

原材料·配方

吸酸剂水滑石对氯丁橡胶性能的影响

曹江勇, 刘志国, 万纪君, 王术栋, 刘金朋
(青岛博锐智远减振科技有限公司, 山东 青岛 266114)

摘要:研究水滑石作为吸酸剂对氯丁橡胶(CR)性能的影响。结果表明,采用水滑石替代氧化镁后,CR胶料的焦烧时间延长,正硫化时间缩短,交联密度减小,硬度、300%定伸应力和拉伸强度降低,耐热空气老化性能、抗压缩永久变形性能、耐紫外线老化性能、耐水性能和耐屈挠疲劳性能提高。

关键词:氯丁橡胶;吸酸剂;水滑石;氧化镁;硫化特性;耐热老化性能

中图分类号:TQ333.5;TQ330.38⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)05-0352-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.05.0352



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氯丁橡胶(CR)作为通用型橡胶,具有良好的物理性能、耐老化性能、阻燃性能、耐油性能和耐化学腐蚀性能,因此在各领域得到广泛应用。由于CR的结构特点,金属氧化物在调节CR的加工安全性和硫化速度方面是必不可少的。CR通常使用5份氧化锌与4份氧化镁的金属氧化物组合,这种配比可使胶料的加工安全性和硫化速度获得平衡,并且胶料的硫化曲线平坦,耐热性能良好。氧化镁的主要作用是中和CR胶料硫化、热老化和使用过程中释放出的氯化氢。除去氯化氢可避免橡胶自动催化解聚,从而提高胶料的稳定性,改善耐老化性能。因此,吸酸剂在CR中具有非常重要的作用。科研技术人员已经对氧化镁的用量、类型以及铅丹等其他氧化物对CR胶料性能的影响进行了深入研究^[1-6]。

水滑石是一类双金属层状氧化物,其化学组成及独特结构和性能决定了它具有显著的阴离子交换特性,其阴离子很容易与氯离子交换,与其他辅助热稳定剂(如金属皂类等)复配形成的复合热稳定剂用于聚氯乙烯(PVC)树脂,理论上也可以

取代氧化镁作为CR的吸酸剂^[7-9]。因此,本工作研究水滑石作为吸酸剂对CR胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号S-40V,日本电气化学株式会社产品;炭黑N550,卡博特(中国)有限公司产品;氧化锌,牌号ZnO-80,莱茵化学(青岛)有限公司产品;氧化镁和水滑石(牌号DHT-4A),日本协和化学工业株式会社产品;增塑剂DOS,山东蓝帆化工有限公司产品;防老剂OD,亚帝凡特精细化工上海有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

3 L密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;Premier MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;C43型MTS电子拉力试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;GT-7014-H50型平板硫化机和GT-7017-L型热空气老

作者简介:曹江勇(1986—),男,山东潍坊人,青岛博锐智远减振科技有限公司高级工程师,硕士,主要从事轨道车辆减振制品配方及制造工艺的研究。

E-mail:jiangyong_27@163.com

引用本文:曹江勇,刘志国,万纪君,等.吸酸剂水滑石对氯丁橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(5):352-356.

Citation:CAO Jiangyong, LIU Zhiguo, WAN Jijun, et al. Effect of acid absorbent hydrotalcite on properties of CR[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(5): 352-356.

组 分		表1 试验配方								份 phr
		Tab. 1 Experimental formulas								
		配方编号								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
氧化镁		4	0	0	0	0	2	4	2	
水滑石		0	4	6	8	10	2	2	4	

注:配方其他组分及用量为CR 100,炭黑N550 30,氧化锌 6.3,硬脂酸 1,防老剂3100 3,防老剂OD 2,增塑剂DOS 5,促进剂ETU-75 1。

化试验箱,高铁检测仪器有限公司产品;压缩永久变形试验工装,自制;QUV/spray人工加速耐候性试验箱,美国Q-panel LAB公司产品;MZ-4003C型屈挠疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分2段混炼。一段混炼工艺为:将CR加入密炼机中塑炼0.8~1 min,加入氧化镁或水滑石,混炼0.8~1 min,再加入硬脂酸、防老剂、炭黑,混炼2~2.5 min,压砵升降1次并清扫,加入增塑剂DOS再继续混炼2~3 min后排气,停放4 h以上;二段混炼工艺为:将一段混炼胶投入密炼机中加压混炼1.2~1.5 min,加入氧化锌和促进剂,混炼1.5~2 min后压砵升降1次并清扫,混炼1.5~2 min后排气并下片,制得混炼胶。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃/10 MPa×30 min。

1.5 性能测试

(1)硫化特性:按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,温度为160 ℃,时间为30 min。

(2)物理性能:按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行制样和测试。

(3)耐热空气老化性能:按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行制样和测试,测试条件为100 ℃×96 h。

(4)压缩永久变形:按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》进行制样和测试,测试条件为100 ℃×24 h。

(5)耐紫外线老化性能:按照GB/T 14522—2008《机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法 荧光紫外灯》进行制样和测试,加速老化条件按照标准中附录C条件1,循环168 h。

(6)耐水性能:将试样浸泡在100 ℃的热水中168 h,按照GB/T 3512—2014测试硬度变化、拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率。

(7)耐屈挠疲劳性能:按照GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行制样和测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

水滑石对CR胶料硫化特性的影响见表2。
从表2可以看出:在相同吸酸剂用量下,水滑

项 目		表2 水滑石对CR胶料硫化特性的影响							
		Tab. 2 Effect of hydrotalcite on vulcanization characteristics of CR compounds							
		配方编号							
		1	2	3	4	5	6	7	8
t_{s2}/min		2.95	3.10	3.25	3.45	3.60	2.98	3.05	3.20
t_{90}/min		18.19	17.94	17.23	17.15	16.75	18.10	18.12	17.65
$F_{\text{max}}-F_{\text{L}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$		13.28	12.78	12.59	12.25	12.22	12.80	12.95	12.29

石胶料的焦烧时间(t_{s2})比氧化镁胶料稍长,表征交联程度的 $F_{\text{max}}-F_{\text{L}}$ 比氧化镁胶料小;随着水滑石用量的增大,胶料的焦烧时间逐渐延长,交联程度逐渐减小。另外,采用水滑石替代氧化镁后,因为水滑石的硫化特点,胶料呈现焦烧时间延长、正硫化时间缩短、硫化速度加快的规律。

虽然水滑石与氧化镁的硫化特性有所不同,

但在胶料中也起到了与氧化镁相同的防焦剂和硫化剂等作用,证明水滑石由于具有吸酸特性而用于替代氧化镁是可行的。由于水滑石胶料的焦烧时间长、硫化速度快,在一些需要操作时间长和快速硫化的制品中应用甚至比氧化镁更合适。

2.2 物理性能

水滑石对CR胶料物理性能的影响见表3。

表3 水滑石对CR胶料物理性能的影响
Tab.3 Effect of hydrotalcite on physical properties of CR compounds

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
邵尔A型硬度/度	61	60	59	59	58	58	59	58
300%定伸应力/MPa	13.5	13.1	12.9	12.8	12.6	13.1	13.3	12.8
拉伸强度/MPa	21.2	20.5	19.9	19.5	19.5	20.2	20.1	19.8
拉断伸长率/%	438	431	423	424	426	440	420	425

从表3可以看出,采用水滑石替代氧化镁后,胶料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度均降低,且随着水滑石用量的增大而呈降低趋势。将水滑石与氧化镁并用后,随着水滑石用量的增大,胶料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度也降低,这与相应胶料显示的交联密度减小相符合。

表4 水滑石对CR胶料耐热空气老化性能的影响
Tab.4 Effect of hydrotalcite on thermal air aging resistance of CR compounds

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
邵尔A型硬度变化/度	+5	+3	+3	+2	+2	+3	+2	+2
拉伸强度变化率/%	-16	-12	-10	-9	-7	-9	-8	-8
拉断伸长率变化率/%	-14	-9	-8	-7	-7	-11	-8	-9

胶料的物理性能下降幅度减小,耐热空气老化性能提高,且随着水滑石用量的增大,胶料的耐老化性能提高。当氧化镁体系中复配水滑石时,胶料的耐老化性能也随之提高。这可能是由于水滑石为层状结构材料,具有较大的比表面积和较多的表面吸附活性中心,吸收氯化氢的能力比氧化镁强,因此提高了胶料的耐热性能。另外,水滑石因特有的片层状结构还具有优异的气体阻隔作用,可以有效阻止氧气向橡胶内部的扩散,从而提高胶料的耐热空气老化性能^[10-11]。

2.4 抗压缩永久变形性能

水滑石对CR胶料压缩永久变形的影响见图1。

从图1可以看出,采用水滑石替代氧化镁后,胶料的压缩永久变形减小,抗压缩永久变形性能改善,且随着水滑石用量的增大,压缩永久变形逐渐减小。在氧化镁体系中并用水滑石后,也可改善胶料的抗压缩永久变形性能。水滑石独特的片层状结构是胶料抗压缩永久变形性能改善的关键。CR属于结晶性橡胶,其分子链可沿水滑石的表面进行取向,这就增加了胶料内部的物理交联点,限制了橡胶分子链的滑移,从而减小了胶料的压缩永久变形。

2.3 耐热空气老化性能

热氧老化是橡胶最为普遍且最重要的一种老化形式,实验室一般采用高温热空气老化试验测试材料的热氧老化性能。水滑石对CR胶料耐热空气老化性能的影响见表4。

从表4可以看出,采用水滑石替代氧化镁后,

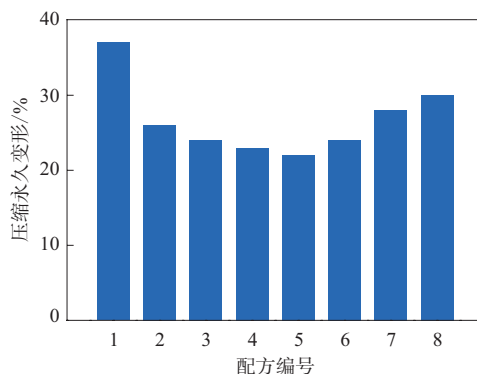


图1 水滑石对CR胶料压缩永久变形的影响

Fig.1 Effect of hydrotalcite on compression sets of CR compounds

2.5 耐紫外线老化性能

在大气中引起高分子材料发生老化的主要因素之一是太阳光,尤其是其中的紫外线。紫外线能引起许多化学反应,使高分子材料发生老化。关于高分子材料光老化原因的理论研究已成熟,HWAKINS等认为,太阳光中波长小于500 nm的光量子能量足够打断聚合物中的许多单键,而太阳光照射到地面的主要是波长大于290 nm的近紫外线(波长为300~400 nm)和可见光等^[12]。而水滑石具有优异的紫外线屏蔽与吸收性能,因此,可通

过添加水滑石来提高胶料的抗紫外线性能。

水滑石对CR胶料耐紫外线老化性能的影响见表5。

从表5可以看出:采用水滑石替代氧化镁后,

胶料的硬度、拉伸强度和拉断伸长率下降幅度均减小,且随着水滑石用量的增大,胶料的耐紫外线老化性能呈提高趋势;在氧化镁体系中增加水滑石后,胶料的耐紫外线老化性能整体上改善。

表5 水滑石对CR胶料耐紫外线老化性能的影响
Tab.5 Effect of hydrotalcite on UV aging resistance of CR compounds

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
邵尔A型硬度变化/度	+5	+3	+2	+2	+2	+3	+3	+3
拉伸强度变化率/%	-16	-12	-8	-9	-6	-13	-12	-12
拉断伸长率变化率/%	-15	-9	-8	-7	-7	-10	-8	-8

2.6 耐水性能

CR的耐老化、耐热、阻燃、耐油、耐化学腐蚀等性能优异。但因分子链上氯原子的存在使CR具有一定的极性,从而形成了亲水基团,降低了它的耐水性能,限制了在潮湿环境中的应用^[13]。

水滑石对CR胶料耐水性能的影响见表6。

表6 水滑石对CR胶料耐水性能的影响
Tab.6 Effect of hydrotalcite on water resistance of CR compounds

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
邵尔A型硬度变化/度	+3	+2	+2	+1	+1	+2	+2	+3
拉伸强度变化率/%	-7	-5	-3	-3	-2	-9	-6	-6
拉断伸长率变化率/%	-25	-18	-14	-14	-13	-22	-18	-19

从表6可以看出,采用水滑石替代氧化镁后,胶料的硬度、拉伸强度和拉断伸长率下降幅度均减小,耐水性能提高。CR胶料的硫化体系中一般采用氧化镁作为稳定剂,但由于氧化镁以及在硫化过程中形成的镁盐很容易吸水,对胶料的耐水性能不利。而水滑石由于不易吸水,因此提高了胶料的耐水性能。

2.7 耐屈挠疲劳性能

水滑石对CR胶料耐屈挠疲劳性能的影响见图2。

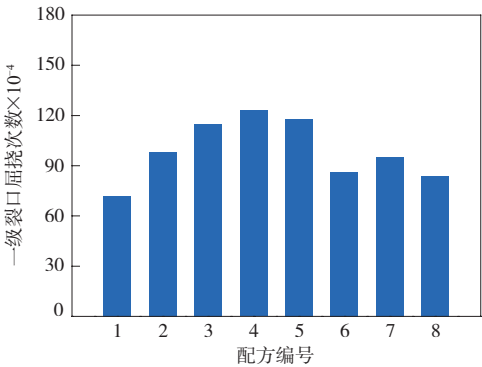


图2 水滑石对CR胶料耐屈挠疲劳性能的影响
Fig.2 Effect of hydrotalcite on flexural fatigue resistance of CR compounds

从图2可以看出,采用水滑石替代氧化镁后,胶料的一级裂口屈挠次数明显增加,但当水滑石用量达到10份时,胶料的耐屈挠疲劳性能开始有所降低。在氧化镁体系中加入水滑石后,胶料的耐屈挠疲劳性能也得到提高。分析认为,水滑石对CR胶料耐屈挠疲劳性能的改善主要有以下原因:一是水滑石替代或加入后,CR胶料的定伸应力减小,这就降低了屈挠疲劳时的应力,从而提高了胶料的耐屈挠疲劳性能^[14];二是水滑石的片层状结构对CR胶料的应变诱导结晶行为有促进作用,这抑制了疲劳裂纹的生长;三是氧化镁表面能大,表面极性大,使其颗粒间存在较强的相互作用,很容易团聚,在橡胶中不易分散,易造成界面缺陷,导致材料性能下降^[15]。

3 结论

(1)水滑石可替代氧化镁作为CR的吸酸剂使用,与氧化镁胶料相比,水滑石胶料的焦烧时间长,正硫化时间短,硫化速度快,交联程度低。

(2)采用水滑石作为CR的吸酸剂后,胶料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度降低,但耐热空气

老化性能、抗压缩永久变形性能、耐紫外线老化性能、耐水性能和耐屈挠疲劳性能均提高。

参考文献:

- [1] 乡田兼成. 氯丁橡胶加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 14.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [3] 陈焜盛, 罗权焜. 过氧化物硫化氯丁橡胶的研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1): 6-9.
- CHEN K S, LUO Q K. Study on chloroprene rubber cured with peroxide[J]. Special Purpose Rubber Products, 2007, 28(1): 6-9.
- [4] 刘印文, 刘振华. 氯丁橡胶配合、加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 9-10.
- [5] 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(6): 1347-1351.
- ZENG F J, LIU Z H, ZUO Z H, et al. Research progress of modification of chloroprene rubber[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013(6): 1347-1351.
- [6] 姬燕飞. 高活性氧化镁RA-150对氯丁胶硫化性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2018(3): 11-15.
- JI Y F. Effect of high activity magnesium oxide RA-150 on vulcanization properties of chloroprene rubber[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2018(3): 11-15.
- [7] 周仕璋, 刘力, 胡水, 等. 水滑石/环氧化天然橡胶/丁苯橡胶气体阻隔复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 284-287.
- ZHOU S Z, LIU L, HU S, et al. Properties of LDHs/ENR/SBR gas barrier composites[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4): 284-287.
- [8] 宋国君, 孙良栋, 李培耀, 等. 水滑石的合成、改性及其在功能复合材料中的应用[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 53-57.
- SONG G J, SUN L D, LI P Y, et al. Synthesis and modification of layered double hydroxide and its application in functional composites[J]. Materials Review, 2008, 22(1): 53-57.
- [9] 任志峰, 何静, 张春起, 等. 焙烧水滑石去除氯离子性能研究[J]. 精细化工, 2002, 19(6): 339-342.
- REN Z F, HE J, ZHANG C Q, et al. Removal of chloride anion by calcined layered double hydroxides[J]. Fine Chemicals, 2002, 19(6): 339-342.
- [10] 胡李娟, 田勇, 冯光资, 等. 热氧老化对氯丁橡胶的化学结构及性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(9): 659-663.
- HU L J, TIAN Y, FENG G Z, et al. Effect of thermal oxygen aging on chemical structure and properties of CR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 659-663.
- [11] 王文涛, 李博, 罗远芳, 等. GMA对天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料老化性能的影响[J]. 弹性体, 2006, 16(2): 8-11.
- WANG W T, LI B, LUO Y F, et al. Effect of GMA on aging property of NR/EMT nano-composite[J]. China Elastomerics, 2006, 16(2): 8-11.
- [12] 刘志坚, 王小萍, 陈晓尚, 等. 改性蒙脱土对天然橡胶/炭黑复合材料老化性能的影响[J]. 广东橡胶, 2009(9): 5-9.
- LIU Z J, WANG X P, CHEN X S, et al. Effect of modified montmorillonite on aging properties of natural rubber/carbon black composites[J]. Guangdong Rubber, 2009(9): 5-9.
- [13] 陈经盛. 氯丁橡胶耐水和耐老化配方的研究[J]. 合成材料老化与应用, 1996(1): 1-10.
- CHEN J S. Study on water resistance and aging resistance formula of neoprene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 1996(1): 1-10.
- [14] 黄光速, 翁更生, 曲靓亮, 等. 天然橡胶的微观结构演变与动态性能[C]. 2011中国材料研讨会论文摘要集. 北京: 中国材料研究学会, 2011.
- [15] 申红艳, 刘有智. 纳米氢氧化镁的制备及其原位改性[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 294-298.
- SHEN H Y, LIU Y Z. Preparation and in situ modification of magnesium hydroxide nanoparticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 294-298.

收稿日期: 2021-11-10

Effect of Acid Absorbent Hydrotalcite on Properties of CR

CAO Jiangyong, LIU Zhiguo, WAN Jijun, WANG Shudong, LIU Jinpeng

(Qingdao Borui Zhiyuan Anti-vibration Technology Co., Ltd, Qingdao 266114, China)

Abstract: The effect of hydrotalcite as an acid absorbent on the properties of chloroprene rubber (CR) was studied. The results showed that, after replacing magnesium oxide with hydrotalcite in the CR compound, the scorch time of the CR compound was prolonged, the optimal vulcanization time was shortened, the crosslinking density was reduced, the hardness, tensile stress at 300% elongation and tensile strength decreased, while the hot air aging resistance, permanent compression resistance, UV aging resistance, water resistance and flexural fatigue resistance were improved.

Key words: CR; acid absorbent; hydrotalcite; magnesium oxide; vulcanization characteristics; thermal aging resistance