

相容剂对氯丁橡胶/天然橡胶并用胶性能的影响

赵海兵^{1,2}, 相益信^{1,2*}, 吴莉莉³, 高建钢^{1,2*}

(1. 安徽工程大学化学与环境工程学院, 芜湖 241000; 2. 安徽省洁净催化工程实验室, 芜湖 241000;
3. 山东省产品质量检验研究院, 济南 250102)

摘要:本研究利用氯化丁基橡胶和腰果酚作为氯丁橡胶(CR)/天然橡胶(NR)并用胶的相容剂, 将其按照一定比例在混炼过程中加入得到 CR/NR 混炼胶。CR/NR 混炼胶在 160℃ 下根据最佳硫化时间硫化得到并用胶。通过橡胶加工分析仪(RPA)研究发现腰果酚的加入, 降低了 CR/NR 混炼胶的储能模量并且降低正硫化时间, 提高了 CR/NR 混炼胶加工性能; 通过扫描电子显微镜(SEM)分析发现, 氯化丁基橡胶和腰果酚都能提高 CR 和 NR 的相容性; 而差示扫描量热(DSC)结果表明腰果酚不但比氯化丁基橡胶有更好的增容效果, 还能在一定程度上起到增塑剂的作用。通过材料力学分析发现, 随着腰果酚的加入, CR/NR 并用胶的模量大幅度降低, 断裂伸长率明显提高。

关键词: CR/NR 并用胶; 相容剂; 硫化性能; 力学性能

引言

氯丁橡胶(CR)虽然为碳链不饱和橡胶, 但由于 97% 以上都是由氯丁二烯 1,4 聚合而成, 有 97% 以上氯原子连在双键碳上, 分子链结构相对稳定。因此, CR 具有优异耐热老化、耐臭氧老化和耐天候老化性能, 广泛应用在运输带、电线电缆、耐油胶管和密封材料中。但 CR 电绝缘性和耐寒性差, 加工时易粘辊, 容易出现预硫化和焦烧, 弹性较差^[1]。天然橡胶(NR)主要成分是聚异戊二烯, 其使用量占橡胶总使用量的 30%~40%, 具有良好的弹性、耐寒性、耐磨性和电绝缘性, 综合力学性能优越, 因此被广泛应用于日常生活、医疗卫生、交通运输和工农业等多种领域^[2]。聚异戊二烯可以通过多种方法合成^[3~7], 可作为模板聚合物来研究聚合物的物理性质^[8,9], 还可以用来作为增韧剂^[10]或者表面处理剂^[11]。

将 CR 和 NR 并用可以结合两种橡胶的优点, 弥补彼此的不足, 制成具有良好综合力学性能、耐介质性能、与金属材料的粘结性等的产品。肖等^[12,13]研究了 CR 和 NR 并用比对共混胶料力学性能和老化性能等的影响, 发现 CR 的加入可以提高共混胶料的耐热空气老化性能及耐臭氧老化性能。进一步使用环氧化天然橡胶作为相容剂可以构建 CR/NR 阻燃体系。虽然 CR/NR 并用胶能够结合两种橡胶的优点, 但是两者并不相容^[14]。因此, 要通过合适相容剂提高 CR 和 NR 的相容性, 从而提高并用胶性能。本文利用氯化丁基橡胶(CIIR)和腰果酚(CNSL)作为相容剂, 研究了 CR/NR 混炼胶的动态力学性能和等温硫化性能, 还研究了 CR/NR 并用胶的断面情况、拉伸性能以及撕裂性能。

1 实验部分

1.1 试剂

氯丁橡胶(CR, SN232); 天然橡胶(NR, SCRWF 标胶); 氯化丁基橡胶(CIIR1066, 埃克森美孚化工);

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.008

收稿: 2021-02-26; 修回: 2021-07-26;

基金项目: 安徽省自然科学基金青年项目(1908085QB63), 安徽省洁净催化工程实验室开放基金项目(LCCE-02), 安徽省优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2018051);

作者简介: 赵海兵, 男, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事聚合物结构与性能研究;

* 通讯联系人: 相益信, 副教授, 主要研究方向为高分子材料的结构与性能。E-mail: xiangyixinn@ahpu.edu.cn;

高建钢, 教授, 主要研究方向为高分子材料的结构与性能。E-mail: gaojiangang@ahpu.edu.cn.

高纯氧化镁(MgO, RA150); 氧化锌(ZnO, 99.7%); 高耐磨炭黑(N330, 卡博特)、硫磺、硬脂酸、环烷油、促进剂 NA22; 腰果酚(CNSL)。

1.2 实验过程

橡胶配方(质量份)为: CR 70 份, NR 30 份, 炭黑 30 份, 环烷油 4 份, 硬脂酸 1 份, 氧化锌 5 份, 氧化镁 4 份, 促进剂(NA22) 1 份, 硫磺 1 份。CNSL 或者 CIIR 为变量。CNSL 与 CIIR 用量分别 2 份、5 份、7 份、10 份。首先, 按照橡胶加工工艺将天然橡胶在双辊开炼机上塑炼后再加入 CNSL 或者 CIIR, 然后, 依次加入氯丁橡胶、硬脂酸、环烷油、氧化镁、炭黑、NA22 混炼均匀, 最后, 加入氧化锌、硫磺经数次打三角包以及薄通后下片制得混炼胶。将混炼胶停放 24h 后在平板硫化机上硫化, 硫化温度 160℃, 硫化时间为正硫化时间(T_{90}), 硫化成大约 2mm 厚的试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 混炼胶动态力学性能 混炼胶试样的动态力学性能采用橡胶加工分析仪(RPA3000, 高铁测试公司)测试。应变扫描的测试条件为: 温度: 60℃; 频率: 1Hz; 应变: 0%~100%。

1.3.2 混炼胶等温硫化曲线 等温硫化曲线采用橡胶加工分析仪(RPA3000, 高铁测试公司)测试。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM) 将 CR/NR 并用胶放入液氮中冷却后迅速淬断, 断面喷金后通过 JEOL JSM-7401F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 CR/NR 并用胶的相分离情况。

1.3.4 差示扫描量热(DSC)测试 热力学行为: 采用美国 TA 差示扫描仪 DSC25 进行测试。测试条件: -90℃稳定 10min, 以 10℃/min 升温至 50℃。

1.3.5 力学性能 CR/NR 并用胶的拉伸性能和撕裂性能使用 GT-TCS-2000 电子拉力试验机进行测试, 拉伸速度 500mm/min。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对混炼胶动态力学性能影响

混炼胶的应变扫描可以提供一些填料网络和填料-橡胶相互作用的结构信息。图 1 是含有不同相容剂混炼胶的储能模量(G')随应变变化曲线。由于刚性填料的作用, G' 在低应变下是最高的。随着应变的增加, G' 迅速下降。填充橡胶动态力学性能的应变依赖性经常被称之为 Payne effect。这一效应与填料的分散性和填料与橡胶基体间相互作用有关。固定炭黑用量为 30 份, 较低应变下, CR/NR/CIIR 混炼胶的 G' 高于 CR/NR 混炼胶。随着 CIIR 用量的增加 CR/NR/CIIR 混炼胶的 G' 先增大后减小, 在 CIIR 用量为 7 份时混炼胶的 G' 最大。随着 CNSL 用量的增加 CR/NR/CNSL 混炼胶的 G' 先增大后减小。在 CNSL 用量为 2 份时混炼胶的 G' 最大, 略高于 CR/NR 混炼胶的 G' 。这是由于腰果酚是两亲性小分子, 其对于混炼胶具有塑化作用。而 CR/NR/CIIR 混炼胶中的填料可能分散性较差, 可能存在大量填料间的接触。CIIR 是高分子链, 不能像腰果酚一样对混炼胶起到塑化作用。

2.2 相容剂对混炼胶的硫化性能影响

CR/NR 混炼胶的硫化参数如图 2 和图 3 所示。从图 2 看出, 随着相容剂(CIIR 或 CNSL)含量的增加, CR/NR 的焦烧时间(t_{10})减少, 并且两种相容剂的影响趋势相似。相容剂对 CR/NR 混炼胶的最佳固化时间(t_{90})影响不同。CIIR 的使用增加了 CR/NR 混炼胶的 t_{90} , 并且随着 CIIR 用量的增加, 混炼胶的 t_{90} 逐渐增大, 在 CIIR 的用量为 10 份时, CR/NR 混炼胶的 t_{90} 最大。CNSL 的使用却降低了 CR/NR 混炼胶的 t_{90} , 并且随着 CNSL 用量的增加, 混炼胶的 t_{90} 先后减小增大, 在 CNSL 的用量为 7 份时混炼胶的 t_{90} 最小, 但是 CNSL 的用量为 10 份时, 混炼胶已经很难硫化。含有相容剂 CIIR 的 CR/NR 混炼胶需要比较长的硫化时间, 而含有相容剂 CNSL 的 CR/NR 混炼胶需要较短的硫化时间。利用 t_{90} 与 t_{10} ($t_{90} - t_{10}$)之间的差异来评价橡胶的硫化速率, 其中较高的硫化速率对应较低的 $t_{90} - t_{10}$ 。如图 3 所示, CR/NR/CNSL 混炼胶的 $t_{90} - t_{10}$ 值均低于 CR/NR/CIIR 混炼胶的 $t_{90} - t_{10}$ 值, CR/NR/CNSL 混炼胶的硫

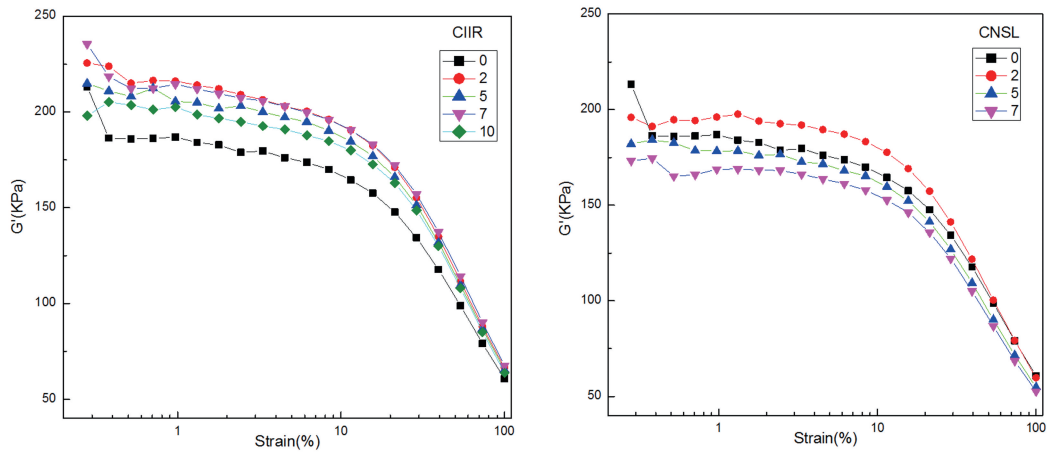


图 1 CR/NR 混炼胶储能模量(G')的应变依赖性

Figure 1 Storage modulus (G') responses in strain sweeps of CR/NR compounds

化速率均高于 CR/NR/CIIR。相容剂的种类对最大扭矩(M_H)和最小扭矩(M_L)(表示为 M_H-M_L)之差的影响不同。CR/NR/CIIR 的 M_H-M_L 值略高于 CR/NR/CNSL。因此,相容剂 CIIR 降低了 CR/NR 混炼胶硫化效率,而相容剂 CNSL 提高了 CR/NR 混炼胶硫化效率。

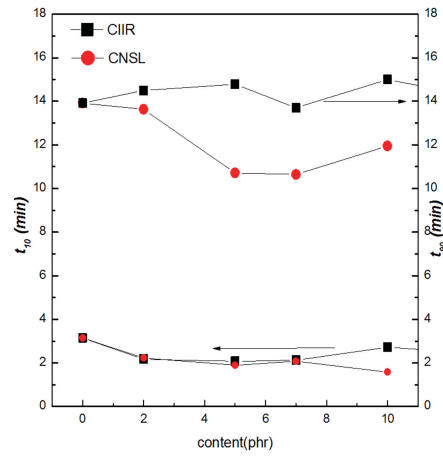


图 2 CR/NR 混炼胶的硫化化参数:焦烧时间(t_{10})和最佳硫化时间(t_{90})

Figure 2 Curing parameters of CR/NR: scorch time (t_{10}) and optimum curing time (t_{90})

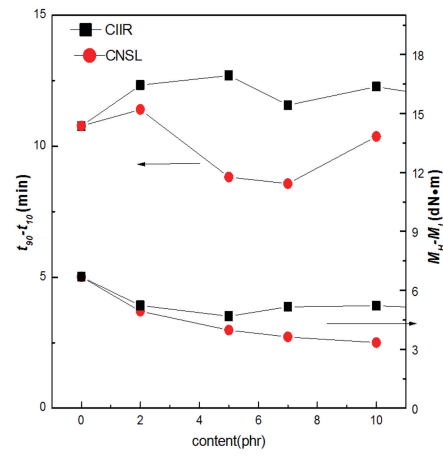


图 3 CR/NR 混炼胶的硫化化参数: $t_{90}-t_{10}$ 和 M_H-M_L

Figure 3 Curing parameters of CR/NR: $t_{90}-t_{10}$ and M_H-M_L

2.3 CR/NR 并用胶的断面形貌分析

用液氮将 CR/NR 并用胶样条进行淬断,然后用扫描电子显微镜(SEM)对横截面进行了表征。图 4 是 CR/NR 并用胶的断面 SEM 照片,其中 CR/NR 并用胶(A);CR/NR/CIIR 并用胶(B),CIIR 5 份;CR/NR/CNSL 并用胶(C),CNSL 5 份。从图 4 可以看出,CR/NR 并用胶中 CR 与 NR 相界面非常清晰,发生了明显的相分离,分散相粒径很大,两相界面明显,充分说明 CR 和 NR 相容性很差。含有相容剂 CIIR 或 CNSL 的 CR/NR 并用胶分散相粒径减小,分散度提高,相容性改善,分散相与连续相界面不明显。相容剂 CIIR 或 CNSL 与 CR/NR 并用胶分子链段互相渗透,分散相与连续相之间相互扩散、相互作用,相界面模糊,并用胶体系呈现共连续形态,说明 CIIR 和 CNSL 对 CR/NR 并用胶都能起到增容作用。

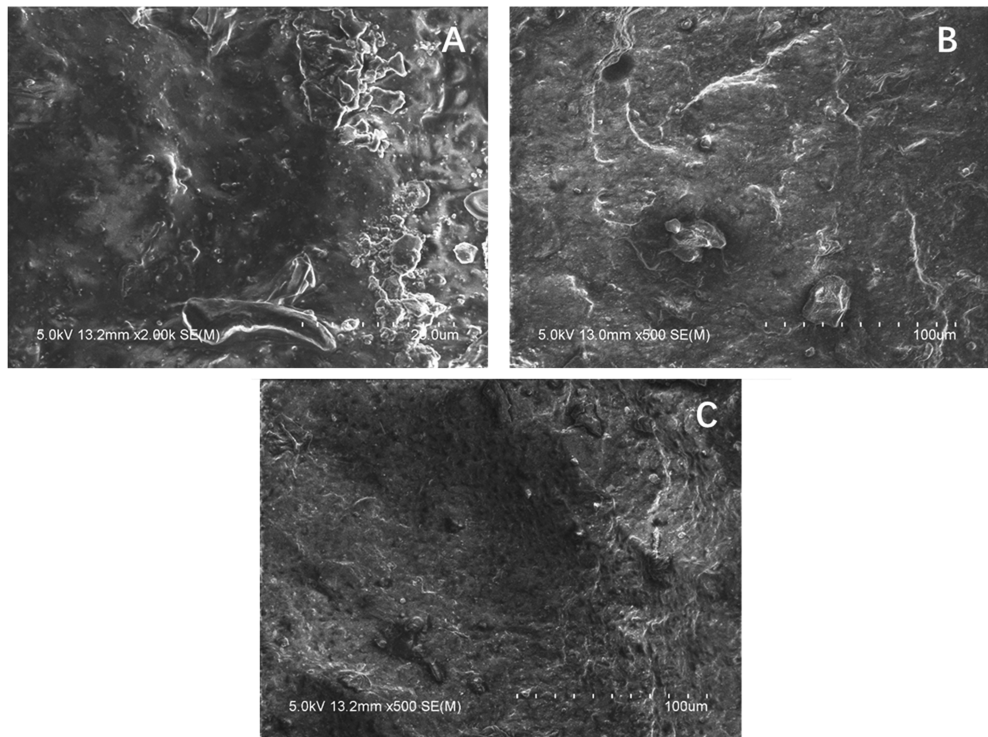


图 4 CR/NR 并用胶 SEM 照片,CR/NR (A);CR/NR/CIIR (B),CIIR 5 份;CR/NR/CNSL (C),CNSL 5 份
Figure 4 SEM images of CR/NR blends, CR/NR (A);CR/NR/CIIR (B),CIIR 5 phr;CR/NR/CNSL (C),CNSL 5 phr

2.4 CR/NR 并用胶相容性分析

共混聚合物的相容性可以从共混物的玻璃化转变温度(T_g)的变化来表征。当构成共混物的两种聚合物之间具有一定程度的相容性时,相互之间存在一定分子链的扩散,这时虽然仍有两个 T_g 。但这两个 T_g 相互靠近,其靠近的程度取决于两种聚合物分子级混合的程度,即相容性,分子级混合程度越大,相互靠近的程度越大。图 5 是 CR/NR (A);CR/NR/CIIR (B,CIIR 5 份);CR/NR/CNSL (C,CNSL 5 份)三个并用胶样品的 DSC 升温曲线。从图 5 可以看出,三个并用胶的 DSC 曲线都有两个 T_g ,分别是 NR 与 CR 的 T_g 。CR/NR(A)中两个 T_g 与 CR/NR/CIIR(B,CIIR 5 份)基本一样,分别是 -38.4°C 和 -59.6°C ,温差为 21.2°C 。而 CR/NR/CNSL(C,CNSL 5 份)中两个 T_g 分别是 -40.7°C 和 -60.8°C ,温差为 20.1°C 。这说明腰果酚氯丁橡胶和天然橡胶作为相容剂的效果要比 CIIR 好,并且还起到增塑剂的作用。

2.5 CR/NR 并用胶的力学性能

我们进一步研究了 CR/NR 并用胶的力学性能。图 6 是 CR/NR 并用胶的拉伸强度。CR/NR 并用胶的拉伸强度为 14.87MPa ,随着相容剂 CIIR 或 CNSL 用量的增加,CR/NR 并用胶的拉伸强度逐渐下降。CR/NR/CIIR 并用胶的拉伸强度值略高于 CR/NR/CNSL 并用胶。在相容剂用为 7 份时,CR/NR/CIIR 并用胶的拉伸强度为 11.69MPa ,CR/NR/CNSL 并用胶拉伸强度为 10.65MPa 。图 7 和图 8 是 CR/NR 并用胶的伸长率 300% 应力和伸长率 100% 应力。CR/NR 并用胶的伸长率 300% 应力为 2.58MPa 和伸长率 100% 应力为 0.55MPa 。随着相容剂 CIIR 或 CNSL 用量的增加,CR/NR 并用胶的伸长率 300% 应力和伸长率 100% 应力都迅速降低,然后趋于平稳,CR/NR/CIIR 并用胶的的伸长率 300% 应力和伸长率 100% 应力明显高于 CR/NR/CNSL 并用胶。在相容剂用为 5 份时,CR/NR/CIIR 并用胶伸长率 300% 应力为 1.54MPa 和伸长率 100% 应力为 0.31MPa ;CR/NR/CNSL 并用胶伸长率 300% 应力为 1.19MPa 和伸长率 100% 应力为 0.22MPa ,这说明 CR/NR/CNSL 并用胶的硬度小于 CR/NR/CIIR 并用胶。

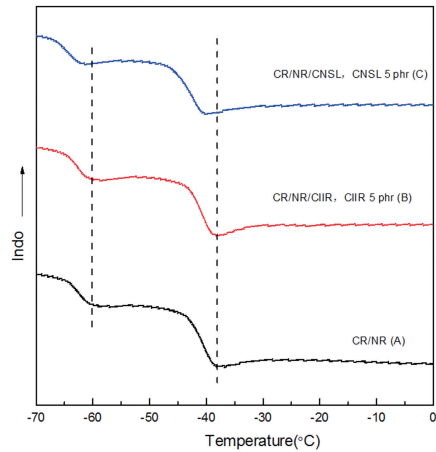


图 5 CR/NR 并用胶 DSC 曲线,CR/NR (A);CR/NR/CIIR (B),CIIR 5 份;CR/NR/CNSL (C),CNSL 5 份
Figure 5 DSC cruves of CR/NR blends, CR/NR (A);CR/NR/CIIR (B),CIIR 5 phr;CR/NR/CNSL (C),CNSL 5 phr

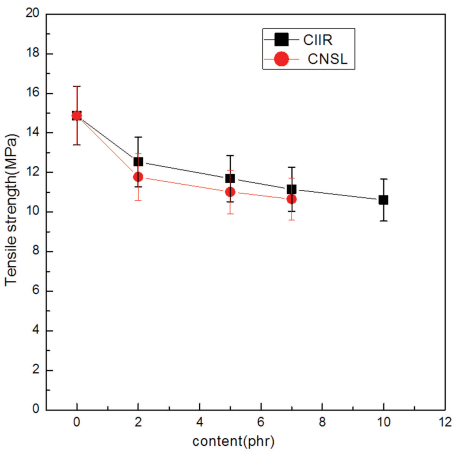


图 6 CR/NR 并用胶的拉伸强度
Figure 6 Tensile strengths of CR/NR blends

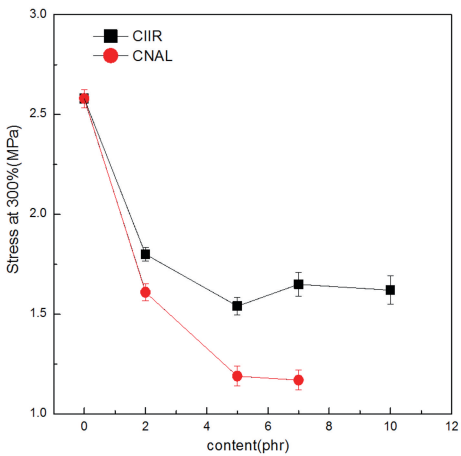


图 7 CR/NR 并用胶的伸长率 300%应力
Figure 7 Stress at 300% of CR/NR blends

图 9 是 CR/NR 并用胶的断裂伸长率,随着相容剂 CIIR 用量的增加,CR/NR 并用胶断裂伸长率先增大后减小,在 CIIR 用量为 2 份,CR/NR 并用胶断裂伸长率达到最大 819%。随着相容剂 CNSL 用量的增加,CR/NR 并用胶的断裂伸长率逐渐增大,并且可达 944% 远高于 CR/NR/CIIR 并用胶。这说明 CR/NR/CNSL 并用胶的弹性优于 CR/NR/CIIR 并用胶。图 10 是 CR/NR 并用胶的撕裂强度。相容剂 CIIR 和 CNSL 的使用,CR/NR 并用胶的撕裂强度都降低了,并且随着用量增大材料撕裂强度逐渐下降。CR/NR/CIIR 并用胶的拉伸强度值略高于 CR/NR/CNSL 并用胶。CR/NR 并用胶的弹性增大,模量减小,对于密封件是十分有益的,CR 弹性是有限的,而 CR/NR 并用胶的相容性很差,NR 的弹性发挥不出来。相容剂 CIIR 和 CNSL 都可以提高 CR/NR 并用胶的相容性,但是 CNSL 提高并用胶的性能的程度更大。

2.6 相容剂对 CR/NR 并用胶的力学性能影响的机理分析

氯化丁基橡胶和腰果酚都可以作为 CR/NR 并用胶的相容剂,但是两者的增容效果不同。造成氯化丁基橡胶和腰果酚增容 CR/NR 并用胶差异的主要原因,是两者的结构与分子量的差异。氯化丁基橡胶既具有与天然橡胶相容的烷烃链,也具有与氯丁橡胶相容的氯原子取代基。腰果酚结构如图 11 所示,包含极性的羟基,以及与天然橡胶相容的、含有不饱和双键的碳 15 直链,并且可以通过硫化反应交联到橡胶网络;羟基与氯都是极性基团。因此,氯化丁基橡胶和腰果酚可提高氯丁橡胶/天然橡胶并用胶的共混效果,进一步抑制了氯丁橡胶和天然橡胶的结晶,提高了并用胶的弹性,降低了并用胶的模量。但是在相

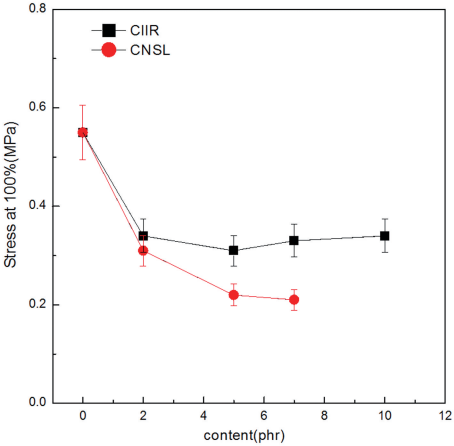


图 8 CR/NR 并用胶的伸长率 100% 应力
Figure 8 Stress at 100% of CR/NR blends

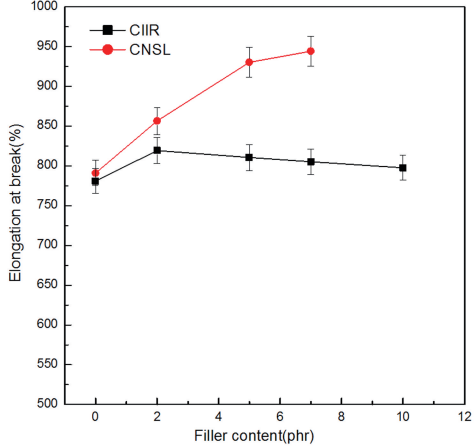


图 9 CR/NR 并用胶的断裂伸长率
Figure 9 Elongation at break of CR/NR blends

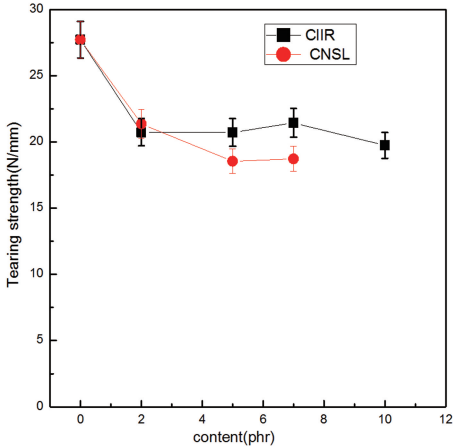


图 10 CR/NR 并用胶的撕裂强度
Figure 10 Tear strengths of CR/NR blends

同的加工工艺下,氯化丁基橡胶比腰果酚难以在混炼胶中分散均匀,故而氯化丁基橡胶对于降低氯丁橡胶/天然橡胶并用胶的模量提高其弹性是非常有限的。此外,腰果酚还起到了增塑剂的作用,降低了混炼胶的硫化时间和粘度,提高了混炼胶的加工性能,进一步提高并用胶的断裂伸长率。

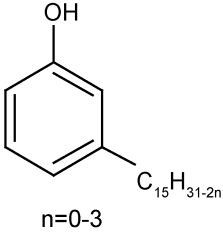


图 11 腰果酚的结构
Figure 11 The structure of cardanol

3 结论

本研究利用氯化丁基橡胶和腰果酚作为氯丁橡胶(CR)/天然橡胶(NR)并用胶的相容剂,将其按照

一定比例在天然橡胶塑炼后加入,然后加入其它配合剂混炼得到 CR/NR 混炼胶。CR/NR 混炼胶在 160℃下根据最佳硫化时间硫化得到 CR/NR 并用胶。通过橡胶加工分析仪(RPA)研究发现,腰果酚的加入降低了 CR/NR 混炼胶的储能模量,并且降低正硫化时间,还提高了 CR/NR 混炼胶加工性能;通过扫描电子显微镜(SEM)分析发现,氯化丁基橡胶和腰果酚都能提高 CR 和 NR 的相容性。差示扫描量热(DSC)结果表明,腰果酚不但比氯化丁基橡胶有更好的增容效果,还能在一定程度上起到增塑剂的作用。通过材料力学分析发现,虽然含有氯化丁基橡胶和腰果酚 CR/NR 并用胶的拉伸强度和撕裂强度都有所下降,但是含有腰果酚的 CR/NR 并用胶的模量大幅度降低,断裂伸长率明显提高。

参考文献:

[1] 许建雄,蒋兆芬,王兆东. 氯丁橡胶加工与应用. 北京:化学工业出版社,2011.
[2] 何映平. 天然橡胶加工学. 海南:海南出版社,2007.
[3] Cambridge G, Gonzalez-Alvarez M J, Guerin G, et al. Macromolecules, 2015, 48: 707~716.
[4] Se K, Hayashino Y. Macromolecules, 2007, 40: 429~437.
[5] Shao F, Ni X, Shen Z. Chinese Chem Lett, 2012, 23: 347~350.
[6] Germack D S, Wooley K L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 4100~4108.
[7] Xiang Y, Zhao H, Shen X, et al. J Macromol Sci, Part A, 2020, 57: 553~559.
[8] Kołodziej S, Pawlus S, Ngai K L, et al. Macromol, 2018, 51: 4435~4443.
[9] Rai D, Beaucage G, Ratkanthwar K, et al. Phys Review E, 2016, 93: 052501.
[10] Xiang Y, Xu S, Zheng S. Eur Polym J, 2018, 98: 321~329.
[11] Xiang Y, Shen X, Gao J, et al. Polym Eng Sci, 2019, 59: 1167~1174.
[12] 邢祥菊,李建芳,肖建斌. 橡塑技术与装备,2012,38(8):1~3.
[13] 王琳,于立东,肖建斌. 弹性体,2020,30(2): 20~24.
[14] Ismail H,Leong H C. Polym Test, 2001, 20(5): 509~516.

Effect of Compatibilizer on Properties of Chloroprene Rubber/Natural Rubber Blends

ZHAO Hai-bing^{1,2}, XIANG Yi-xin^{1,2*}, WU Li-li³, GAO Jian-gang^{1,2*}

- (1. School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;
2. Anhui Laboratory of Clean Catalytic Engineering, Wuhu 241000, China;
3. Shandong Product Quality Inspection Research Institute, Jinan 250102, China)

Abstract:The chloroprene Rubber (CR)/natural Rubber(NR) compounds were prepared by adding chlorinated butyl rubber or cardanol as compatibilizers of CR/NR blends. CR/NR blends were vulcanized at 160℃according to the optimum curing time. The results of rubber processibility analyzer (RPA) showed that cardanol made that the storage modulus and the optimum curing time of the CR/NR compounds were all reduced significantly, and the processability of CR/NR blends were improved. The photos of scanning electron microscopy (SEM) indicated that the compatibility of CR and NR could be improved by incorporating either chlorinated butyl rubber or cardanol into CR/NR blends. The curves of differential scanning calorimetry (DSC) showed that cardanol not only had better compatibilization effect than chlorinated butyl rubber, but also played the role of plasticizer. The mechanical properties show that with the increase of mass ratio of cardanol, the modulus of CR/NR blends decreased significantly and the elongation at break increased significantly.

Key words:CR/NR blends; Compatibilizers; Curing properties; Mechanical properties