

氯丁橡胶2442综合性能影响因素分析

李天涯^{1,2}, 于凯本¹, 王权杰², 林广义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:分析氯丁橡胶2442性能的影响因素。密炼工艺方面包括密炼温度、混炼时间和转子转速; 开炼工艺方面包括硫化体系中各小料的添加顺序及辊筒转动过程中产生的热量; 采用适宜条件的烘箱加热处理和60 min的硫化时间有利于提高胶料的物理性能; 焦烧时间远大于放置试样时间时更能保证硫化胶与异质材料的粘合质量; 白炭黑以辅助补强材料存在有利于调节硫化速率和粘合速率。

关键词:氯丁橡胶; 硫化体系; 补强体系; 粘合体系; 密炼工艺; 开炼工艺

中图分类号: TQ333.5 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

氯丁橡胶(CR)是由氯丁二烯经过聚合而得到的合成橡胶, 因具有优良的耐老化、耐油、耐腐蚀等性能^[1-6]而得到广泛的应用, 如海洋环境用电缆、深海环境大深度水密接插件、粘合剂配方、耐油耐高温的密封件以及输油管道中的耐腐蚀件等^[7-13]。CR2442硫化胶具有良好的物理性能, 能够应用于多种场合, 但是由于CR2442在密炼、开炼以及硫化过程中的工艺不易掌握, 因此有时制备的硫化胶物理性能不佳, 影响其生产及应用。本研究主要对CR2442应用过程中遇到的问题进行分析, 得出适合CR2442的加工工艺, 为CR2442的研究工作者提供参考^[14-17]。

1 工艺参数对混炼胶和硫化胶制备的影响

1.1 密炼机混炼工艺

CR2442对混炼工艺的要求很高。在制备CR2442混炼胶时, 密炼机的初始温度、混炼时间和转子转速对排胶温度都有很大影响。排胶温度是衡量混炼工艺的一个重要参数, CR2442的最佳排胶温度为110℃。排胶温度过高容易造成胶料早期硫化, 在硫化过程中胶料流动性变差, 进而产生

一些不良后果。在胶料混炼过程中, 密炼机腔室内的温度过高时, 为了减少胶料的焦烧现象, 一般采用提压砣降温的方法。提压砣虽然能够起到降低混炼胶温度的作用, 但该方法容易产生以下问题: (1) 提压砣时, 一部分胶料会随着提压砣通道向上爬, 这部分混炼胶无法得到混炼, 进而在一定程度上降低了小料在其中的分散程度; (2) 提压砣后, 单位体积的混炼胶减少, 胶料不能受到转子的充分剪切。因此提压砣降低胶料温度的方法治标不治本。通过延长混炼时间在一定程度上能够提高小料在胶料中的分散性, 但随着混炼时间的延长, 胶料温度将会升高, 当混炼工艺和混炼时间确定时, 为了得到满足要求的排胶温度, 通常采用降低密炼机的初始温度或者转子转速的方法。降低密炼机初始温度可能导致一些小料达不到融化温度, 在与生胶共混时以颗粒状存在, 严重影响硫化胶的物理性能; 降低转子转速后胶料所受的剪切力下降, 导致混炼不充分; 延长混炼时间有可能导致胶料过炼。

混炼过程中各种材料的添加顺序同样重要。CR2442在混炼过程中物料的正确添加方式为: CR2442与小料同时加入→加炭黑→依次加入白炭黑和操作油。在制备单一CR2442混炼胶时, CR2442无需塑炼, 以避免过炼; 加炭黑混炼一段时间后再加入白炭黑和操作油, 因为在补强体系中炭黑的用量较大, 先加入炭黑有利于其充分混合, 依次加入白炭黑和操作油是由于白炭黑

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2013EMM002)、山东省轮胎与橡胶协同创新中心项目(2014G7R0015)、泰山学者工程专项经费资助项目(tspd20161007)

作者简介: 李天涯(1990—), 男, 山东济宁人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子加工研究。

E-mail: 972128054@qq.com

不容易分散而操作油容易分散,利用操作油吸附白炭黑可改善白炭黑在混炼胶中的分散。

确定CR2442混炼工艺时,需要综合考虑各因素的影响。采用上海科创橡塑机械设备有限公司生产的XSM-500型密炼机,设定温度为70℃、转子转速为70 r·min⁻¹、混炼时间为5 min时,得到的CR2442混炼胶具有良好的物理性能。

1.2 开炼机混炼工艺

密炼机制备的混炼胶停放冷却后在开炼机上添加硫化体系。硫化体系包括硫化剂和促进剂,正确的添加方式应为先添加促进剂、后添加硫化剂,目的是防止过早加入硫化剂后,随着开炼机的剪切挤压作用,辊筒温度升高,胶料产生焦烧现象^[18-21]。

在开炼机上向混炼胶中添加硫化体系,一般要求辊筒上方有堆积胶出现,其目的是能够在左右割刀的过程中使硫化体系在胶料中更好地混合。随着开炼机的剪切挤压作用,辊温会有明显的升高,为了防止胶料出现焦烧现象,一般会停机,待胶料温度降低后再进行操作。但在停机过程中发现,处于辊筒上的胶料温度下降很快,主要是由于该部分胶料与辊筒接触面积大,热量散失快,而两辊筒之间的堆积胶温度极高,且由于接触面积较小,热量难以散去。若停机后让胶料自行冷却,会导致堆积胶散热时间长且容易产生焦烧现象,不但胶料性能降低而且影响工作效率。因此,当胶料温度过高时应将胶料裁断,将其拉出后冷却,待胶料完全冷却后再进行开炼。

1.3 硫化工艺

在开炼机上添加硫化体系后,胶料冷却放置16~24 h后进行硫化。由于CR2442混炼胶在低温下容易结晶,结晶后的混炼胶硬度很大,无法采样进行无转子硫化仪测试、门尼粘度测试和硫化。一般情况下需要在烘箱中进行间接加热处理。烘箱温度过高时会,使混炼胶早期硫化,影响无转子硫化仪和门尼粘度的测试结果,同时对混炼胶的硫化以及与异质材料的粘合产生不良影响;烘箱温度过低时,不能对混炼胶起到软化作用而且会降低生产效率。经过大量试验,得到适宜的烘箱温度为50℃、时间为5~8 min^[22]。

在对胶料进行无转子硫化仪测试时,天然橡

胶通过 t_{10} 和 $1.3t_{90}$ 来判定焦烧时间和硫化时间。对于CR2442,可以通过 t_{10} 来确定焦烧时间,但由于CR2442的硫化曲线没有明显的平坦期,通过 $1.3t_{90}$ 不确切。将CR2442硫化时间分别设定为30,40,50,60,70和80 min,经过多次试验后发现,硫化时间为60 min时硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率最大,因此确定CR2442的最佳硫化时间为60 min。

1.4 粘合操作

在混炼胶与黄铜的粘合过程中,首先将胶料剪成与模具长宽相等的片状,待模具预热完成后将剪好的胶片放入模具腔内。由于模具是经过加热处理的,放置速度过慢会引起胶料的早期硫化,降低胶料的流动性,使粘合不充分,进而使粘合力减小。因此应控制焦烧时间远大于胶片的放置时间。

2 硫化体系、补强体系和粘合体系的影响

2.1 硫化体系

选择CR2442的硫化体系时,要考虑其自身性质和使用场合等因素的影响。通常CR采用金属氧化物作为主硫化剂,普通硫黄作为辅助硫化剂。金属氧化物能够与1,2-结构的烯丙基氯反应,生成醚类交联键,通过硫化体系中各物质的最佳配比降低CR2442中不稳定氯的含量,能够在很大程度上改善硫化胶的物理性能。当采用氧化锌、氧化镁和普通硫黄作为硫化体系时,固定氧化镁和普通硫黄的用量,随着氧化锌用量的减小,硫化胶的拉伸强度减小;减小氧化镁的用量,硫化胶的拉伸强度同样呈减小趋势;而减小硫黄和促进剂DM用量,硫化胶的拉伸强度呈增大趋势。因此CR2442采用单一的氧化锌和氧化镁作为硫化体系得到的硫化胶物理性能明显低于氧化锌、氧化镁、硫黄和促进剂DM体系硫化胶的物理性能。

2.2 补强体系

CR2442的补强体系往往以炭黑为主、白炭黑为辅。CR2442的排胶温度一般为110℃,而白炭黑在150℃下与硅烷偶联剂发生硅烷偶联反应,由于排胶温度达不到白炭黑与硅烷偶联剂的反应温度,因此白炭黑在CR2442中只能以次要补强剂存在。软质类和细粒子的炭黑有助于补强,胶料的

门尼粘度、拉伸强度和吸水增重率与炭黑的用量有很大关系。选择炭黑N550时,炭黑用量过小不利于补强,过大会降低炭黑在CR2442中的分散性,而且炭黑N550用量增大后胶料的门尼粘度和吸水增重率也会增大,当炭黑N550用量为30份时能够得到综合性能较好的胶料;白炭黑在CR2442中以次要补强剂存在,但适量的白炭黑能够调节胶料的硫化速率和粘合反应速率,而且能够增强胶料的耐水性能,其主要原因在于白炭黑吸收水分后,水分子和白炭黑以键合的形式存在,减小了水环境对胶料性能的影响^[23-26]。

2.3 粘合体系

橡胶作为单一材料已经不能满足社会的需求,往往需要将橡胶与金属进行粘合来扩大其使用范围。CR2442与金属粘合通常使用间-甲-白-钴粘合体系。间苯二酚给予体和亚甲基给予体能够生成具有粘合作用的树脂,白炭黑能够调节硫化速率和粘合速率,适量的白炭黑能够使硫化与粘合同步进行,钴盐作为粘合促进剂,能够加快硫黄与铜离子的反应速率。间苯二酚给予体或亚甲基给予体用量过小时起不到有效的粘合作用,用量过大时不仅会降低硫化胶的物理性能,而且也得不到很好的粘合效果,当间苯二酚-甲醛树脂SL-3022用量为3~5份、粘合剂RA-65用量为1~2份、白炭黑用量为15~20份时,粘合效果最佳。钴盐能够加快粘合的反应速率,癸酸钴在CR2442与黄铜粘合过程中的效果比其他钴盐好,当其用量为0.6份时与间-甲-白配合能够得到最佳的粘合力^[27-30]。

3 结语

在CR2442的研究中,应从不同的角度考虑影响其物理性能的因素。在混炼工艺方面,要考虑密炼温度、混炼时间和转子转速的影响;在开炼机上添加硫化体系时,不但要考虑硫化体系中各材料的添加顺序,在辊筒转动过程中产生的热量同样有很大的影响;在硫化和粘合过程中,当焦烧时间远大于放置试样时间时,更能保证制得的硫化胶以及异质材料粘合的质量;受CR2442排胶温度的影响,白炭黑在CR2442中应以辅助补强材料存在,以有利于调节硫化速率和粘合速率。

参考文献:

- [1] 王锋,董玉华,郭文娟,等. 氯丁橡胶的老化和寿命预测研究[J]. 弹性体,2013,23(1):22-25.
- [2] 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.
- [3] 李贺,刘权毅. 我国氯丁橡胶发展现状及展望[J]. 弹性体,2011,21(6):71-73.
- [4] 罗茉莉,王娜,杨凤,等. 氯丁橡胶/氯磺化聚乙烯共混胶的制备与耐高温酸碱性能[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(10):123-127.
- [5] 周顺旭,刘谦,单国玲. 钴盐对钢丝绳线与橡胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业,1997,17(12):722-725.
- [6] 许宗超,温世鹏,彭同恺,等. 氧化石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(4):202-206.
- [7] 李广宇,于敏,李子东. 氯丁橡胶胶粘剂的发展方向[J]. 粘接,2003,24(6):36-39.
- [8] 杨茹欣,何颖,牛承祥,等. 国内外氯丁橡胶供需分析与发展前景展望[J]. 世界橡胶工业,2009,36(6):46-48.
- [9] 李子东,李广宇,孟瑶,等. 氯丁胶剂的现状与发展趋势[J]. 粘接,2009,30(9):34-38.
- [10] 余超,文庆珍,朱金华,等. 特种氯丁橡胶热氧老化研究[J]. 弹性体,2009,19(6):30-34.
- [11] 张本才. 硫醇调节型氯丁橡胶的工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2012.
- [12] 代高峰,黄环宇,刘民英,等. 硅氧烷硫化体系对药用氯化丁基橡胶塞性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(1):22-26.
- [13] 蔡海军,宗胜,王巧福,等. 氯丁橡胶环保促进剂MTT的试验[J]. 橡胶工业,2016,63(4):216-221.
- [14] 张美珍,卞干香,杨淑芹. 金属氧化物硫化体系对PVC-CR共混物热稳定性的影响[J]. 中国塑料,2000(3):64-68.
- [15] 曾凤娟,刘作华,左赵宏,等. 氯丁橡胶的改性研究进展[J]. 化工进展,2013,32(6):1347-1351.
- [16] 李姝萍. 氯丁橡胶的发展现状及其市场分析[J]. 山西化工,2010,30(4):47-50.
- [17] 黄良平,黄自华. 配方因素对氯丁橡胶压缩永久变形的影响[J]. 特种橡胶制品,2010,31(1):26-28.
- [18] 王作龄. 橡胶并用及其硫化体系[J]. 世界橡胶工业,1999,26(3):2-8.
- [19] 金耀程,韩雪,李帅孝,等. 硫化促进剂对氯丁橡胶性能的影响[J]. 当代化工,2016,45(3):514-516.
- [20] 赵付彬. 短纤维增强氯丁橡胶基复合材料结构与力学性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.
- [21] 王作龄. 氯丁橡胶配方技术[J]. 世界橡胶工业,1998,25(2):49-57.
- [22] 邓华,罗权焜. 硫化体系对氯丁橡胶硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(1):36-39.
- [23] 张安强,王炼石,林雅铃,等. 半补强炭黑填充型粉末氯丁橡胶(I)粒径分布[J]. 弹性体,2004,14(3):1-5.
- [24] 张安强,王炼石,林雅铃,等. 半补强炭黑填充型粉末氯丁橡胶

- (II)物理机械性能[J]. 弹性体,2004,14(4):5-11.
- [25] 王仲耀,王文志,钱黄海. 纳米白炭黑在氯丁橡胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2012,33(3):42-43.
- [26] 魏伯荣,蓝立文,张双存. 尼龙布与氯丁橡胶的粘合研究[J]. 粘接,1992,13(6):24-26.
- [27] 陶文成,娜日斯,刘娟. 改性氯丁橡胶粘合剂的研制[J]. 内蒙古石油化工,1998(3):17-18.
- [28] 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.
- [29] 橡胶配合加工技术讲座 第7讲 氯丁橡胶(CR) (续一)[J]. 橡胶工业,1998,45(11):697-700.
- [30] 张学义. 国产CR-244粘结型氯丁橡胶性能及加工应用[J]. 弹性体,2001,11(2):39-43.

收稿日期:2017-07-07

Analysis of Effect Factors on Comprehensive Properties of CR 2442

LI Tianya, YU Kaiben, WANG Quanjie, LIN Guangyi