

炭黑对高阻尼天然橡胶/溴化丁基橡胶并用胶性能的影响

李 斌,张保生*,杨丽博,唐军辉,刘洪平
(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:研究不同种类炭黑对高阻尼天然橡胶/溴化丁基橡胶(NR/BIIR)并用胶性能的影响。结果表明:炭黑用量相同时,炭黑结构度越高、粒径越小,胶料物理性能越优,炭黑N774填充胶料的阻尼性能最优;对于相同硬度的高阻尼NR/BIIR并用胶,炭黑N110填充胶料的常温阻尼性能最优。

关键词:天然橡胶;溴化丁基橡胶;炭黑;阻尼性能;物理性能

中图分类号:TQ332;TQ333.6;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)-0000-04

炭黑作为橡胶工业最主要的原材料之一,能够赋予橡胶许多优异的性能,经过炭黑补强的氯化丁腈橡胶强度可提高约4倍,硬度、定伸应力和耐磨性能均有大幅提高^[1]。但炭黑也会对胶料性能造成一些负面影响,如弹性下降、滞后损失和拉断永久形变增大等,炭黑的种类和用量对橡胶性能的影响很大。多年来,国内外学者从不同方面就炭黑对胶料的性能影响进行了大量研究^[2-5],但多集中于对炭黑用量的影响。

本工作研究炭黑种类对天然橡胶(NR)/溴化丁基橡胶(BIIR)并用胶性能的影响以及填充不同种类炭黑的相同硬度并用胶的性能。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3[#]烟片胶,泰国进口产品;BIIR,牌号2030,德国朗盛公司产品;炭黑N110,天津亿博瑞化工有限公司产品;炭黑N550和N774,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;其余均为市售产品。

3种炭黑的基本性质指标见表1。由表1可见,3种炭黑的结构度和比表面积由大到小为N110, N550, N774。

作者简介:李斌(1990—),男,山西晋中人,株洲时代新材料科技股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事橡胶减震制品配方研究和开发工作。

*通信联系人

表1 3种炭黑的基本性质指标

项 目	N110	N550	N774
粒径/nm	19	42	62
DBP吸油值/ $\times 10^{-5}/(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	113 $\pm$ 7	121 $\pm$ 7	72 $\pm$ 7
吸碘值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	145 $\pm$ 7	43 $\pm$ 6	29 $\pm$ 6
CTAB法比表面积/ $\times 10^3/(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	117~135	35~49	23~35

1.2 基本配方

NR 60, BIIR 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 6.5, 软化剂 15, 受阻酚 15, 硫黄 1.5, 炭黑 变量。

1.3 主要设备和仪器

CF-1L型密炼机,东莞市昶丰橡塑机械科技有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;YH33-50型平板硫化机,江西萍乡无线电专用设备厂产品;CMT-2013型微机控制电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;DIGI test II型数显硬度测试仪,德国BAREISS公司产品;401-B型热空气老化箱,上海实验仪器有限公司产品;CJ-6型冲击回弹试验机,东莞高铁检测仪器公司产品;DM-3000A型无转子流变仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DMTA-IV型动态热力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 试样制备

将NR和BIIR置于140℃的密炼机中,转子转速为55 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼2~3 min,加入防老剂、活性剂等小料,混炼2~3 min,加入炭黑和软化剂,混

炼3~4 min,将胶料取出,在开炼机上加入促进剂和硫黄,混炼均匀薄通3次出片。混炼胶停放24 h进行反炼,然后在平板硫化机上硫化成型,条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料硫化特性和物理性能均按照相应国家标准测试,硫化特性测试条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 40\text{ min}$;拉伸性能测试的拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;热空气老化性能测试的老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 。动态力学性能采用动态力学分析仪(DMTA)按照HB 7655—1999《塑料与复合材料动态力学性能的强迫非共振型试验方法》进行测试,频率为2 Hz,升温范围为 $-60\sim+60\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空气气氛。

2 结果与讨论

2.1 炭黑种类对胶料性能的影响

2.1.1 流变性能

炭黑种类对高阻尼NR/BIIR并用胶流变性能的影响见表2。

表2 炭黑种类对高阻尼NR/BIIR并用胶流变性能的影响

项 目	炭黑种类		
	N110	N550	N774
t_{10}/min	2.7	2.8	3.7
t_{90}/min	8.7	10.7	14.8
硫化指数	16.86	12.67	9.09
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.73	2.33	0.61
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.22	11.88	8.04
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.49	9.55	7.43

由表2可见:炭黑N774填充胶料的 t_{10} 最长,表明其加工安全性最好;炭黑N110填充胶料的 t_{90} 最短、硫化指数最大,表明其硫化速度最快。这是由于炭黑结构度越高、比表面积越大,炭黑与橡胶分子链间的作用力越大,促进了结合胶网络的形成,限制了分子链的运动,从而缩短了 t_{10} 和 t_{90} ^[6]。

2.1.2 物理性能

炭黑种类对高阻尼NR/BIIR并用胶物理性能的影响见表3。

由表3可以看出:随着炭黑粒径的增大,胶料邵尔A型硬度和拉伸强度均呈下降趋势;炭黑N774填充胶料的回弹值最小,预计阻尼效果最优;热空气老化后,3种胶料物理性能均有一定程度的下

表3 炭黑种类对高阻尼NR/BIIR并用胶物理性能的影响

项 目	炭黑种类		
	N110	N550	N774
邵尔A型硬度/度	64	58	48
拉伸强度/MPa	15.8	13.3	10.2
拉断伸长率/%	541	466	632
回弹值/%	18	21	15
热空气老化后			
邵尔A型硬度变化率/%	+6	+9	+15
拉伸强度变化率/%	-23	-20	-32
拉断伸长率变化率/%	-29	-36	-22

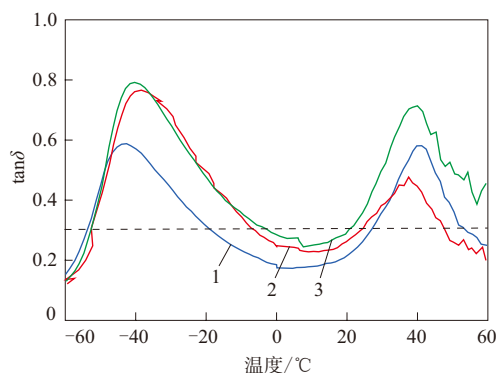
降,其中炭黑N110填充胶料老化后的邵尔A型硬度变化率最小,炭黑N110和N550填充胶料老化后拉伸强度变化率相差不大,均优于炭黑N774。

炭黑粒径越小、比表面积越大、结构度越高,炭黑与橡胶作用形成的结合橡胶质量分数越大,补强性能越优,因此炭黑N110填充胶料的物理性能最优,炭黑N774填充胶料最差。炭黑N110填充胶料的耐热空气老化性能也最优。

2.1.3 动态性能

不同种类炭黑填充高阻尼NR/BIIR并用胶的DMTA谱如图1所示。

由图1可见,3种并用胶的DMTA谱均出现双峰,低温处的阻尼峰($-60\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)对应为并用胶的玻璃化转变区域,随着炭黑粒径的减小,损耗峰峰值下降,峰宽变窄,其原因可能与炭黑的比表面积和结构度有关,炭黑结构度越高,体系中的结合胶越多,橡胶有效体积分数减小,能耗减小,炭黑比表面积越大,体系中结合胶含量越大,填料与聚合物间作用力增强,聚合物分子链滞后现象减弱,损耗峰峰值降低^[7]。



1—炭黑N110;2—炭黑N550;3—炭黑N774。

图1 不同种类炭黑填充高阻尼NR/BIIR并用胶的DMTA谱

高温处(0~60 ℃)的损耗峰峰值随着炭黑粒径的增大呈增大趋势,炭黑N774填充胶料在整个测试温度范围内具有较高的阻尼峰,通常把损耗因子(tanδ)大于0.3作为有效阻尼范围^[8-9],计算得到炭黑N774填充胶料的损耗峰峰值达到0.79,有效阻尼温域达到91.1 ℃,表明炭黑N774填充胶料的阻尼效果最好。

2.2 炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶性能的影响

在NR/BIIR并用胶中分别填加40,70和85份炭黑N110,N550和N774,制备了邵尔A型硬度均为58度的高阻尼胶料,研究炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶性能的影响。

2.2.1 流变性能

炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶流变性能的影响见表4。

表4 炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶流变性能的影响

项 目	炭黑种类		
	N110	N550	N774
t_{10}/min	2.9	2.8	3.3
t_{90}/min	8.9	10.7	13.1
硫化指数	13.79	12.67	10.29
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.76	2.21	0.99
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.12	12.96	9.8
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.36	10.75	8.81

由表4可以看出:炭黑N774填充胶料的 t_{10} 和 t_{90} 最长,硫化指数最小,表明其硫化速度最慢;炭黑N110与N550填充胶料的 t_{10} 接近,但炭黑N110填充胶料的 t_{90} 最短,硫化指数大,硫化速最快;炭黑N774制备同硬度胶料用量最大,但其 F_L , F_{max} 和 $F_{\text{max}}-F_L$ 最小,表明其流动性最好,体系交联密度最低,这是由于炭黑N774与橡胶分子链间作用力较炭黑N110和N550小,生成结合胶含量小。

2.2.2 物理性能

炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶物理性能的影响见表5。

由表5可见,在硬度相同的情况下,炭黑N550填充胶料的拉伸强度最大,胶料拉伸性能与炭黑种类和用量有关,炭黑粒径越小、结构度越高,补强效果越好,炭黑用量越大,拉伸强度越大,因此填加了70份炭黑N550的胶料具有最优的拉伸性能。

表5 炭黑种类对相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶物理性能的影响

项 目	炭黑种类		
	N110	N550	N774
拉伸强度/MPa	12.5	13.3	11.3
拉伸伸长率/%	467	466	601
回弹值/%	19	21	13
热空气老化后			
邵尔A型硬度变化率/%	+7	+9	+10
拉伸强度变化率/%	-21	-20	-32
拉伸伸长率变化率/%	-39	-36	-25

2.2.3 动态性能

不同种类炭黑填充的相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶的DMTA谱见图2。

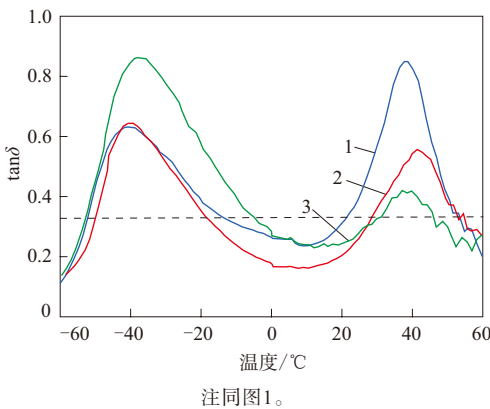


图2 不同种类炭黑填充的相同硬度高阻尼NR/BIIR并用胶的DMTA谱

由图2可见:炭黑N774填充胶料在低温处(-60~0 ℃)阻尼峰峰值较高;而炭黑N110填充胶料在高温处(0~60 ℃)阻尼峰峰值较高,且高温范围内的有效阻尼温域较宽,达到了35.5 ℃(18.9~54.4 ℃),对于常温使用的减震制品来说,选择炭黑N110能赋予橡胶制品更好的减震降噪效果。

3 结论

(1) 高阻尼NR/BIIR并用胶中填加相同用量不同种类的炭黑,选用的炭黑粒径越小、结构度越高、比表面积越大,炭黑与胶料间作用越明显,对胶料补强效果越强,硫化速度越快,胶料物理性能越优。

(2) 高阻尼NR/BIIR并用胶中填加相同用量不同种类的炭黑,胶料阻尼效果与炭黑粒径、结构度、比表面积无直接线性关系,炭黑N774粒径最大,阻尼效果最优,炭黑N550粒径较炭黑N110大,

但阻尼效果不如炭黑N110填充胶料,因此,应根据产品实际要求选择炭黑种类。

(3)采用不同用量的3种炭黑制备相同硬度的高阻尼NR/BIIR并用胶,炭黑N110填充胶料的硫化速率和物理性能介于炭黑N550与炭黑N774填充胶料之间,但其常温阻尼效果最优,适宜常温范围内使用的阻尼橡胶产品。

参考文献:

- [1] 黄安民,王丹丹,王小萍,等. 补强剂填充HNBR胶料的结构和性能[J]. 橡胶工业,2008,55(2):69-74.
- [2] Sirisinha C, Prayoonchatphan N. Study of Carbon Black Distribution in BR/NBR Blends based on Damping Properties: Influences of Carbon Black Particle Size, Filler and Rubber Polarity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(13):3198-3203.
- [3] Litvinov V M, Orza R A, Kluppel M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM[J]. Macromolecules, 2011, 44(12):4887-4900.
- [4] Dijkhuis K A J, Noordermeer J W M, Dierkes W K. The Relationship between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11):3302-3312.
- [5] 傅国娟,曲明,史新妍. 炭黑在溶聚丁苯橡胶和丁基橡胶中分散与相互作用[J]. 橡胶工业,2016,63(2):74-78.
- [6] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [7] 左培艳,郑丛丛,贾异,等. 炭黑对IIR1751性能影响的研究[J]. 特种橡胶制品,2014,35(3):17-21.
- [8] Andjelkovic D D, Lu Y, Kessler M R, et al. Novel Rubbers from the Cationic Copolymerization of Soybean Oils and Dicyclopentadiene, 2-Mechanical and Damping Properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(8):472-483.
- [9] Shi X Y, Bi W N, Zhao S G. DMA Analysis of the Damping of Ethylene-vinyl Acetate/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3):2234-2239.

收稿日期:2016-08-25

Effect of Carbon Black on Properties of High Damping NR/BIIR Blend

LI Bin, ZHANG Baosheng, YANG Libo, TANG Junhui, LIU Hongping

(Zhuzhou Times New Materials Science and Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effect of different types of carbon black on the properties of high damping NR/BIIR blend were investigated. The results showed that, with the same addition level of carbon black, the higher the structuredness and the smaller the particle size, the better physical properties of the blend, the damping properties of the blend filled with carbon black N774 was the best. For the high damping NR/BIIR blend with same hardness, the damping properties at homoeothermy temperature of the blend filled with carbon black N110 were the best.

Key words: NR; BIIR; carbon black; damping property; physical property