

白炭黑对与黄铜粘合的氯丁橡胶胶料性能的影响

于凯本¹,林广义^{2*},宗乐¹,孟庆健¹,李天涯²

(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:以秋兰姆为稳定剂的硫醇调节型氯丁橡胶(CR)2442为主体材料、以间-甲-白-钴体系为粘合体系制备用于海洋环境且与黄铜粘合的胶料,探讨白炭黑用量对CR胶料物理性能和粘合性能的影响。结果表明:随着白炭黑用量增大,胶料的门尼粘度增大,当白炭黑用量达到15份后,门尼粘度增幅显著增大;胶料的硬度增大,拉伸强度减小,海水浸泡后质量变化率增大。当白炭黑用量为15份时,老化前、海水浸泡后和热老化后黄铜丝的抽出力均最大;当白炭黑用量为20份时,海水浸泡前后黄铜丝的抽出力差值较小。CR胶料的白炭黑适宜用量为15份。

关键词:白炭黑;氯丁橡胶;黄铜;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ333.5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)03-0194-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0194

氯丁橡胶(CR)是由氯丁二烯经聚合而制得的弹性体,具有优良的耐老化性能、耐油性能和耐腐蚀性能,且稳定性良好,应用十分广泛,例如用于海洋环境用电缆、深海水密接插件、粘合剂、耐油和耐高温密封件以及输油管道用耐腐蚀件等^[1-4]。虽然CR物理性能良好,但不同牌号CR在储存、混炼、硫化等过程中表现差异很大^[5-11]。本研究以秋兰姆为稳定剂的硫醇调节型CR2442为主体材料、以间-甲-白-钴体系为粘合体系制备用于海洋环境且与黄铜粘合的胶料,探讨白炭黑用量对CR胶料物理性能和粘合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号2442, 重庆长寿捷圆化工有限公司产品;炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑, 牌号Aerosil 200, 德国赢创德固赛公司产品;硬脂酸, 青岛捷龙化工有限公司产品;环保芳烃油(TDAE), 牌号V700, 德国汉圣公司产品;粘合剂RA-65(六甲氧基甲基蜜胺复合物), 常州曙

光化工厂产品;粘合剂SL-3022(间苯二酚-苯乙炔-甲醛树脂), 华奇(中国)化工有限公司产品;癸酸钴, 浙江黄岩力恒化试有限公司产品;黄铜(CuZn)丝, 牌号H68(塑性好、强度高), 广东泰鑫金属材料有限公司产品。

1.2 试验配方

CR2442 100, 炭黑N550 30, 硬脂酸 0.5, 氧化锌 4, 氧化镁 2, TDAE 10, 防老剂RD 1, 防老剂4010 2, 粘合剂RA-65 1, 粘合剂SL-3022 1, 白炭黑 变量(5, 10, 15, 20, 25), 癸酸钴 0.6, 硫黄 2, 促进剂DM 0.15。

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型两辊开炼机, 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有限公司产品;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TS 2005b型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为70℃, 转子转速为70 r·min⁻¹, 混炼工艺为:将CR与硬脂酸、氧化镁、粘合剂SL-3022、防老剂RD、防老剂4010、癸酸钴同

基金项目:国家自然科学基金委员会-山东省人民政府海洋科学研究中心联合资助项目(U1606401);泰山学者工程专项经费资助项目(tspd20161007);“十三五”海洋经济创新发展示范项目

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,主要从事海洋机械的研究。

*通信联系人(972128054@qq.com)

时加入,混炼1 min;加入炭黑N550,混炼1 min;加入白炭黑和TDAE,混炼1 min;提压砣两次(间隔50 s),排胶(110 ℃),冷却。二段混炼在开炼机上进行,加入一段混炼胶后依次加入粘合剂RA-65、促进剂DM、氧化锌、硫黄,胶料吃粉完毕后左右割刀数次,打三角包和圆包数次,混合均匀后薄通8次,下片,冷却。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃/10 MPa×60 min,硫化胶片室温下停放8 h后裁片、测试。

1.5 性能测试

胶料物理性能和黄铜丝抽出力按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对CR胶料物理性能的影响

CR胶料不仅要求与黄铜粘合良好,而且要求加工性能佳,同时硬度、拉伸强度以及吸水率要达到设计要求。白炭黑用量对CR胶料物理性能的影响如表1所示。

表1 白炭黑用量对CR胶料物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	5	10	15	20	25
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	46	47	55	76	89
邵尔A型硬度/度	60	63	66	70	74
拉伸强度/MPa	20.33	19.94	19.41	19.67	16.98
海水浸泡 ¹⁾ 后质量变化率/%	+1.23	+1.78	+2.12	+4.82	+6.79

注:1)海水(盐度为0.35%)浸泡条件为60 ℃×48 h。

从表1可以得出以下结论。

(1)随着白炭黑用量增大,胶料的门尼粘度增大,当白炭黑用量达到15份后增幅显著增大。原因是白炭黑用量越大,其在胶料中的分散越困难,分散性越差,导致胶料的流动性越差,门尼粘度越大。试验还反映出,随着白炭黑用量增大,胶料的混炼温度不断提高,而温度的升高可能引起橡胶分子链的断裂,进而导致胶料强度降低(CR胶料的混炼排胶温度一般应低于110 ℃),但白炭黑在CR胶料的硫化以及与黄铜的粘合过程中还起到调节反应速率的作用,因此其用量应综合考虑。

(2)白炭黑用量每增大5份,胶料的邵尔A型硬

度增大3~4度,主要原因在于胶料的硬度受交联密度和填料网络结构的影响,白炭黑用量增大,胶料的填料网络结构增强,硬度增大。

(3)随着白炭黑用量增大,胶料的拉伸强度总体呈现下降趋势,原因一是白炭黑作为间-甲-白-钴体系的组分,主要起提高胶料粘合性能的作用,其次才起填充作用,白炭黑用量越大,胶料的含胶率和炭黑含量越小,胶料的强度越低;二是白炭黑用量增大,胶料混炼过程中温升过快,混炼温度不易控制,胶料易出现焦烧现象;三是白炭黑分散困难,其用量大时形成的团聚体(应力集中点)多,从而导致胶料强度下降。

(4)随着白炭黑用量增大,海水浸泡后胶料的质量变化率增大,当白炭黑用量超过15份后,胶料的质量变化率增幅较大。这是由于白炭黑用量较大时,其在胶料中的分散不均匀会阻碍硫化胶交联网络形成,导致交联网络不完善,使得水浸泡时吸水量明显增大。对于海洋环境使用的CR胶料来说,海水浸泡后胶料的质量变化率越大,胶料的破坏速率就越大。

综上所述,在满足CR胶料强度性能和与黄铜粘合性能的条件下,可适当减小白炭黑用量。

2.2 白炭黑用量对CR胶料与黄铜粘合性能的影响

2.2.1 老化前粘合性能

本研究CR胶料中白炭黑主要作为粘合体系组分而非补强剂的原因为:白炭黑作为补强剂的条件为胶料在混炼时硅烷偶联剂与白炭黑在150 ℃下发生偶联反应,而对于CR胶料,既未加入硅烷偶联剂,排胶温度又仅为110 ℃左右,因此白炭黑补强作用不明显。白炭黑表面的酸性硅羟基结构直接影响粘合剂SL-3022和RA-65的反应速率。

白炭黑用量对CR胶料与黄铜粘合性能的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着白炭黑用量增大,黄铜丝的抽出力先增大后减小。具体分析,胶料硫化过程中粘合剂SL-3022与RA-65生成具有粘合作用的树脂参与胶料与金属的粘合反应,癸酸钴在粘合反应中起催化作用,促进黄铜与硫黄之间的反应,使黄铜与硫黄生成具有粘合作用的硫化亚

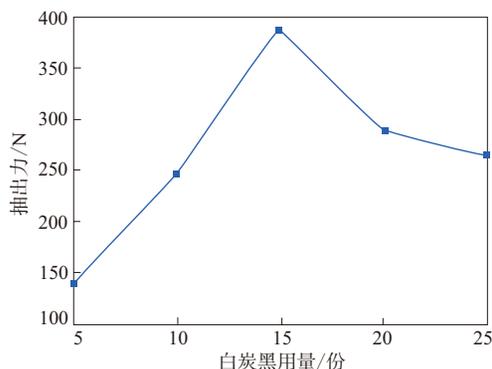


图1 白炭黑用量对黄铜丝抽出力的影响
铜(Cu₂S)结合层。

硫化反应式为



粘合反应式为



当粘合反应过快时



适量白炭黑能够调节CR胶料的硫化反应和粘合反应速率,当白炭黑用量过大时,粘合反应过快,导致非粘合物质硫化铜(CuS)的生成;同时白炭黑在胶料中较难分散,并影响粘合体系中其他物质的分散,从而使得胶料粘合性能下降。

2.2.2 海水浸泡后粘合性能

白炭黑用量对海水浸泡后CR胶料与黄铜粘合性能的影响如表2所示。

项 目	白炭黑用量/份				
	5	10	15	20	25
浸泡前	140.1	247.9	387.4	289.3	264.7
浸泡后	113.6	160.3	287.4	216.4	74.0
浸泡前后差值	26.5	87.6	100.0	72.9	190.7

注:同表1。

从表2可以看出,海水浸泡对CR胶料与黄铜粘合性能有很大影响。随着白炭黑用量增大,海水浸泡后黄铜丝抽出力及其降幅先增大,当白炭黑用量为15份时黄铜丝的抽出力最大;当白炭黑用量为20份时黄铜丝的抽出力降幅较小,原因是胶料吸收水分后,水分子与白炭黑形成结合键,但当白炭黑用量较小时,未与白炭黑键合的水分子以

游离态的形式存在,这种形式的水分子能够加速胶料与黄铜丝粘合面的腐蚀;当白炭黑用量较大时,白炭黑能够键合较多的水分子,减小了水对胶料粘合性能的影响。当白炭黑用量达到25份时,黄铜丝的抽出力降幅最大,原因在于白炭黑在胶料中的分散度超过了阈值,影响了粘合体系中其他物质的分散,海水浸泡后粘合体系的效能大幅降低,胶料的粘合性能大幅下降。

2.2.3 热老化后粘合性能

白炭黑用量对热老化后CR胶料与黄铜粘合性能的影响如图2所示。

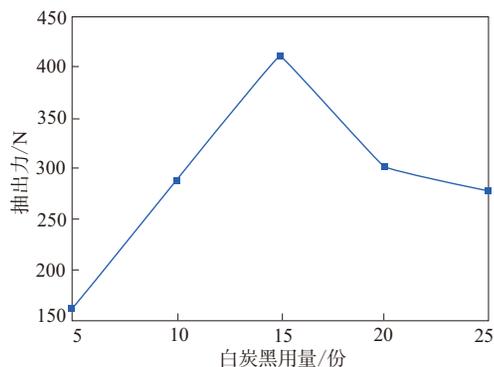


图2 100 °C×24 h热老化后黄铜丝抽出力

从图2可以看出,随着白炭黑用量增大,热老化后黄铜丝的抽出力先增大后减小,当白炭黑用量为15份时,黄铜丝的抽出力最大,为415.0 N。对比图1与2得出,热老化后黄铜丝的抽出力大于老化前,老化前黄铜丝抽出力大的胶料热老化后黄铜丝抽出力仍然大。具体分析,热老化后胶料的交联网络变大,胶料发生膨胀,胶料中未发生反应的硫黄迁移到胶料与黄铜界面,生成具有粘合作用的硫化亚铜,同时粘合层的部分硫化亚铜转化成无粘合作用的硫化铜,但热老化过程中粘合层的硫化亚铜的生成速率大于硫化亚铜向硫化铜的转化速率。

2.2.4 粘合层中铜元素比例

CR胶料与黄铜粘合层中在硫元素含量一定的前提下,铜元素含量越大,表明生成的硫化亚铜越多,铜元素含量越小,表明生成的硫化铜越多,主要原因在于硫化亚铜是1个硫原子与1个以上铜原子结合,硫化铜是1个硫原子与1个铜原子结合,所以当铜元素含量较大时,生成的硫化亚铜较多。

CR胶料与黄铜粘合层中硫化亚铜是对粘合有利的化合物,因此硫化亚铜含量较大时,CR胶料与黄铜的粘合性能较好。

白炭黑用量对CR胶料与黄铜粘合层中铜元素含量的影响如表3所示。

表3 CR胶料与黄铜粘合层中铜元素质量分数

项 目	白炭黑用量/份				
	5	10	15	20	25
老化前	0.210 6	0.331 8	0.530 4	0.431 5	0.360 8
海水浸泡 ¹⁾ 后	0.142 4	0.196 5	0.389 1	0.350 6	0.113 8
热老化 ²⁾ 后	0.235 8	0.364 7	0.576 2	0.441 9	0.394 6

注:1)同表1;2)热老化条件为100℃×24 h。

从表3可以看出,海水浸泡和热老化后胶料与黄铜粘合层铜元素含量发生了一定的变化,粘合层铜元素含量由大到小依次为热老化后、老化前、海水浸泡后,主要原因在于:热老化过程中胶料发生膨胀,未参与硫化反应的硫黄迁移到胶料与黄铜界面,硫原子与铜原子发生反应生成硫化亚铜,使粘合层铜元素的含量增大;在海水浸泡过程中粘合层的硫化亚铜转化成硫化铜,使铜元素含量减小。

3 结论

(1)随着白炭黑用量增大,CR胶料的门尼粘度增大,当白炭黑用量达到15份后,门尼粘度增幅显著增大。

(2)随着白炭黑用量增大,CR胶料的硬度增大,拉伸强度减小,海水浸泡后质量变化率增大。

(3)当白炭黑用量为15份时,老化前、海水

浸泡、热老化后黄铜丝的抽出力均最大,分别为387.4,287.4,415.0 N;白炭黑用量为20份,海水浸泡前后黄铜丝抽出力差值较小,为72.9 N。

(4)综合考虑,用于海洋环境且与黄铜粘合的CR胶料的白炭黑适宜用量为15份。

参考文献:

- [1] 许建雄. 氯丁橡胶加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [2] 杨茹欣,何颖,牛承祥,等. 国内外氯丁橡胶产需分析与发展前景展望[J]. 世界橡胶工业,2009,36(6):46-48.
- [3] 张清珍. 影响钢丝绳线与橡胶粘合性能的主要因素[J]. 轮胎工业,1998,18(2):67-70.
- [4] Takenoshita Yoichiro. Update on Process in Chloroprene Rubber (CR) [J]. Journal of the Society of Rubber Industry, 2005, 78(2):81-82.
- [5] Kim Beomkeun, Lee Seong Beom, Lee Jayone, et al. A Comparison among Neo-Hookean Model, Mooney-Rivlin Model, and Ogden Model for Chloroprene Rubber[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 5(13):759-764.
- [6] 周琼. 橡胶配合加工技术讲座:第7讲 氯丁橡胶(CR)[J]. 橡胶工业,1998,45(10):635-638.
- [7] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U. Property Modification of Chloroprene Rubber by Addition of Ultra-fine Acrylic Rubber Powder [J]. Plastics Rubber and Composites, 2014, 43(7):211-216.
- [8] Ahmad G R, Lina Hagvall, Mansoureh N P, et al. Investigation of Diethylthiourea and Ethyl Isothiocyanate as Potent Skin Allergens in Chloroprene Rubber [J]. Contact Dermatitis, 2015, 72(3):139-146.
- [9] 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.
- [10] 赵海军,柏常春,吴继春,等. 氯丁橡胶SN232的加工工艺及性能研究[J]. 橡胶工业,2013,60(7):413-416.
- [11] 范进良,赵秀英,谢哈,等. 新型水声透声橡胶材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2014,61(3):133-138.

收稿日期:2018-09-19

Effect of Silica on Properties of CR Compound Bonded to Brass

YU Kaiben¹, LIN Guangyi², ZONG Le¹, MENG Qingjian¹, LI Tianya²

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

Abstract: Using thiol-regulated chloroprene rubber (CR) 2442 with thiuram stabilizer as the main material and resorcinol-formaldehyde-silica-cobalt salt system as the adhesive system, the CR compound for the marine environment and bonding with brass was prepared. The effects of silica amount on the physical properties and adhesive properties of the CR compound were discussed. The results showed that, the Mooney viscosity of the CR compound increased with the increasing of silica amount, and increased significantly

when silica amount reached 15 phr. The hardness of the CR compound increased with the increasing of silica amount, the tensile strength decreased, and the mass change rate increased after seawater immersion. When silica amount was 15 phr, the pull-out force of brass wire was the largest, even after seawater immersion or thermal aging. When the silica amount was 20 phr, the difference of the pull-out force of brass wire before and after seawater immersion was smaller. The suitable amount of silica for CR compound was 15 phr.

Key words: silica; CR; brass; adhesive property

• 国内外动态 •

大陆轮胎在Conti Coach HA3产品中置入TPMS传感器 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年11月28日报道:

美国大陆轮胎有限责任公司已经推出一个轮胎产品线,其在厂内安装了嵌入式轮胎压力管理系统(TPMS)传感器。

该公司表示,315/80R22.5 Conti Coach HA3是业内第1个具有嵌入式TPMS传感器的客车轮胎产品线。Conti Coach HA3轮胎由于用于客运和安全性高要求而采用嵌入式TPMS传感器。

现在每条Conti Coach HA3轮胎都配备了嵌入式TPMS传感器,可以与公司的任何轮胎监控数字系统匹配。每个产品的特点如下。

ContiPressureCheck适用于单个车辆的监控,通过安装在车辆驾驶室中的显示器向驾驶员发送实时轮胎压力和温度数据。

ContiConnectYard适用于多个车辆的监控,每当车辆在接收站的范围内时,就向门户网站发送实时数据,如果检测到问题,则提供文本和电子邮件警报。据大陆轮胎称,该平台为整周频繁往返的车队提供了一种负担得起的解决方案。

ContiPressureCheck Integrated是为需要联系的长途运输车辆设计的,其将实时轮胎数据发送到远程通信系统。它目前可以与Zonar, Geotab, PeopleNet和Road Ready联用。

在Conti Coach HA3产品系列中置入TPMS,受益于轮胎数字监控技术,车队可以减少因轮胎故障引起的车辆抛锚,从而提高安全性、节约成本和缩短停驶时间。此外,轮胎胎面寿命延长了25%,燃油效率提高。随着预装传感器的轮胎的到来,车队唯一增加的成本就是监控服务费用。

(张 钊摘译 赵 敏校)

西北橡胶营收逆势上扬 陕西延长石油西北橡胶有限责任公司(以下简称西橡公司)2018年实现营业收入24.8亿元,同比增长3.68%,实现利润1 050万元。

西橡公司总经理吕利军介绍,公司以效益效率为中心,优化产品结构,保障市场供应,并加快改革。公司所属橡胶公司开发东南亚等空白市场,外贸客户突破100个国家和地区,2018年完成轮胎产量469.72万条,同比增长8.9%,销售轮胎440万条。胶管公司开发硅橡胶制品、无人机油箱等高附加值橡胶产品,民品拓展高压胶管等市场。

西橡公司多举措开源提效、降本增效,2018年实施增收节支项目28项,实现降本增效975万元;实施减小轮胎质量、钢丝替代、工艺改进等项目降低成本1 869万元;研判市场、节约采购成本1 192万元;废油回收再利用,轮胎能耗成本降低73万元,航空轮胎钢丝圈改造降低成本174万元。

新产品研发方面,西橡公司2018年5个全钢子午线轮胎新产品投产,并开发2款全天候半钢子午线轮胎。目前,西橡公司拥有全钢轮胎47个规格49个花纹175种产品,半钢轮胎210个规格650种系列产品。公司还积极推进有机挥发性气体治理、密炼机烟气改造、硫化烟气综合治理等环保治理项目,加强环保在线检测,强化隐患整改,确保安全环保无事故。

“未来10年,是延长橡胶蓄势待发、西北橡胶再次创业的历史交汇期。我们要用10年时间,把西橡公司建成收入60亿元规模,产品达到国内一流水平,实现生产智能化、经营国际化、发展创新化、资产证券化的现代化企业。”西橡公司董事长张冬阳说。

(摘自《中国化工报》,2019-01-18)