

# 补强剂对遇水膨胀橡胶的影响

周爱军,钟 毅,张皖苏,陈 颖,彭 旭,曾水娟

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以丁腈橡胶(NBR)和实验室自制高吸水树脂(SAR)为主要原料,以炭黑(CB)和白炭黑(WCB)为补强剂,用物理共混法制备遇水膨胀橡胶(WSR),通过正交试验研究白炭黑用量、炭黑用量和炭黑种类对遇水膨胀橡胶吸水性能和力学性能的影响。结果表明,白炭黑用量和炭黑用量对遇水膨胀橡胶吸水性能和力学性能有明显影响,而炭黑种类贡献较小;随着白炭黑用量的增加,炭黑用量的减少,WSR 的吸水性能逐渐增加;随着白炭黑和炭黑用量的增加,WSR 的拉伸强度和硬度逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小;并得出最优化配方为白炭黑 40 份、N220 炭黑 5 份。

**关键词:**遇水膨胀橡胶;补强填充剂;正交试验;吸水性能;力学性能

**中图分类号:**TQ336.8

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.013

## 0 引 言

遇水膨胀橡胶(WSR)是 20 世纪 70 年代末问世的新型功能高分子材料,它以其独特的双重止水特性,广泛应用于土木建筑、生物医药、遇水膨胀封隔器和其他的井下工具等<sup>[1-3]</sup>。WSR 中亲水性组分是赋予其吸水膨胀性能的关键,但因其的加入,直接导致 WSR 力学性能的下降<sup>[4]</sup>。不同补强填充剂对丁腈橡胶(NBR)性能的影响不同,特殊性能的提升需要添加特定的补强剂来实现<sup>[5]</sup>,因此,选择合适的补强填充剂及其用量是提高 WSR 性能的关键。

本实验以丁腈橡胶为基体材料、丙烯酸系吸水树脂为亲水组分、白炭黑<sup>[6]</sup>和炭黑<sup>[7]</sup>为补强填充剂制备了 WSR,用正交试验法研究了不同白炭黑用量、炭黑用量以及炭黑种类对 WSR 性能的影响,探索补强填充体系的最佳组合。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和基本配方

原料:丁腈橡胶(NBR)N41,中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司;高吸水树脂(SAR),实验室自制;白炭黑(WCB)JF666,重庆建峰工业集团有限公司;炭黑(CB)N220、N330、N550,中橡集团炭黑工业研究设计院;其他助剂均为市售工业级。

基本配方(质量份 phr):NBR 为 100;纳米

ZnO 为 3;S 为 1.5;硬脂酸为 1.5;防老剂 4010NA 为 1.5;软化剂为 5;SAR 为 55;PEG 为 5;PAM 为 5;促进剂 CZ 为 1.5;促进剂 TT 为 0.06;WCB、CB 为变量。

### 1.2 实验设备

SK160B 双滚筒炼胶机,上海拓林橡胶机械厂;XLB-D350-350 压力成型机,浙江湖州东方机械有限公司;C2000E 无转子橡胶硫化仪,北京市友深电子仪器厂;TCS-2000 电子拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司;橡胶硬度计 TYLX-A,江都市天源试验机械有限公司。

### 1.3 WSR 试样制备

在开炼机上将 NBR 塑炼 2 min,然后依次加入 ZnO、S、硬脂酸、防老剂、软化剂、SAR、PEG、补强填充剂及促进剂等混炼均匀,薄通数次后得到分散性较好的橡胶共混物。停放 8 h 后在平板硫化机上进行硫化成型。硫化条件:150 °C×10 MPa× $t_{90}$ 。

### 1.4 性能测试与表征

1.4.1 WSR 力学性能测试 硫化特性按 GB/T 9869-1997 利用无转子橡胶硫化仪测定,拉伸性能按 GB/T 528-2009 测试,断裂伸长率按 GB/T 528-2009 测试,橡胶硬度按 GB/T 531-1999 测试。

1.4.2 WSR 吸水性能测试 将 WSR 试样(20 mm×10 mm×2 mm)浸入充分过量的自来水中,每隔一定时间取出称重,每次称重前用滤纸迅速吸去试样表面的水分,直到吸水达到平衡。最大质量吸水膨胀率  $Q_{\max}$  按公式(1)计算:

$$Q_{\max}(\%) = \frac{m_{\max} - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中,  $m_0$  为试样吸水前的质量,  $m_{\max}$  为试样最大吸水时的质量.

2 结果与讨论

2.1 正交表的设计和实验因子的确定

经分析,补强填充剂影响 WSR 性能的主要因素有:WCB 的用量(A)、CB 的用量(B)和 CB 的种类(C)3 个因素.

2.1.1 白炭黑的影响 白炭黑粒径很小,且呈凝聚状态,在 NBR 中分散较为困难,有碍于白炭黑的补强作用.白炭黑混炼生热性大,易使胶料硬化,加工性能不好.实验表明,在一定范围内,硫化胶的拉伸强度和硬度随着白炭黑用量的增加而增加.而且,由于白炭黑表面含大量硅羟基<sup>[4]</sup>,易与水分子形成氢键,具有一定的吸附性<sup>[6]</sup>和导水性,提高 WSR 吸水速度的作用,在 WSR 中占据着重要的地位.本实验白炭黑用量选择了 20 份、30 份、40 份 3 个水平.

2.1.2 炭黑的影响 炭黑是橡胶的常规补强剂,实验表明,随着炭黑用量的变化,WSR 的拉伸强度、断裂伸长率和硬度也随之变化,在一定范围内,炭黑用量越多,硫化胶的拉伸强度和硬度越大,断裂伸长率越小.本实验炭黑用量选择了 5 份、15 份、25 份 3 个水平.

各种炭黑对 NBR 硫化胶都有不同程度的补强作用,炭黑填充橡胶复合材料的力学性能主要取决于炭黑和橡胶之间的粘附力程度<sup>[7]</sup>,因而不同种类的炭黑对物理机械性能影响很大.本实验炭黑种类选择了 N220、N330、N550 3 个水平.与 N330 炭黑相比,含 N220 炭黑胶料的耐磨性要高 10%~20%,能赋予胶料较高的拉伸强度和抗撕裂强度,并有一定的导电性,但生热和硬度较高. N330 炭黑是一种补强性能良好的炭黑,能赋予胶料较好的拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性和弹性,在胶料中分散和压出性能亦较好. N550 炭黑易分散,硫化胶的耐高温性能及导热性能良好,补强性、弹性和复原性较佳.

2.2 正交试验表头设计及正交试验结果

本研究中考察的指标是 WSR 的膨胀性能和力学性能,测定几种因素不同水平时 WSR 的质量膨胀率和力学性能.通过实验分析可以分清各个因素对指标影响的主次,各个因素中最好的水平,以及各个因素以哪个水平组合可得最好的指标.表 1 为各因素和水平的设计.

表 1 WSR 试验的因素和水平的设计

Table 1 Design of the factors and levels in the experiment of WSR

水平	因素		
	A	B	C
1	20	5	N220
2	30	15	N330
3	40	25	N550

注:三个因素分别为白炭黑用量(A)、炭黑用量(B)和炭黑种类(C).

由于要考察的因素有 3 个及其对应的 3 个水平,忽略各因素之间的交互作用,故正交表应为 3 因素 3 水平,相应的正交表头为  $L_9(3^4)$ ,试验方案和试验结果如表 2、表 3 所示.

表 2 试验方案

Table 2 The experimental program

	A(WCB 用量)	B(CB 用量)	C(CB 种类)	
L1	1(20)	1(5)	1(N220)	1
L2	1(20)	2(15)	2(N330)	2
L3	1(20)	3(25)	3(N550)	3
L4	2(30)	1(5)	2(N330)	3
L5	2(30)	2(15)	3(N550)	1
L6	2(30)	3(25)	1(N220)	2
L7	3(40)	1(5)	3(N550)	2
L8	3(40)	2(15)	1(N220)	3
L9	3(40)	3(25)	2(N330)	1

表 3 试验结果

Table 3 The experimental results

	质量膨胀率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	邵氏硬度 A
L1	407.692	4.921	917.636	64
L2	340.206	5.127	765.361	65
L3	291.765	5.930	642.051	70
L4	412.088	5.342	849.047	68
L5	392.308	5.780	690.453	71
L6	322.917	6.922	639.027	72
L7	466.355	5.933	786.006	72
L8	482.090	7.285	675.188	74
L9	390.323	7.710	561.284	77

2.3 最佳水平的选择

2.3.1 吸水性能分析 采用直观分析法,能够直观分析各因素对于 WSR 性能的影响.如图 1 所示为 3 个因素与 WSR 最大质量膨胀率的关系.从

图 1 中可以看出,因素 A 和 B 的极差大,因此白炭黑和炭黑用量对 WSR 最大质量膨胀率的影响大,且 WSR 的最大质量膨胀率随 WCB 用量的增加而增加,随 CB 用量的增加而降低.这是由于 WCB 表面基团与 CB 完全不同,WCB 表面有大量 Si—OH,亲水性较好,而且 WCB 表面微孔多,吸湿性强,在 WSR 中能起到吸水导水的作用;而 CB 则有疏水性,不利于 WSR 的吸水膨胀.因此,因素 A 和因素 B 分别取 3 水平 A3 和 1 水平 B1 最好,即白炭黑 40 份、炭黑 5 份时,WSR 的最大质量膨胀率最大.因素 C 的极差较小,说明对 WSR 最大质量膨胀率影响不大,且因素 C 取 1 水平,即炭黑选用 N220 时 WSR 最大质量膨胀率达到最佳.故选取 A3B1C1 为最佳组合.

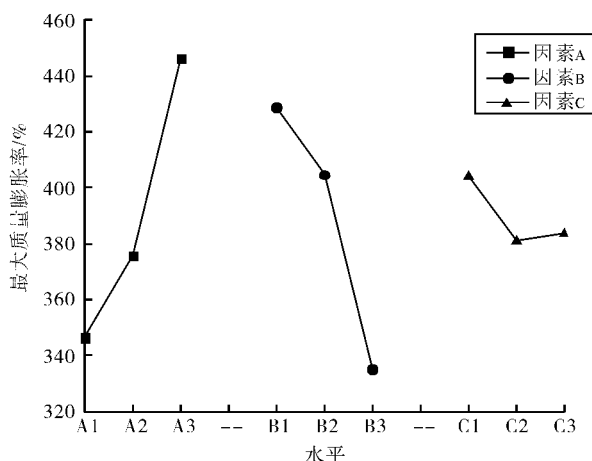


图 1 三个因素与 WSR 最大质量膨胀率的关系

Fig. 1 Relationships between three factors and the  $Q_{\max}$  of WSR

2.3.2 力学性能分析 根据表 4 中因素各水平对应的各项力学性能平均值和极差可知:对拉伸强度而言,因素 A(WCB 用量)的极差最大、因素 B(CB 用量)次之、因素 C(CB 种类)最小,说明 WCB 和 CB 用量对拉伸强度影响较大,且最佳组合为 A3B3C1;同理,对断裂伸长率而言,CB 用量的影响最大,且最佳组合为 A1B1C1;对硬度而言,WCB 用量的影响最大,且最佳组合为 A3B3C3. CB 补强是由于吸附在炭黑表面上的橡胶分子链与炭黑的表面基团结合,以及橡胶在加工过程中经过混炼和硫化产生大量橡胶自由基或离子与炭黑结合,发生化学吸附从而形成结合胶,结合胶越多,则补强性越好. WCB 补强一是由于白炭黑表面的自由羟基与橡胶大分子形成物理或化学的结合;二是通过白炭黑的均匀分散,在白炭黑表面形成了橡胶大分子的吸附层,相邻填料粒子间的距离比粒子的直径小,这些粒子的结晶化效果使吸附层内的分子间引力增大而补强.所以硫化胶的强度

随 WCB、CB 用量的增加而增加.然而,随着 WCB、CB 用量的增加,胶料中的含胶量也会随之下降,从而导致硫化胶的断裂伸长率下降,硬度增加.

表 4 各因素水平对应各项力学性能的均值和极差

Table 4 The average and range of each factors' level in the mechanical properties of WSR

项目	各因素水平对应各项力学性能的均值和极差					
拉伸强度/MPa	KA1	5.326	KB1	5.399	KC1	6.376
	KA2	6.015	KB2	6.064	KC2	6.060
	KA3	6.976	KB3	6.854	KC3	5.881
	极差	1.650	极差	1.455	极差	0.495
断裂伸长率/%	KA1	775.016	KB1	850.896	KC1	743.950
	KA2	726.176	KB2	710.334	KC2	725.231
	KA3	674.159	KB3	614.121	KC3	706.170
	极差	100.857	极差	236.775	极差	37.780
邵氏硬度 A	KA1	66	KB1	68	KC1	70
	KA2	70	KB2	70	KC2	70
	KA3	74	KB3	73	KC3	71
	极差	8	极差	5	极差	1

## 2.4 最优化配方的选择

前面已选出针对各性能的最佳水平组合,且吸水膨胀性能、拉伸强度、断裂伸长率和硬度的最佳水平组合分别为:A3B1C1、A3B3C1、A1B1C1、A3B3C3.四种最佳水平组合的实验结果如表 5 所示.对比表 5 和表 3 中实验数据,可以看出四种最佳水平组合分别达到各项性能的最佳.分析表 5 中数据,得出 A3B1C1 具有最大的质量膨胀率,和较好的力学性能,即 A3B1C1 为最优化配方.该配方中,WCB 用量较多,一方面能促进 WSR 的吸水膨胀;另一方面 CB 用量较少,WCB 能适当弥补补强性能的不足.故此配比使 WSR 达到最好的综合性能.

表 5 最佳水平组合的实验结果

Table 5 The experimental results of the best levels combinations

	A3B1C1	A3B3C1	A1B1C1	A3B3C3
质量膨胀率/%	502.477	411.528	407.692	398.435
拉伸强度/MPa	6.142	7.924	4.921	7.601
断裂伸长率/%	815.724	574.742	917.636	538.482
邵氏硬度 A	71	77	64	78

### 3 结 语

以 NBR 为基体材料、丙烯酸系吸水树脂为亲水组分、CB 和 WCB 为补强剂制备了 WSR,通过正交试验研究了 WCB 用量、CB 用量和 CB 种类对 WSR 吸水性能和力学性能的影响.实验结果表明:**a.**影响吸水性能、拉伸强度和硬度等的因素排列顺序为:WCB 用量、CB 用量、CB 种类;影响断裂伸长率的因素排列顺序为:CB 用量、WCB 用量、CB 种类.**b.**随着 WCB 用量的增加,CB 用量的减少,WSR 的吸水性能逐渐变大;随着 WCB 和 CB 用量的增加,WSR 的拉伸强度和硬度逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小.**c.**分析得出最优化配方 A3B1C1,即 WCB 40 份、N220 CB 5 份,该配方具有最大的质量膨胀率,和较好的力学性能.

### 致谢

本工作受到中国石化石油工程技术研究院的资助,并且武汉工程大学汪艳老师提供了实验原料炭黑 N330、N550,刘玉兰老师提供了测试仪器无转子橡胶硫化仪和电子拉力试验机.在此一并致以衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 钟亚兰.吸水膨胀性橡胶的研究开发进展[J].广州化工,2010,38(1):14-16.
- [2] 陈祈.国内外遇水膨胀橡胶研究进展[J].化学工程与装备,2011(8):133-134.
- [3] James R Korte, John J Thurston, James Edward Goodson. Water swelling rubber compound for use in reactive packers and other downhole tools[P]. US/2009/0084550 A1. 2009-04-02.
- [4] 胡凯,江学良,周爱军,等.吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境性能[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):39-42.
- [5] 陈玉祥,侯铎,王霞.添加剂对丁腈橡胶结构和性能的影响[J].弹性体,2008,18(3):61-64.
- [6] 张群,王振华,方伟,等.吸水膨胀橡胶的研究进展[J].世界橡胶工业,2010,37(3):19-24.
- [7] Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Changwoon Nah. Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(1):229-235.

## Influence of reinforcing filler on water swelling rubber

ZHOU Ai-jun, ZHONG Yi, ZHANG Wan-su, CHEN Ying, PENG Xu, ZENG Shui-juan

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Water swelling rubber (WSR) was prepared using the nitrile rubber (NBR) and self-made super absorbent resin (SAR) as the raw materials, the carbon black (CB) and white carbon black (WCB) as reinforcing agent by the way of physical mix. The influence of the amount of WCB and CB as well as types of CB on the water absorption and the mechanical properties of WSR were investigated by orthogonal array testing. The results show that the amount of WCB and CB has a significant impact on the WSR's absorption and mechanical properties, while the type of CB has little effect; the water absorption of WSR increases with the increasing amount of WCB and the decreasing amount of CB. The tensile strength and hardness of WSR increases with the increasing amount of WCB and CB, but elongation at break decreases. The optimal formula is WCB 40 phr, N220 CB 5 phr.

**Key words:** water swelling rubber; reinforcing filler; orthogonal array testing; water absorption; mechanical properties

本文编辑:龚晓宁