

混炼工艺对炭黑/氯丁橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响

高光涛,王巧玲,季承远,李 安

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:以氯丁橡胶(CR)/顺丁橡胶(BR)并用胶为基体材料,炭黑为补强填料制备炭黑/CR/BR复合材料,探讨混炼工艺对复合材料性能的影响。结果表明:薄通5次时配合剂在CR/BR并用胶中分散良好;采用先将炭黑混入BR相中再与CR共混的混炼工艺可以提高炭黑的分散性,且炭黑/CR/BR复合材料的硫化特性和物理性能较好。

关键词:炭黑;氯丁橡胶;顺丁橡胶;并用胶;混炼工艺;物理性能

中图分类号:TQ333.2/.5;TQ330.38[†]1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018) - -04

氯丁橡胶(CR)规整性好,具有结晶性,物理性能良好,且耐油、耐热、耐燃、耐臭氧、耐酸碱和耐化学试剂,短期可耐120~150℃高温,用途很广泛^[1-3]。但CR耐寒性能差,加工时易粘辊,配合剂分散较困难。顺丁橡胶(BR)弹性高,耐寒性能好,玻璃化温度和结晶温度低,动态性能好。为改善CR的加工性能,提高橡胶制品的耐寒性能、弹性和动态力学性能,可将其与BR并用。CR与BR并用可打破CR分子结构的规整性,降低结晶速率,改善并用胶的加工性能、耐寒性能和弹性^[4-6]。

炭黑作为补强填充剂,还具有增强橡胶耐老化性能的作用,能赋予橡胶磁性、导电性能、阻燃性能等性能,改善橡胶加工工艺性能,并降低成本^[7-8]。

鉴于混炼工艺对橡胶性能有比较大的影响^[9-10],本工作以CR/BR并用胶为基体材料、炭黑为补强填料制备炭黑/CR/BR复合材料,探讨混炼工艺对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号PM40,日本电气化学公司产品;BR,牌号9000,中国石化北京燕山分公司产品;炭黑

作者简介:高光涛(1972—),男,山东青岛人,青岛科技大学讲师,博士,主要从事高分子材料配方设计及加工工艺研究工作。

N330,美国卡博特公司产品。

1.2 基本配方

CR 70, BR 30, 炭黑N330 50, 氧化镁 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 环烷油 10, 防老剂 2, 促进剂 2, 硫化剂 0.4。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175型双辊开炼机,赛轮精密检测仪器有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS100T-RTMO-905型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-GS-MB型硬度计、GT-313-A1型厚度计和GT-505-CBD型炭黑分析仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Zwick/Roell 2005型电子拉力实验机,德国Zwick/Roell公司产品;MZ-4065型橡胶回弹性实验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

采用开炼机混炼胶料,辊筒转速为25 r·min⁻¹,加料温度为40℃,初始辊距为1.6 mm。混炼工艺如表1所示。

混炼胶停放规定时间后,采用无转子硫化仪测得 t_{90} 。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 1233—2008测试,炭黑分散

表1 开炼机混炼工艺

工序	操作	时间/min
工艺1		
1	加CR	2
2	加炭黑和环烷油	2
3	加BR	2
4	加氧化镁、氧化锌、硬脂酸、防老剂和促进剂	2
5	加硫化剂	2
6	调整辊距为0.2 mm,薄通5次	3.5
7	下片	0.5
工艺2		
1	加BR	2
2	加炭黑和环烷油	2
3	加CR	2
4	加氧化镁、氧化锌、硬脂酸、防老剂和促进剂	2
5	加硫化剂	2
6	调整辊距为0.2 mm薄通5次	3.5
7	下片	0.5
工艺3		
1	加BR和CR	2
2	加炭黑和环烷油	2
3	加氧化镁、氧化锌、硬脂酸、防老剂和促进剂	2
4	加硫化剂	2
5	调整辊距为0.2 mm,薄通5次	3.5
6	下片	0.5
工艺4		
1	加CR	2
2	加部分炭黑和环烷油制成母炼胶1	2
3	另加BR	2
4	加剩余炭黑和环烷油制成母炼胶2	2
5	将母炼胶1和2共混	2
6	加氧化镁、氧化锌、硬脂酸、防老剂和促进剂	2
7	加硫化剂	2
8	调整辊距为0.2 mm薄通5次	3.5
9	下片	0.5

性按照ASTM D 2663—2008测试,邵尔A型硬度按GB/T 531—2009测定,回弹值按照GB/T 1681—2009测定,拉伸强度按GB/T 528—2009测定,撕裂强度按GB/T 529—2008测定。

2 结论与讨论

2.1 薄通次数

采用混炼工艺1加料顺序考察薄通次数对炭黑/CR/BR复合材料性能的影响。

2.1.1 硫化特性

薄通次数对炭黑/CR/BR混炼胶硫化特性的影响如表2所示。

由表2可以看出:随着薄通次数的增加,炭黑/CR/BR混炼胶的 t_{10} 略有延长,说明焦烧安全性稍

表2 薄通次数对炭黑/CR/BR混炼胶硫化特性的影响

项 目	薄通次数		
	5	10	15
$F_L/(dN \cdot m)$	1.97	2.14	1.97
$F_{max}/(dN \cdot m)$	20.37	19.24	19.21
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	18.40	17.10	17.24
t_{10}/min	0.75	0.79	0.88
t_{90}/min	3.10	2.83	3.12

有提高;薄通5次时, F_L 最小, F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 最大,说明胶料流动性较好,交联密度和交联程度最高;薄通10次时, t_{90} 和 $F_{max} - F_L$ 最小, F_L 最大,说明此时胶料的硫化速率最大但交联密度最小、流动性欠佳;薄通15次时,硫化特性参数与薄通5次时相差不大,说明薄通5次时配合剂在基体中分散良好。

2.1.2 物理性能

薄通次数对炭黑/CR/BR复合材料物理性能的影响如表3所示。

表3 薄通次数对炭黑/CR/BR复合材料物理性能的影响

项 目	薄通次数		
	5	10	15
邵尔A型硬度/度	75	75	75
100%定伸应力/MPa	4.5	4.1	4.2
300%定伸应力/MPa	20.9	19.9	18.6
拉伸强度/MPa	22.9	22.1	22.0
拉断伸长率/%	314	322	328
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	58	57	56
回弹值/%	34	35	35

由表3可以看出,随着薄通次数增加,炭黑/CR/BR复合材料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均呈降低趋势但降幅不大,拉断伸长率呈小幅增大趋势,邵尔A型硬度、100%定伸应力和弹性变化不大。分析认为,薄通5次时,CR、BR及各种配合剂分散相对较均匀,随着薄通次数的增加,分散性更好,但变化程度较小,因此物理性能变化不大。综合考虑,薄通次数以5次为宜。

2.2 炭黑添加顺序

2.2.1 硫化特性

炭黑添加顺序对炭黑/CR/BR混炼胶硫化特性的影响如表4所示。

由表4可以看出,与其他混炼工艺相比,采用混炼工艺2的炭黑/CR/BR混炼胶 t_{10} 最长, t_{90} 相对较短,说明胶料焦烧安全期长,加工安全性好,硫化速率快,可以有效节省时间和能源。此外,采用混炼工艺2的混炼胶 F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 最大,说明胶

表4 炭黑添加顺序对炭黑/CR/BR混炼胶硫化特性的影响

项 目	混炼工艺			
	1	2	3	4
$F_L/(dN \cdot m)$	1.97	2.24	2.26	2.28
$F_{max}/(dN \cdot m)$	20.37	21.63	19.09	19.28
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	18.40	19.39	16.83	17.00
t_{10}/min	0.75	1.00	0.79	0.82
t_{90}/min	3.27	3.14	3.10	3.21

料的交联密度大,交联程度高。 F_L 比采用混炼工艺1的混炼胶大,说明胶料流动性略差,主要原因是CR是自补强性橡胶,需要的炭黑较非自补强性BR少,混炼工艺2先将炭黑混入BR相中再与CR共混,炭黑在BR相中的含量高,形成的结合胶多,总体补强作用较大。

2.2.2 炭黑分散性

炭黑添加顺序对其在炭黑/CR/BR混炼胶中分散性的影响如表5所示。

表5 炭黑添加顺序对炭黑/CR/BR混炼胶微观结构的影响

项 目	混炼工艺			
	1	2	3	4
粒子分散率/%	89.6	95.1	92.6	94.4
粒子总面积/ μm	2 295.6	5 623.7	3 090.9	4 236.8
粒子平均直径/ μm	11.97	8.15	10.15	9.65

由表5可以看出,采用混炼工艺2的炭黑/CR/BR混炼胶粒子分散率和粒子总面积最大,粒子平均直径最小,炭黑形态大小比较均匀,说明炭黑分散性良好。

2.2.3 物理性能

炭黑添加顺序对炭黑/CR/BR复合材料物理性能的影响如表6所示。

由表6可以看出,采用混炼工艺2的炭黑/CR/BR复合材料邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度最高,主要原因是CR易结晶,自补强性好,其极性分子间的作用力大,内聚能较高;BR分子链上无侧基,分子链柔顺好,分子内和分子间的相互作用力弱,内聚能较低,需要补强,混炼工艺2先将炭黑混入BR相中再与CR共混,炭黑在BR相中的含量高,迁移至CR相少,形成的结合胶多,总体补强效果较好,但并用胶的总体强度最终取决于强度较低的相。

表6 炭黑添加顺序对炭黑/CR/BR复合材料物理性能的影响

项 目	混炼工艺			
	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	75	76	75	76
100%定伸应力/MPa	4.5	4.6	4.4	3.9
300%定伸应力/MPa	19.5	20.9	18.6	17.3
拉伸强度/MPa	21.77	23.21	22.61	22.27
拉断伸长率/%	313	324	360	391
撕裂强度/ $(kN \cdot m^{-1})$	59	62	59	59
回弹值/%	35	34	35	34

由表6还可以看出,采用混炼工艺4的炭黑/CR/BR复合材料拉断伸长率最大,主要原因是混炼工艺4先将CR与BR分别与炭黑和环烷油制成母炼胶后再共混,形成聚集体,并作为新的塑性变形源,引发或自身产生塑性形变,韧性提高,从而使拉断伸长率增大。

3 结论

(1) 薄通5次时配合剂在CR/BR并用胶中分散良好;炭黑/CR/BR混炼胶的 F_L 最小, F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 最大,硫化胶物理性能变化不大。

(2) 与其他3种混炼工艺相比,采用先将炭黑混入BR相中再与CR共混的混炼工艺2的炭黑/CR/BR混炼胶 t_{10} 最长, t_{90} 相对较短, F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 最大;炭黑分散性较好;硫化胶综合物理性能较好。

参考文献:

- [1] Azizli M J, Naderi G, Bakhshandeh G R, et al. Improvement in Physical and Mechanical Properties of IIR/CR Rubber Blend Organoclay Nanocomposites[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2014, 87(1): 10-20.
- [2] 向坤,罗筑,夏忠林. CR/BIIR并用胶的性能研究[J]. 弹性体, 2014, 24(4): 38-41.
- [3] 王勇,张光辉,瞿连辉. CR压缩永久变形性能的影响因素分析[J]. 橡胶工业, 2009, 56(6): 358-360.
- [4] Ismail H, Leong H C. Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/Chloroprene Rubber and Epoxidized Natural Rubber/Chloroprene Rubber Blends[J]. Polymer Testing, 2001, 20(5): 509-516.
- [5] Zhang H M, Datta R N, Talma A G, et al. Mixing, Curing and Reinforcement of NR/BR/EPDM Blends for Tire Sidewall Applications[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82(3): 379-399.

- [6] Ghanbari M, Khorasani S N, Talakesh M M, et al. Investigating the Effect of Nanoclay/Carbon Black on Sulfur Curing System of SBR/BR and NR/BR Blends[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2013, 45(6):551-563.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [8] Naito M, Azuma K, Mabuchi T, et al. Effect of Microstructure of Carbon Black Filled Rubber on Micro-to Macroscopic Deformation Behavior[J]. Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu A Hen/transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part A, 2007, 73(734): 1120-1127.
- [9] 于勇, 王艳, 李晟. ZnO种类及混炼工艺对天然橡胶性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2016(1):23-33.
- [10] 卢旭鑫, 倪国章, 苏江林, 等. 制备工艺对甲基乙烯基硅橡胶/丙烯酸酯橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(10):615-618.

收稿日期:2017-?-?

Influence of Mixing Process on Properties of Carbon Black/CR/BR Composite

GAO Guangtao, WANG Qiaoling, JI Chengyuan, LI An

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The carbon black/CR/BR composites were prepared by CR/BR blend as matrix material, carbon black as reinforcing filler, and the influence of mixing process on the properties of carbon black/CR/BR composites were investigated. The results showed that, when the mill run number was 5, the ingredients in CR/BR blend was well dispersed. Adopting the mixing process in which carbon black was mixed into BR phase firstly and then blended with CR, the dispersion of carbon black was improved, and the vulcanization characteristics and physical properties of carbon black/CR/BR composite were preferable.

Key words: carbon black; CR; BR; blend; mix process; physical property