久变形;按照 Q/Gb58.1—87 在 Instron 4505 万能材料试验机进行橡胶剪切模量的测试;橡胶压缩试验在 Instron 4505 万能材料试验机进行,压缩速率为 1 mm/min,压缩载荷范围 0~20 kN,记录压缩载荷—位移曲线,压缩试样见图 1,橡胶厚度为(1±0.1) mm,面积为(25±0.1) mm×(20±0.1) mm。

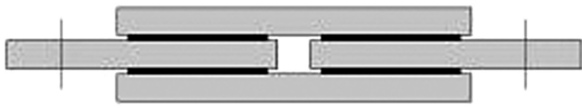


图 1 橡胶四重片压缩试样

Fig.1 Compress test sample of rubber

## 2 结果与分析

### 2.1 补强体系对丁异戊橡胶性能的影响

#### 2.1.1 炭黑品种对橡胶性能的影响

炭黑补强橡胶的三要素是粒径、结构度和表面活性,因此炭黑种类对橡胶的性能影响较大<sup>[2-3]</sup>。三种炭黑补强丁异戊橡胶性能见表 1。

表 1 炭黑品种对橡胶力学性能的影响

Tab.1 Effects of carbon black size on mechanical properties of vulcanized rubber

炭黑品种	拉伸强度 /MPa	扯断延伸率 /%	永久变形 /%	邵氏硬度 (A)
N770	9.8	720	10	32
N330	17.2	753	6	38
N220	18.9	808	8	38

结果表明,随着炭黑粒径的减小,炭黑结构度和比表面积增大,炭黑与橡胶结合产生的结合胶数量增多,导致橡胶力学性能明显提高,其中 N330 补强丁异戊橡胶拉伸强度比 N770 提高 75.5%,N220 补强丁异戊橡胶拉伸强度比 N770 补强丁异戊橡胶提高 82.6%,因此在丁异戊橡胶弹性材料配方中宜选用粒径较小的炭黑作为补强剂。

#### 2.1.2 炭黑、白炭黑共补强对橡胶性能的影响

炭黑、白炭黑是橡胶最常用的两种补强填料,但它们的补强效果有明显区别:炭黑补强橡胶具有较高的拉伸强度、撕裂强度和模量,而采用白炭黑补强的橡胶具有较好的撕裂强度、耐老化性能、粘接性能和较低的模量<sup>[4]</sup>。因此在丁异戊橡胶配方体系中,分析了炭黑和白炭黑配比对橡胶材料性能的影响,其中 C100 表示 100% 炭黑,C80 表示 80% 炭黑+20% 白炭黑,后面依次类推,测试结果见表 2。随着白炭黑比

例的增加,硫化胶拉伸强度呈下降趋势,扯断延伸率呈上升趋势,与此同时,橡胶永久变形也逐渐增加,导致橡胶回弹性下降。综合考虑弹性材料性能,白炭黑含量取 20%~40% 为宜。

表 2 不同比对丁异戊橡胶力学性能影响<sup>1)</sup>

Tab.2 Effects of carbon black content on mechanical properties of vulcanized rubber

补强剂配比	拉伸强度 /MPa	扯断延伸率 /%	永久变形 /%
C100	16.9	710	4
C80	15.7	754	8
C60	15.1	932	12
C40	9.3	1026	22

注:1)补强剂总份数不变,炭黑、白炭黑份数变化。

### 2.2 硫化体系对丁异戊橡胶性能的影响

#### 2.2.1 硫化体系对橡胶耐老化性能的影响

表 3 为不同硫化体系硫化后丁异戊橡胶老化前后力学性能。可以看出,低硫硫化体系和中硫硫化体系硫化成型的丁异戊橡胶拉伸强度相当,但前者扯断伸长率高于后者;高硫硫化体系成型的丁异戊橡胶拉伸强度较低。随着硫磺含量的增加,丁异戊橡胶 100℃/24 h 老化后强度保留率明显下降,与此同时,扯断延伸率保留率也逐渐下降,因此要确保丁异戊橡胶有较长的贮存寿命,硫化体系应选用硫磺含量较低者。

表 3 硫化体系对丁异戊橡胶力学性能影响

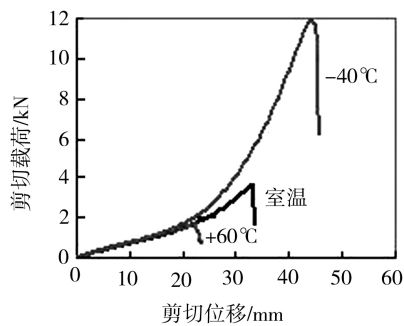
Tab.3 Effects of cure system on mechanical properties of vulcanized rubber

硫化体系	拉伸强度/MPa		扯断延伸率/%	
	老化前	老化后	老化前	老化后
低硫	17.2	15.4	753	665
中硫	17.3	12.5	666	542
高硫	14.2	7.2	587	348

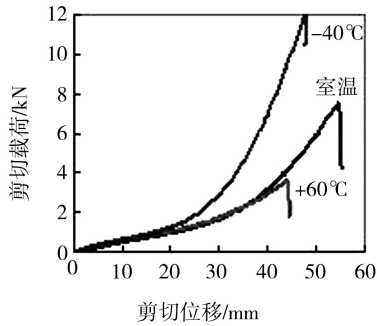
#### 2.2.2 硫化体系对橡胶高低温性能影响

三种不同硫化体系的丁异戊橡胶在不同温度下的剪切载荷—位移曲线见图 2,曲线前部近似直线段的斜率可表征橡胶的剪切模量。高硫硫化体系硫化橡胶在三个温度点下的剪切载荷—位移曲线前部几乎重合,但硫化橡胶在+60℃剪切强度很低,不能满足柔性接头 60℃使用需求。中硫硫化体系、低硫硫化体系硫化橡胶在室温、60℃下两条曲线前部均基本重合,但在-40℃下曲线发生偏离,其中低硫体系橡胶曲线偏离幅度更为明显,也就是说中硫体系低温性能优于低硫体系。

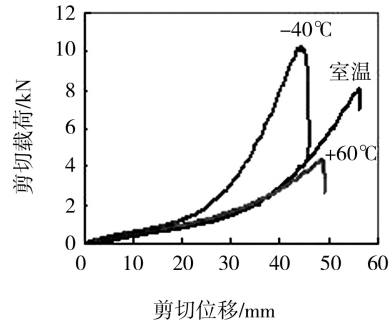
综合考虑丁异戊橡胶高低温剪切和耐老化性能,硫化体系选用低硫或中硫为宜。



(a) 高硫化体系



(b) 中硫化体系



(c) 低硫化体系

图2 丁异戊橡胶剪切载荷—位移曲线

Fig. 2 Shear stress-shear strain curves of butadiene-isoprene rubber

### 2.3 增塑剂对丁异戊橡胶性能的影响

加入低温增塑剂可在不影响橡胶低温性能的基础上降低橡胶剪切模量。随着低温增塑剂的增加,丁异戊橡胶邵氏硬度逐渐下降,与此同时橡胶剪切模量也随之下降。图3为几种不同硬度的丁异戊橡胶65℃压缩载荷—位移曲线,其中D0,邵氏硬度47,剪切模量0.55 MPa;D10,邵氏硬度42,剪切模量0.45 MPa;D20,邵氏硬度36,剪切模量0.37 MPa。可以看出压缩曲线位置与剪切模量呈对应关系,剪切模量高,则压缩位移小。

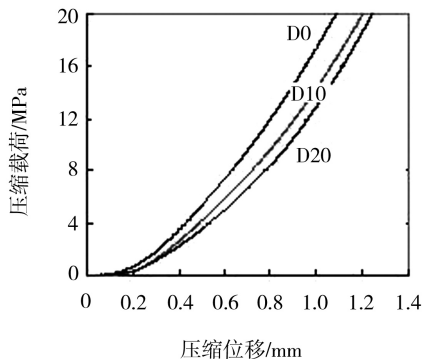


图3 丁异戊橡胶65℃压缩载荷—位移曲线

Fig. 3 Compress stress-compress strain curves of butadiene-isoprene rubber at 65℃

### 2.4 丁异戊橡胶在柔性接头上的应用情况

#### 2.4.1 弹性材料耐高低温性能与应用情况

按上述补强体系、硫化体系对丁异戊橡胶性能的影响以及不同硬度橡胶的技术需求,研制邵氏硬度40左右的耐高低温橡胶弹性材料,并用于柔性接头构件研制及构件性能分析。表4为丁异戊橡胶高低温剪切性能,柔性接头弹比力矩与温度关系见图4。

表4 丁异戊橡胶性能

Tab. 4 Property of butadiene-isoprene rubber

邵氏硬度	剪切强度 /MPa	343N下的剪切模量/MPa		
		室温	-40℃	+60℃
A				
38	5.31	0.40	0.47	0.38

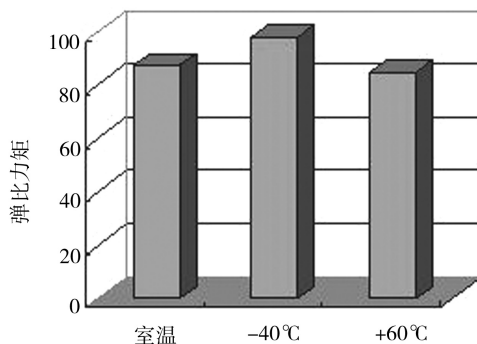


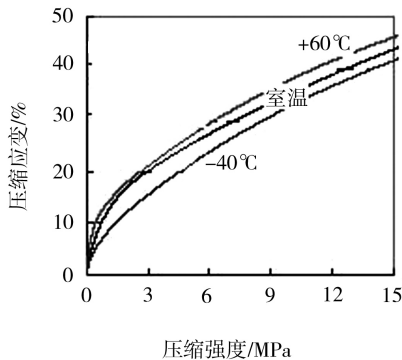
图4 丁异戊橡胶柔性接头-40~+60℃摆动试验结果

Fig. 4 Swing experiments result of butadiene isoprene rubber flexible joint at -40 to +60℃

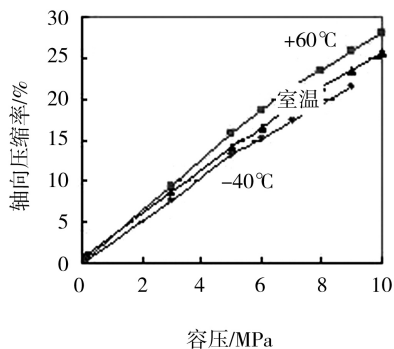
弹性材料剪切模量在-40~+60℃变化幅度与柔性接头低容压下弹比力矩的变化幅度基本吻合。

#### 2.4.2 弹性材料耐压性能与应用情况

弹性材料温度—压力—压缩应变关系曲线、柔性接头构件不同温度下轴向压缩率与容压关系曲线对比见图5。可看出,两种关系曲线变化规律基本一致。由于橡胶四重片平面试样与柔性接头构件球面结构存在区别,因此在相同的压缩强度下,丁异戊橡胶压缩应变略高于丁异戊橡胶柔性接头构件轴向压缩率。



(a) 弹性材料



(b) 柔性接头构件

图5 材料压缩性能与构件-40~+60℃压缩性能对比

Fig.5 Compress properties of butadiene-isoprene rubber material and flexible joint at -40 to +60℃

### 3 结论

采用丁异戊橡胶作为主体材料,从补强体系、硫化体系和增塑剂三个方面分析了它们对橡胶高低温性能、耐老化性能和耐压性能的影响。粒径小、结构度高的炭黑和气相白炭黑并用可有效改善橡胶的综合性能;中硫或偏低硫硫化体系使得硫化橡胶既具备

较好的高低温性能又兼顾较好的耐老化性能;增塑剂可有效调整橡胶硬度、模量和耐压性能。

对研制的丁异戊橡胶弹性材料及其柔性接头构件耐高低温性能及耐压性能分析结果表明,弹性材料高低温剪切性能及耐压性能表征结果能初步反映构件的高低温使用性能及耐压性能,在材料层面可为设计人员提供参考。

### 参考文献

[1] 杜凯等.高顺式丁二烯+异戊二烯共聚橡胶研究进展[J].特种橡胶制品,2005,26(2):37-41  
 [2] 张士齐,等.炭黑与NR的相互作用研究[J].橡胶工业,2009,56(1):15-19  
 [3] Omnès B. Effective properties of carbon black filled natural rubber; Experiments and modeling[J]. Composites: Part A,2008,39: 1141-1149  
 [4] Rattanasom N. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler[J]. Polymer Testing,2007,26:369-377

(编辑 李洪泉)

## 科技论文文摘的写作要求

### 1 文摘的概念与作用

文摘是对论文的内容不加注释和评论的简短陈述。其作用有二:(1)让读者尽快了解论文的重要内容,以补充题目的不足;(2)为科技情报人员和计算机检索提供方便。

### 2 文摘的分类

(1)报道性文摘:用来反映作者的主要研究成果,向读者提供论文中全部创新内容和其他定量、定性信息。篇幅以200~300字为宜,适合于实验研究和专题研究类论文。

(2)指示性文摘:只简单地介绍文章的主题,并适当介绍某些方法与论据,使读者对其主要内容有个概括的了解。篇幅以50~100字为宜,一般用于综述类文章。

(3)报道-指示性文摘:以报道性文摘表达论文中最有价值的那部分内容,对其余部分内容以指示性语句表达。篇幅以100~200字为宜,一般用于综述或评论性的文章。

### 3 文摘的内容

文摘中应写的内容一般包括研究工作的目的、方法、结果和结论,而重点是结果和结论。

### 4 文摘的写作要求

(1)要用第三人称而不用其他人称来写。避免出现“我们”、“笔者”、“本文”做句子的主语。可直接以“阐述了...”,“介绍了...”开始文摘。

(2)简短精炼,明确具体。无空泛、含糊、多余的词语,应有较多的、有用的定性、定量信息。

(3)格式要规范。尽可能用规范术语和无非公知、公用的术语、符号。一般不出现插图、表格、公式等,不分段。文摘一般置于作者和工作单位之后,关键词之前。

(4)文字表达应符合“语言通顺、结构严谨、标点符号准确”的要求。

(5)属于背景材料、历史回顾、未来计划、复杂的数学式、图表等内容,一般没有必要在文摘中反映。