

# 炭黑/多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料 密炼工艺参数的优化

马连湘, 王一雯, 张庆玲, 宋君萍\*

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**采用正交试验方法对炭黑/多壁碳纳米管(MWCNTs)/天然橡胶(NR)复合材料的密炼工艺参数进行优化。结果表明:密炼起始温度、转子转速和密炼时间对复合材料的性能影响较大;综合考虑复合材料的硫化特性、导热性能和物理性能,其优化密炼工艺参数为密炼起始温度 70 ℃,转子转速 60 r·min<sup>-1</sup>,密炼时间 10 min。

**关键词:**密炼;工艺参数;优化;复合材料;炭黑;多壁碳纳米管;天然橡胶;正交试验

**中图分类号:**TQ330.6<sup>+</sup>3

**文献标志码:**B

**文章编号:**1000-890X(2020)10-0777-04

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2020.10.0777



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

橡胶是一种具有良好弹性的高分子材料,为提高其综合性能,一般用补强填料补强<sup>[1]</sup>。目前常用的橡胶补强填料有炭黑、白炭黑、碳酸钙、石墨烯和碳纳米管(CNTs)等<sup>[2]</sup>。

CNTs具有比表面积大、强度高、韧性佳、密度低、导热性和导电性好等优点,是一种理想的补强填料<sup>[3-6]</sup>。但由于CNTs表面惰性和长径比大,容易聚集缠绕,导致其不容易均匀分散在橡胶中。为使CNTs更好地分散,研究其胶料的混炼工艺尤为重要。此外,由于CNTs价格昂贵,CNTs常与另一种碳补强填料并用,其中CNTs和炭黑并用得到了橡胶行业的广泛关注<sup>[7-8]</sup>。当两种填料并用以补强填充橡胶时填料网络间的相互作用较复杂<sup>[9]</sup>。炭黑和CNTs并用时二者的分散情况和与基体的相互作用决定了其是否赋予橡胶优异的性能<sup>[10]</sup>。为使炭黑和CNTs能够在橡胶基体中良好分散,混炼工艺参数的选择至关重要。

国内外学者对炭黑和CNTs补强填充的聚合物的性能进行了大量研究。M. Ahmadi等<sup>[11]</sup>研究了采用机械混炼法时,高结构炭黑与多壁碳纳米管(MWCNTs)对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶并用胶的

补强效果。B. Dong等<sup>[12]</sup>研究了炭黑/CNTs复合材料在相同硬度下的准静态断裂和动态疲劳行为。S. Matchawet等<sup>[13]</sup>研究了MWCNTs和导电炭黑对环氧化天然橡胶复合材料固化性能、电性能和力学性能的影响。S. P. Chen等<sup>[14]</sup>研究了煤矸石、炭黑和MWCNTs三种补强填料并用对NR复合材料物理性能和动态力学性能的影响。张亭亭<sup>[15]</sup>研究了CNTs/NR复合材料加工工艺与其结构和性能的关系。综上所述,对炭黑和CNTs补强填充的NR复合材料的性能研究较多,但对其混合工艺研究较少。

本工作通过正交试验方法,对炭黑/MWCNTs/NR复合材料的密炼工艺参数进行优化,为制备性能优良的炭黑/CNTs/NR复合材料提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品;MWCNTs, 通过化学气相沉淀法制备,直径为5~10 nm,平均长度为100 μm,壁数为8~15, 山东大展纳米材料有限公司产品。

### 1.2 配方

NR 100, 炭黑N550 42, MWCNTs 9, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂A 3, 微晶蜡 1,

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51606107, 51576102);绿色轮胎与橡胶协同创新项目(0200501436)

**作者简介:**马连湘(1962—),男,河北南宫人,青岛科技大学教授和博士生导师,博士,主要从事高导热橡胶复合材料的研究工作。

\*通信联系人(909059061@qq.com)

防焦剂CTP 0.1, 硫黄 1.1, 促进剂CBS 1.2。

### 1.3 主要设备和仪器

BL-6175BL型密炼机, 宝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; DTC-300型导热仪, 美国TA公司产品; Z005型橡胶电子拉伸试验机, 德国Zwick公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料混炼在密炼机中进行, 在开炼机上下片, 密炼起始温度和转子转速根据正交试验表设置。混炼工艺为: 生胶(混炼时间为总密炼时间的1/3) → 1/2炭黑和MWCNTs混合物(混炼时间为总密炼时间的1/3) → 剩余1/2炭黑和MWCNTs混合物以及其余配合助剂(混炼时间为总密炼时间的1/3) → 排胶至开炼机 → 胶料包辊 → 翻炼5次 → 割胶 → 出片, 胶片停放24 h。通过无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性(150 °C), 混炼胶的硫化条件为150 °C ×  $t_{90}$ 。

### 1.5 性能测试

胶料性能按照相关国家标准进行测试。

## 2 正交试验设计

### 2.1 试验因子和水平

密炼过程中, 温度过低不利于胶料吃粉, 严重时会出现胶料压散的现象; 温度过高会影响配合剂的分散, 同时还会造成焦烧和过炼现象, 影响胶料的各项性能。

密炼过程中, 转子转速过低会使剪切力较小, 不利于填料分散; 升高转子转速可以增大剪切力, 但会导致橡胶的平均相对分子质量降低, 并且转子转速较高时胶料混炼的摩擦生热较高, 导致密炼室温度较高, 有可能不利于炭黑和MWCNTs的分散。

密炼过程中, 密炼时间过短会导致填料及其他配合剂分散不充分, 因此为获得较好性能和较高生产效率, 合适的密炼时间对于胶料的密炼效果至关重要。

本工作选取密炼起始温度、转子转速和密炼时间3个因素为正交试验研究因素, 试验因子与水平的设计如表1所示。

表1 试验因子与水平

水平	因子		
	A	B	C
1	60	60	8
2	70	70	10
3	80	80	12

注: A为密炼起始温度, °C; B为转子转速,  $r \cdot \text{min}^{-1}$ ; C为密炼时间, min。

### 2.2 正交试验表

$L_9(3^4)$  正交试验表如表2所示。

表2  $L_9(3^4)$  正交试验表

试验序号	因子		
	A	B	C
1	60	60	8
2	60	70	12
3	60	80	10
4	70	60	10
5	70	70	8
6	70	80	12
7	80	60	12
8	80	70	10
9	80	80	8

## 3 结果与讨论

### 3.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性(150 °C)如表3所示。

表3 混炼胶的硫化特性

项目	$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$			$t_{10} / \text{min}$		
	A	B	C	A	B	C
水平1均值	17.20	17.68	17.52	0.71	0.75	0.77
水平2均值	17.13	16.70	16.68	0.80	0.78	0.74
水平3均值	17.14	17.11	17.28	0.75	0.73	0.75

注同表1。

从表3可以看出: 密炼起始温度对混炼胶的  $F_{\max} - F_L$  影响不大; 当混炼胶要想获得较大的  $F_{\max} - F_L$  时, 转子转速取  $60 r \cdot \text{min}^{-1}$ , 密炼时间取8 min。当混炼胶要想获得较长的  $t_{10}$  时, 密炼起始温度取70 °C, 转子转速取  $70 r \cdot \text{min}^{-1}$ , 密炼时间取8 min。

综合考虑, 当混炼胶要获得较大的  $F_{\max} - F_L$  和较长的  $t_{10}$  时, 密炼起始温度取60~70 °C, 转子转速取  $60 r \cdot \text{min}^{-1}$ , 密炼时间取8 min。

### 3.2 导热性能

不同温度下硫化胶的热导率如表4所示。

表4 不同温度下硫化胶的热导率

项 目	$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$					
	30 °C			80 °C		
	A	B	C	A	B	C
水平1均值	0.246	0.247	0.248	0.271	0.274	0.266
水平2均值	0.251	0.252	0.247	0.272	0.267	0.273
水平3均值	0.249	0.247	0.251	0.268	0.271	0.268

从表4可以看出,不同的混炼工艺对硫化胶的导热性能影响很大。当硫化胶要求在30 °C具有良好的导热性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取70  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取12 min。当硫化胶要求在80 °C具有良好的导热性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取60  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取10

min。

综合考虑,当硫化胶要获得较好的导热性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取60~70  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取8~10 min。

### 3.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,密炼起始温度、转子转速和密炼时间3个因素对硫化胶的物理性能均有一定程度的影响。其中,转子转速对硫化胶的拉断伸长率的影响最大,密炼时间为10 min时硫化胶的物理性能较优。

表5 硫化胶的物理性能

项 目	100%定伸应力/MPa			拉伸强度/MPa			拉断伸长率/%		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
水平1均值	2.577	2.770	2.617	22.567	23.300	22.667	524	537	513
水平2均值	2.939	2.857	2.983	24.533	23.400	24.867	526	502	526
水平3均值	2.983	2.927	2.953	24.467	24.867	24.033	511	521	521

综合考虑,当硫化胶要获得较好的物理性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取60  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取10 min。

## 4 结论

(1) 当混炼胶要获得较大的 $F_{\max} - F_L$ 和较长的 $t_{10}$ 时,密炼起始温度取60~70 °C,转子转速取60  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取8 min。

(2) 当硫化胶要获得较好的导热性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取60~70  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取8~10 min。

(3) 当硫化胶要获得较好的物理性能时,密炼起始温度取70 °C,转子转速取60  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间取10 min。

(4) 综合考虑炭黑/MWCNTs/NR复合材料的硫化特性、导热性能和物理性能,其优化密炼工艺参数为:密炼起始温度 70 °C,转子转速 60  $r \cdot \min^{-1}$ ,密炼时间 10 min。

## 参考文献:

- [1] Salaeh S, Nakason C. Influence of Modified Natural Rubber and Structure of Carbon Black on Properties of Natural Rubber Compounds[J]. Polymer Composites, 2012, 33 (4): 489-500.
- [2] Nakaramontri Y, Kummerlöwe C, Nakason C, et al. The Effect of

Surface Functionalization of Carbon Nanotubes on the Properties of Natural Rubber/Carbon Nanotube Composites[J]. Polymer Composites, 2015, 36 (11): 2113-2122.

- [3] Bokobza L. A Raman Investigation of Carbon Nanotubes Embedded in a Soft Polymeric Matrix[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2012, 22 (3): 629-635.
- [4] Kim Y A, Hayashi T, Endo M, et al. Fabrication of Aligned Carbon Nanotube-filled Rubber Composite[J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (1): 31-35.
- [5] Vast L, Mekhalif Z, Fonseca A, et al. Preparation and Electrical Characterization of a Silicone Elastomer Composite Charged with Multi-wall Carbon Nanotubes Functionalized with 7-octenyltrichlorosilane[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67 (5): 880-889.
- [6] Nakaramontri Y, Pichaiyut S, Wisunthorn S, et al. Hybrid Carbon Nanotubes and Conductive Carbon Black in Natural Rubber Composites to Enhance Electrical Conductivity by Reducing Gaps Separating Carbon Nanotube Encapsulates[J]. European Polymer Journal, 2017, 90 (3): 467-484.
- [7] 许远,陈静,潘荣楷,等. 炭黑/煤矸石/碳纳米管复合填料对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (3): 155-159.
- [8] El-Hadi A M, Al-Jabri F Y, Altaf W J. Higher Dielectric Properties of Semi Conducting Biopolymer Composites of Poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) with Polyaniline (PANI), Carbon Black, and Plasticizer[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75 (4): 1681-1699.
- [9] 宋君萍,田开艳,李锡腾,等. 炭黑/碳纳米管并用比对天然橡胶复合材料物理性能和导热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (6): 430-434.

- [10] 林广义,孔令伟,王佳,等.天然橡胶相对分子质量表征及其与加工性能相关性能研究[J].橡胶工业,2019,65(12):1331-1337.
- [11] Ahmadi M, Shojaei A. Reinforcing Mechanisms of Carbon Nanotubes and High Structure Carbon Black in Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blend Prepared by Mechanical Mixing Effect of Bound Rubber[J]. Polymer International, 2015, 64(11): 1627-1638.
- [12] Dong B, Liu C, Lu Y, et al. Synergistic Effects of Carbon Nanotubes and Carbon Black on the Fracture and Fatigue Resistance of Natural Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(25):1002.
- [13] Matchawet S, Kaesaman A, Bomlai P, et al. Electrical, Dielectric, and Dynamic Mechanical Properties of Conductive Carbon Black/Epoxydized Natural Rubber Composites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 50(16): 5596-5602.
- [14] Chen S P, Chen J, Xu K, et al. Effect of Coal Gangue/Carbon Black/Multiwall Carbon Nanotubes Hybrid Fillers on the Properties of Natural Rubber Composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(10): 3083-3092.
- [15] 张亭亭. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的加工工艺-结构-性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2014.

收稿日期:2020-05-04

## Optimization of Mixing Process Parameters for Carbon Black/MWCNTs/NR Composites

MA Lianxiang, WANG Yiwen, ZHANG Qingling, SONG Junping

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

**Abstract:** The mixing process parameters for carbon black/multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) / natural rubber (NR) composites was optimized by orthogonal experiment. The results showed that, the initial mixing temperature, rotating speed and mixing time had great influence on the properties of the composites. Considering the curing characteristics, thermal conductivity and physical properties of the composites, the optimal mixing process parameters were as follows: initial mixing temperature 70 °C, rotating speed 60 r · min<sup>-1</sup>, and mixing time 10 min.

**Key words:** mixing; process parameter; optimization; composite; carbon black; MWCNTs; NR; orthogonal experiment

利用改性橡胶材料制备可生物降解型仿生鱼饵的方法 由界首市猎钓渔具有限公司申请的专利(公布号 CN 110862638A, 公布日期 2020-03-06)“利用改性橡胶材料制备可生物降解型仿生鱼饵的方法”,提供了利用改性橡胶材料制备可生物降解型仿生鱼饵的方法,其步骤如下:(1)改性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的制备;(2)热塑性橡胶(TPR)材料的制备;(3)仿生鱼饵的制备。该发明采用单体接枝改性方法赋予SBS可生物降解性能,在SBS的化学结构中引入酰胺基和羟基,并利用玉米淀粉等制得TPR材料,制得的仿生鱼饵具有良好的生物降解性能,在发挥诱捕鱼虾作用后能够被环境降解,从而避免不可降解鱼饵存在的污染水体问题。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种自润滑丙烯酸酯橡胶组合物材料及制备方法 由江苏创合橡塑有限公司申请的专利(公布号 CN 110862637A, 公布日期 2020-03-06)“一种自润滑丙烯酸酯橡胶组合物材料及制备方法”,涉及的丙烯酸酯橡胶胶料配方为:丙烯酸酯橡胶 100,快压出炉黑 60~80,己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯 5~20,防老剂 2~6,硬脂酸 0.5~2.5,顺-13-二十二碳烯酸酰胺 27,爽滑剂 1~4,十八酸钠 2~3.5,十八酸钾盐 0.3~1,硫黄 0.2~1。该丙烯酸酯橡胶胶料具有一定的拉伸强度,在综合成本较低条件下实现了胶料的自润滑,可以提高橡胶制品的润滑程度,改善橡胶制品装配的工艺性能,且具有制备方法简单、操作方便的特点,适用于工业化生产。

(本刊编辑部 赵 敏)