

# 硫化与补强体系对氯丁橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响

于凯本<sup>1</sup>, 李天涯<sup>2\*</sup>, 井源<sup>2</sup>, 林广义<sup>2</sup>

(1. 国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266237; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

**摘要:** 研究硫化与补强体系对氯丁橡胶/天然橡胶(并用比为70/30)并用胶性能的影响。结果表明: 硫磺对胶料的硬度影响最大, 氧化锌/氧化镁/硫磺/促进剂DM用量比为6/3/5/0.3, 硫化时间为60 min时, 胶料的拉伸强度最高; 炭黑N550用量为40份和白炭黑用量为20份时, 胶料的加工性能、物理性能、耐水性能和绝缘性能较好。

**关键词:** 氯丁橡胶; 天然橡胶; 硫化体系; 补强体系; 耐水性能

**中图分类号:** TQ333.5; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

随着社会的发展和科学技术的不断进步, 橡胶制品从国防建设到日常生活等领域都得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。天然橡胶(NR)具有高弹性、高伸长率、高强度、低密度、耐寒等优点, 但耐热、耐高温、耐油、耐化学性能不好, 在很多领域的应用受限。氯丁橡胶(CR)具有良好的物理性能和优异的耐油、耐热、耐燃、耐日光性能, 但耐寒性能和储存稳定性不好。将CR与NR并用, 能够在很大程度上弥补各自的不足<sup>[7-12]</sup>。

NR为非极性橡胶, 而CR为极性橡胶, 两者并用时不易混合, CR或NR用量过大都达不到发挥两者优点的效果<sup>[13-19]</sup>。综合考虑, 本工作选择CR/NR并用比为70/30, 研究硫化体系和补强体系对CR/NR并用胶性能的影响, 为拓宽NR的应用范围提供思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

CR, 牌号244, 重庆长寿捷圆化工有限公司产品; NR, RSS1, 泰国泰华树胶公司产品; 炭黑N550, 卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 德国德

固赛公司产品; 芳烃油V700, 宁波汉圣化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方见表1。对照基本配方相比, 1<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方调整了硫化体系用量, 其中1<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>配方为过硫化配方, 5<sup>#</sup>配方为正硫化配方, 6<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方为欠硫化配方。

表1 试验配方 份

组 分	基本配方	配方编号								
		1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
氧化锌	4	8	6	6	6	6	4	4	4	4
氧化镁	2	4	4	3	3	3	3	2	2	2
硫磺	6	6	6	6	5	5	5	5	4	4
促进剂DM	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2

注: 配方中其他组分和用量为CR/NR 70/30, 炭黑N550 50, 白炭黑 20, 芳烃油V700 10, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1, 防老剂4010 2。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; BL-6157型双辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; UM-2050型门尼粘度计和TS2005b型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

**基金项目:** 山东省自然科学基金资助项目(ZR2013EMM002); 山东省轮胎与橡胶协同创新中心项目(2014G7R0015)

**作者简介:** 于凯本(1976—), 男, 山东济南人, 国家深海基地管理中心高级工程师, 博士, 主要从事海洋机械设备研究。

\*通信联系人(972128054@qq.com)

## 1.4 试样制备

### 1.4.1 混炼

胶料分两段在密炼机中混炼。密炼室初始温度均为70℃,一段混炼转子转速为80 r·min<sup>-1</sup>,二段混炼转子转速为70 r·min<sup>-1</sup>。

一段混炼工艺为:将CR和NR同时加入密炼机中,混炼2 min后排胶,冷却至室温后裁片待用。二段混炼工艺为:将一段混炼胶和小料同时添加到密炼机中,混炼1 min后加入炭黑N550,混炼1 min后加入白炭黑与芳烃油,混炼1 min后提压砣两次,温度稳定在110℃左右时排胶。

### 1.4.2 硫化

终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×1.3t<sub>90</sub>。硫化胶片在室温下停放24 h

后用于性能测试。

## 1.5 性能测试

(1)耐水性能。硫化胶在60℃水中浸泡24 h,在室温下停放24 h后测试性能。

(2)胶料其他性能按照相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化体系

#### 2.1.1 硫化体系用量

由于CR的存在,CR/NR并用胶的硫化曲线没有明显的硫化平坦期。1<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方胶料的t<sub>90</sub>为42~44 min,硫化时间(按1.3t<sub>90</sub>计算)集中在55~58 min,综合考虑,硫化时间设为60 min。硫化体系用量对CR/NR并用胶性能的影响如表2所示。

表2 硫化体系用量对CR/NR并用胶性能的影响

项 目	配方编号								
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	63	64	65	66	67	68	69	71
邵尔A型硬度/度	62	62	62	64	64	64	64	58	58
拉伸强度/MPa	21.0	21.5	21.6	22.3	23.2	22.4	21.3	20.5	20.2
体积电阻率×10 <sup>-12</sup> /(Ω·cm)	10.78	22.13	24.32	27.08	30.57	29.14	18.24	15.82	13.01

从表2可以看出,随着硫化体系用量减小,胶料的门尼粘度提高,这是由于胶料的含胶率提高的缘故。CR和NR相容性不好,二者含量越大,胶料的流动性越差,越容易在硫化过程中还未充分流动就焦烧。硫黄用量相同的胶料硬度相同,可见硫黄用量是影响胶料硬度的重要因素,而氧化锌、氧化镁和促进剂DM的用量对胶料硬度影响不大。

从表2还可以看出:对于1<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>配方胶料,随着硫化体系用量减小,胶料的拉伸强度和体积电阻率提高;对于6<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方胶料,随着硫化体系用量减小,胶料的拉伸强度和体积电阻率降低;5<sup>#</sup>配方胶料的拉伸强度和体积电阻率最高。这是由于硫化体系用量过大时,胶料易产生过硫化,从而引起分子链断裂、炭黑粒子之间的束缚力减小和相对运动速度加快;当硫化体系用量过小时,由于硫化不充分,胶料交联键较少,炭黑粒子之间的流动大幅提高。

#### 2.1.2 硫化时间

选择拉伸强度最高的5<sup>#</sup>配方胶料作为研究对象。硫化时间对胶料物理性能的影响见表3。

表3 硫化时间对5<sup>#</sup>配方胶料物理性能的影响

项 目	硫化时间/min				
	40	50	60	70	80
邵尔A型硬度/度	63	63	64	64	64
拉伸强度/MPa	20.2	20.8	23.2	22.0	21.4

从表3可以看出:随着硫化时间延长,胶料的硬度变化不大,拉伸强度先提高后降低;硫化时间为60 min时,胶料的拉伸强度最高。这是由于在相同硫化体系和混炼工艺下,硫化时间短会引起硫化不足,使胶料拉伸强度降低;硫化时间过长会导致胶料过度硫化,在高温、高压下极易造成分子链断裂,从而使胶料拉伸强度降低。

## 2.2 补强体系

### 2.2.1 炭黑用量

以5<sup>#</sup>配方为基础,研究炭黑N550用量对胶料性能的影响,结果如表4所示。

从表4可以看出,随着炭黑用量增大,胶料的门尼粘度提高。这是由于随着炭黑用量增大,胶料在混炼过程中的流动性降低。门尼粘度提高,会使焦烧时间短,影响CR/NR并用胶与金属的

表4 炭黑N550用量对CR/NR并用胶性能的影响

项 目	炭黑N550用量/份							
	30	35	40	45	50	55	60	65
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	45	55	62	64	66	68	70	78
拉伸强度/MPa	22.8	23.0	24.0	23.4	23.2	22.0	21.5	19.7
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	55.32	52.46	50.08	40.10	30.57	25.53	20.46	15.70
吸水后性能								
质量增加率/%	2.4	2.9	3.2	4.8	5.1	7.8	11.5	12.7
拉伸强度/MPa	20.05	19.82	21.08	19.72	18.63	15.62	14.17	13.99
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	40.32	42.10	48.32	20.12	16.04	11.23	1.23	0.78

粘合性能。因此在保证胶料物理性能的前提下,可以通过改变炭黑用量来调节胶料的门尼粘度。

从表4还可以看出,随着炭黑用量增大,胶料的拉伸强度先提高后降低,当炭黑用量为40份时,胶料的拉伸强度最高。这是因为在一定范围内,作为补强剂的炭黑用量越大,胶料的拉伸强度越高;当炭黑用量大于40份时,随着炭黑用量增大,炭黑在胶料中趋于饱和。炭黑在胶料中的分散度有一定阈值,随着炭黑用量继续增大,炭黑在胶料中难以均匀分散。炭黑用量过大,不但起不到补强作用,还会导致胶料拉伸强度降低。

此外,随着炭黑用量增大,胶料的体积电阻率降低。分析认为,炭黑用量较小时,炭黑粒子之间距离相对较大,炭黑粒子之间无法形成量子隧穿,在一定程度上体积电阻率较高。随着炭黑用量增大,炭黑粒子之间距离越来越小,越容易构成导电通道,从而造成体积电阻率降低。炭黑用量过大,会阻碍在硫化过程中交联键的产生,使硫化不充分和硫化网格不紧密,炭黑粒子之间的运动加快,导致体积电阻率降低。

随着炭黑用量增大,胶料吸水后质量增加率增大;当炭黑用量大于40份时,胶料吸水后质量增加率快速增大。这是由于炭黑N550具有吸水性,其用量增大,胶料吸水后质量增加率增大,导致吸水后体积电阻率减小。由于炭黑N550吸收的水以游离态形式存在于胶料中,水分填充于炭黑粒子之间,导致胶料吸水后体积电阻率降低。吸水后

胶料老化加速,从而造成拉伸强度降低。

综合来看,炭黑用量为40份时,胶料的加工性能、物理性能、耐水性能和绝缘性能较好。

### 2.2.2 白炭黑用量

以5#配方为基础,研究白炭黑用量对CR/NR并用胶性能的影响。结果如表5所示。

从表5可以看出:随着白炭黑用量增大,胶料的门尼粘度提高;当白炭黑用量大于20份时,门尼粘度大幅提高。这是由于白炭黑在胶料中的分散较困难,随着白炭黑用量增大,胶料的流动性变差。

从表5还可以看出:随着白炭黑用量增大,胶料的拉伸强度先提高后降低;白炭黑用量为5~25份时,胶料的拉伸强度为22~24 MPa;当白炭黑用量大于25份时,胶料的拉伸强度明显降低。分析认为,根据CR自身性能要求,CR/NR并用胶的排胶温度需低于110 °C,而白炭黑作为补强剂与硅烷偶联剂反应的密炼温度要求高于150 °C,因此白炭黑在本配方中只能作为辅助补强剂。由于白炭黑在胶料中分散困难,当白炭黑用量大于25份时,将影响炭黑在胶料中的分散,从而导致胶料拉伸强度降低。

此外,在吸水前,随着白炭黑用量增大,胶料的体积电阻率降低;在吸水后,随着白炭黑用量增大,胶料的体积电阻率先提高后降低。这是由于在吸水前,随着白炭黑用量增大,在一定程度上填料分散性降低,特别是炭黑分散性降低,胶料的体

表5 白炭黑用量对CR/NR并用胶性能的影响

项 目	白炭黑用量/份							
	5	10	15	20	25	30	35	40
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	51	56	57	61	76	79	83	86
拉伸强度/MPa	22.8	23.1	23.5	24.0	23.2	22.0	19.6	18.0
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	60	59	55	50	41	32	23	19
吸水后体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$	11	15	20	47	17	10	5	2

积电阻率降低。而白炭黑吸水后,水以化学态存在于硫化胶中,当白炭黑用量小于20份时,结合水分子相对较多并以化学键状态存在。当白炭黑用量大于20份时,由于白炭黑的分散性和结合水化学键饱和度的共同作用,吸水后胶料的体积电阻率降低。

综合来看,白炭黑用量为20份时,胶料的加工性能、物理性能、耐水性能和绝缘性能较好。

### 3 结论

(1) 在CR/NR并用胶(并用比为70/30)中,硫磺对胶料的硬度影响最大,氧化锌/氧化镁/硫磺/促进剂DM用量比为6/3/5/0.3、硫化时间为60 min时,胶料的拉伸强度最高。

(2) 炭黑N550用量为40份、白炭黑用量为20份时,CR/NR并用胶的加工性能、物理性能、耐水性能和绝缘性能较好。

### 参考文献:

- [1] 梁亚平,罗吉良,诸志刚,等. 老化条件对天然生胶塑性保持率(PRI)的影响[J]. 合成材料老化与应用,2012,41(4):21-24.
- [2] 郭红革,谷琴翠,楚师强,等. 动态硫化NR/PP共混材料的配方研究[J]. 弹性体,1999,9(4):20-24.
- [3] 张泗文. 国外氯丁橡胶加工应用研究进展[J]. 橡胶工业,1994,41(1):48-53.
- [4] 王锋,董玉华,郭文娟,等. 氯丁橡胶的老化和寿命预测研究[J]. 弹性体,2013,23(1):22-25.
- [5] 蒋琦. 新的混炼工艺——天然橡胶/炭黑复合物在胎面配方的应用[A]. 中国化工学会橡胶专业委员会. 2004年国际橡胶会议论文集

- (Z)[C]. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2004:4.
- [6] 王文涛,李博,罗远芳,等. GMA对天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料老化性能的影响[J]. 弹性体,2006,16(2):8-11.
- [7] 张学义. 国产CR-244粘结型氯丁橡胶性能及加工应用[J]. 弹性体,2001,11(2):39-43.
- [8] 田亚飞. NR/NBR,NR/SBR/NBR并用胶的同步硫化及应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
- [9] 吕国松. 炭黑与橡胶间相互作用对BR性能影响[D]. 青岛:中国海洋大学,2014.
- [10] 丁雪佳,申长雨,陈静波,等. 改性聚氯乙烯弹性体[J]. 郑州工业大学学报,2000,32(2):41-45.
- [11] 陈经盛. 氯丁橡胶耐水性和耐老化性配方研究[J]. 合成橡胶工业,1996,4(3):17-22.
- [12] 武卫莉,李爽. 碳纤维增强氯丁橡胶复合材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2015,17(5):51-53.
- [13] 高宏. 氯丁橡胶/顺丁橡胶并用物结构及性能研究[D]. 天津:天津大学,2006.
- [14] Takenoshita Yoichiro. Update on Process in Chloroprene Rubber (CR)[J]. Journal of the Society of Rubber Industry, Japan, 2005, 90:101-115.
- [15] Das A, Naskar N, Basu D K. Thiophosphoryl Disulfides as Crosslinking Agents for Chloroprene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 91(3):1913-1919.
- [16] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U. Property Modification of Chloroprene Rubber by Addition of Ultra-fine Acrylic Rubber Powder[J]. Plastics and Rubber International, 2014, 19(6):35-41.
- [17] 韩艳春,侯家瑞,吴建芹,等. 炭黑对氯丁橡胶发泡材料结构及性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(7):407-411.
- [18] 曾宪奎,褚福海,郝建国,等. 基于微观表征方法的氯丁橡胶胶料热氧老化机理的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(3):335-338.
- [19] 葛九敢,李国东,孙逸墨. 改性胶粉对氯丁橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技,2017,15(5):33-35.

收稿日期:2018-04-16

## Effect of Curing and Reinforcing Systems on Properties of CR/NR Blends

YU Kaiben<sup>1</sup>, LI Tianya<sup>2</sup>, JING Yuan<sup>2</sup>, LIN Guangyi<sup>2</sup>

(1. National Deep-sea Base Management Center, Qingdao 266237, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** The effect of curing and reinforcing systems on the properties of CR/NR blends (blending ratio was 70/30) was studied. The results showed that, sulfur has the greatest impact on the hardness of the vulcanizate. When the blending ratio of zinc oxide/magnesium oxide/sulfur/accelerator DM was 6/3/5/0.3 and curing time was 60 min, the tensile strength of vulcanizate was the highest. When the amount of carbon black N550 was 40 phr and that of silica was 20 phr, the processability, physical properties, water resistance and insulation performance of vulcanizate were preferable.

**Key words:** CR; NR; curing system; reinforcing system; water resistance