

炭黑和碳纳米管对丁腈橡胶性能的影响

王彦,段友顺,于洋,夏琳*,辛振祥

(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:研究炭黑和碳纳米管对常温和高温下丁腈橡胶(NBR)物理性能和耐热空气老化性能的影响。结果表明,增大炭黑用量或加入碳纳米管,胶料的Payne效应增强,加工性能降低,常温下硫化胶的耐热空气老化性能变化不大;与常温相比,高温下硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能显著降低。

关键词:丁腈橡胶;炭黑;碳纳米管;Payne效应;耐热空气老化性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)09-0545-03

丁腈橡胶(NBR)具有良好的耐油性能,广泛应用于耐油制品中^[1-2]。由于需要长期处于热空气环境中,NBR的耐热空气老化性能受到关注。邹德荣等^[3]制备了NBR/纳米碳酸钙复合材料,研究了普通碳酸钙和纳米碳酸钙对其性能的影响,结果表明,纳米碳酸钙用量为100份时,复合材料的性能最好。陈朝晖等^[4]研究了甲基丙烯酸锌对NBR耐热空气老化性能的影响,结果表明,甲基丙烯酸锌可明显提高NBR的耐热氧老化性能;戴洪雁等^[5]研究了腰果壳油对NBR性能的影响,结果表明,与常用增塑剂相比,腰果壳油能够提高NBR的物理性能、耐油性和耐热空气老化性能。

本工作主要研究炭黑和碳纳米管对常温和高温下NBR物理性能和耐热空气老化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号1051,南帝化工有限公司产品;炭黑N330,青岛德固赛化学有限公司产品;碳纳米管,山东大展纳米材料有限公司产品。

1.2 试验配方

不同补强体系的NBR配方如表1所示。

基金项目:国家自然科学基金委员会基金资助项目(51303092,51273098,51573194);山东省高等学校科技计划项目(J14LA12)

作者简介:王彦(1991—),女,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事杜仲橡胶的提取、改性及应用研究。

*通信联系人

表1 不同补强体系的NBR配方

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
NBR	100	100	100
炭黑N330	55	75	75
碳纳米管	0	0	3
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
防老剂RD	1.5	1.5	1.5
防老剂MB	1.5	1.5	1.5
交联剂DCP	2.5	2.5	2.5
硫黄	0.5	0.5	0.5
促进剂DM	1.5	1.5	1.5

1.3 主要设备与仪器

RC90/40型转矩流变仪,德国哈克公司产品;SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;HS 1007-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT M2000-A型无转子硫化仪和AI-700M型电子拉伸试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司;橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品。

1.4 试样制备

生胶和配合剂在转矩流变仪(温度为70℃,转速为70 r·min⁻¹)中混合均匀,排胶。混炼胶在两辊开炼机上进一步混炼,加入硫黄翻炼数次,薄通至表面光滑无气泡,下片。

终炼胶在平板硫化机上模压硫化,硫化条件为170℃/15 MPa×*t*₉₀。

1.5 性能测试

(1)加工性能采用RPA2000橡胶加工分析仪

进行测试,扫描条件为:温度 60 °C,频率 1 Hz,应变范围 0.25%~210%。

(2)邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。

(3)拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

(4)撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样,撕裂速度为500 mm·min⁻¹。

(5)热空气老化性能按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化条件为150 °C×72 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同补强体系NBR混炼胶的硫化特性如表2所示。

表2 不同补强体系NBR混炼胶的硫化特性(170 °C)

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
t_{10}/min	1.01	0.98	0.93
t_{90}/min	8.95	8.70	8.68
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.52	7.36	10.22
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	45.90	56.05	62.14
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	41.38	48.69	51.92

从表2可以看出,增大炭黑用量或加入碳纳米管后,混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 变化不大; $M_H - M_L$ 增大,这是由于炭黑用量增大,体系内缠结点增多,交联密度增大。

2.2 加工性能

不同补强体系NBR胶料的储能模量(G')-应变(ϵ)的关系曲线如图1所示。从图1可以看出,2[#]和3[#]配方胶料的 G' 较大,说明增大炭黑用量或加入碳纳米管后,胶料的粘度增大,Payne效应增强,加工性能降低。

不同补强体系NBR胶料的损耗模量(G'')- $\lg \epsilon$ 曲线如图2所示。从图2可以看出,随着应变增大, G'' 呈非线性减小趋势,这表明填料网络的破坏大于重建;增大炭黑用量或加入碳纳米管后, G'' 减小程度增大,这是由于胶料的网络化程度增大,能量损耗增大。

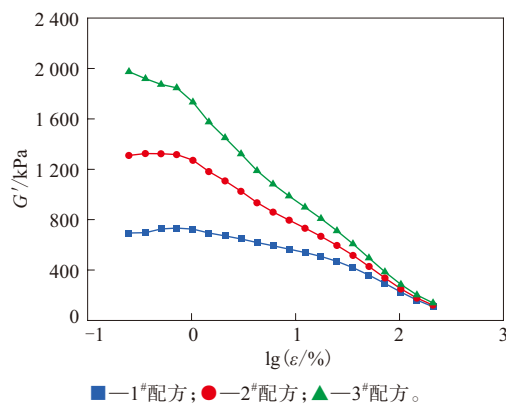
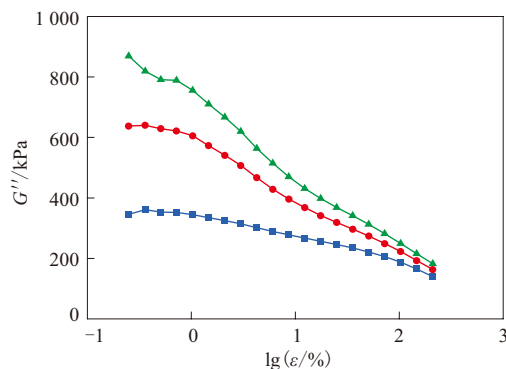


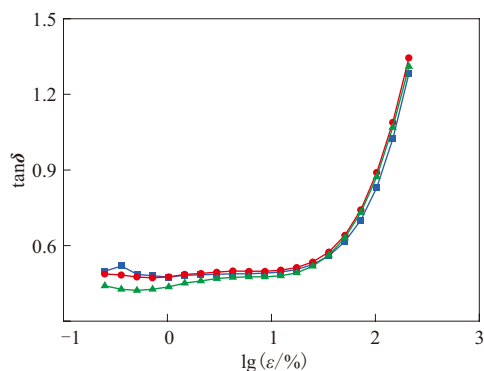
图1 不同补强体系NBR胶料的 G' - $\lg \epsilon$ 曲线



注同图1。

图2 不同补强体系NBR胶料的 G'' - $\lg \epsilon$ 曲线

不同补强体系NBR胶料的损耗因子($\tan \delta$)- $\lg \epsilon$ 曲线如图3所示。从图3可以看出:应变较小时,胶料的 $\tan \delta$ 基本不变,增大炭黑用量或加入碳纳米管均使 $\tan \delta$ 减小;应变较大时, $\tan \delta$ 明显增大,增大炭黑用量或加入碳纳米管均使 $\tan \delta$ 增大,这可能与填料网络的破坏和橡胶分子链间滑移引起的能量损耗有关。



注同图1。

图3 不同补强体系NBR胶料的 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

2.3 硫化胶常温物理性能

常温下不同补强体系NBR硫化胶的物理性能如表3所示。从表3可以看出:对比1[#]和2[#]配方硫化胶,炭黑用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度增大;对比2[#]和3[#]配方硫化胶,加入少量碳纳米管后,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度增大,这是由于炭黑和碳纳米管通过橡胶分子链连接在一起,形成完善的“葡萄状构造”。热空气老化后,硫化胶的邵尔A型硬度增大,其他各项性能呈下降趋势,这是因为NBR的老化为交联过度,宏观表现为胶料变硬、变脆。炭黑用量和碳纳米管对硫化胶的耐热空气老化性能影响较小。

表3 常温下不同补强体系NBR硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	83	89	89
拉伸强度/MPa	24.7	27.1	27.4
拉断伸长率/%	310	316	304
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	55	62
150℃×72 h老化后			
邵尔A型硬度/度	87	91	92
拉伸强度/MPa	26.1	25.4	22.1
拉断伸长率/%	263	161	175
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	50	47

2.4 硫化胶高温物理性能

高温下不同补强体系NBR硫化胶的物理性能如表4所示。从表4可以看出:与常温相比,高温下硫化胶物理性能较差;增大炭黑用量或加入碳纳米管后,硫化胶的拉伸强度增大,拉断伸长率减小,撕裂强度变化不大;热空气老化后,硫化胶的物理性能明显降低,炭黑用量和碳纳米管对硫化胶的耐热空气老化性能影响较小。

表4 高温下不同补强体系NBR硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
拉伸强度/MPa	9.7	12.6	12.7
拉断伸长率/%	190	160	156
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	21	21
150℃×72 h老化后			
拉伸强度/MPa	11.0	9.1	9.3
拉断伸长率/%	123	85	78
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	16	16	17

3 结论

(1) 增大炭黑用量或加入碳纳米管,混炼胶的硫化时间变化不大,Payne效应增强,胶料的加工性能降低。

(2) 增大炭黑用量或加入碳纳米管,常温下硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率变化不大;炭黑和碳纳米管对硫化胶的耐热空气老化性能影响较小。

(3) 与常温相比,高温下硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能明显降低。

参考文献:

- [1] 赵丽,李忠明. 丁腈橡胶改性进展[J]. 四川化工,2005,8(1):18-22.
- [2] 高福年. 耐热丁腈胶料的配方设计与应用[J]. 中国橡胶,2007,23(10):34-36.
- [3] 邹德荣,毛晓明,徐泽明,等. 纳米碳酸钙对丁腈橡胶性能影响研究[J]. 弹性体,2001,11(4):21-23.
- [4] 陈朝晖,王迪珍. 甲基丙烯酸锌在NBR中的应用[J]. 合成橡胶工业,2001,24(5):294-297.
- [5] 戴洪雁,陈福林,岑兰,等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):38-42.

收稿日期:2016-03-18

Effect of Carbon Black and Carbon Nanotubes on Properties of NBR

WANG Yan, DUAN Youshun, YU Yang, XIA Lin, XIN Zhenxiang

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

Abstract: The effect of carbon black and carbon nanotubes on the physical properties and hot air aging resistance of NBR at normal temperature and high temperature was investigated. The results showed that, with increased addition level of carbon black or addition of carbon nanotubes, the Payne effect of the compound was strengthened and the processability was decreased, but the hot air aging resistance of the vulcanizate at normal temperature changed little. However, the physical properties and the hot air aging resistance of the vulcanizate at high temperature were reduced significantly.

Key words: NBR; carbon black; carbon nanotubes; Payne effect; hot air aging property