

原材料·配方

特种耐油胶管用氯丁橡胶复合材料的性能研究

史博¹, 邹华^{1*}, 张继阳², 潘成腾¹

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司, 北京 100029)

摘要:引入超速促进剂ZDBC并改变硫黄用量, 制备出可低温(97℃)硫化的特种耐油胶管用氯丁橡胶(CR)复合材料, 研究其物理性能、耐海水性能以及与法兰钢的粘合性能。结果表明:低温条件下制备的CR复合材料的拉伸强度为19.2 MPa, 拉伸伸长率为404%;室温条件下经过180 d人工海水浸泡后, CR复合材料的拉伸强度仅下降5.2%, 质量变化率小于3%, 耐海水性能优异;通过加入粘合剂RA-65/间苯二酚/新癸酸钴并用粘合体系并改变炭黑种类和用量配制的过渡胶与法兰钢的粘合强度为13.4 kN·m⁻¹, 达到国家标准要求。

关键词:氯丁橡胶; 特种耐油胶管; 低温硫化; 耐海水; 粘合强度

中图分类号: TQ336.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)06-0427-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.06.0427



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

海洋能源开发是海洋强国建设的重要支撑, 建设海上大庆有效带动和推进了海洋强国的建设。近年来, 在先进科学技术与政策的支持下, 国内海上油气探明地质储量稳步增长^[1]。我国已经在海洋石油的勘探与开采方面取得了可喜的进展和成果。海洋石油的开采需要一系列产业支撑, 其中运输途径主要有海底管道和船舶两种, 船舶运输需要一种可漂浮的近海停泊排吸油特种耐油胶管。目前该特种耐油胶管大多依赖进口, 近年来仅有极少数项目采用国内产品, 该特种耐油胶管的国产化前景广阔^[2]。

该特种耐油胶管浸泡在海水中使用, 因此需要耐海水特种橡胶作主体材料, 在通用橡胶中氯丁橡胶(CR)的耐候性能较为优异^[3-4], 被广泛应用于海洋电缆^[5]和船用耐海水胶囊等中。该特种耐油胶管生产过程中, CR胶料(外层胶)的硫化需要与浮材闭孔聚乙烯泡沫的制备在同一环境温度下进行, 但硫化温度高易造成泡沫变形及泡孔塌陷而导致最终产品的表面不平整; 硫化温度低会使

CR胶料的硫化速度慢, 而且与法兰钢粘合效果不好。学者对CR胶料与金属铜之间的粘合性能研究较多, 如探讨了铜表面的微量元素^[6]、炭黑种类^[7]、引入间-甲-白粘合体系^[8]以及混炼胶停放时间^[9]对粘合性能的影响, 其中粘合体系的引入提高了CR胶料与其他基体的粘合性能。

本工作开展了可低温硫化且与法兰钢粘合良好的CR复合材料的制备研究, 以为该特种耐油胶管的生产提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号M40, 日本电气化学株式会社产品; 粘合剂RA-65, 常州新策高分子材料有限公司产品; 新癸酸钴, 钴含量20%, 云南力莲生物有限公司产品; 开姆洛克205和234X, 洛德公司产品。

1.2 试验配方

为了CR胶料能够在97℃下正常硫化, 试验配方中引入了超速促进剂二正丁基二硫代氨基甲酸

作者简介: 史博(1995—), 男, 甘肃定西人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事特种耐油胶管的设计、制备及性能研究。

*通信联系人(zouhua@mail.buct.edu.cn)

引用本文: 史博, 邹华, 张继阳, 等. 特种耐油胶管用氯丁橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(6): 427-431.

Citation: SHI Bo, ZOU Hua, ZHANG Jiyang, et al. Study on properties of CR composite for special oil resistant rubber hose[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(6): 427-431.

锌(ZDBC),如表1所示。

表1 试验配方
Tab. 1 Test formulas

组 分	配方编号					份 phr
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	
促进剂TMTM	1.25	1.25	1	0	1	
促进剂DOTG	1.5	1.5	1.2	0	1.2	
促进剂ZDBC	0	0.6	0.6	2	0.6	
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	1	

注:配方其余组分和用量为CR 100,炭黑N990 40,炭黑N550 25,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 0.5,防老剂D 1,防老剂MB 1,凡士林 5。

1.3 主要设备和仪器

RM-200C型密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;X(S)K-160型冷辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;25 t平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;M-3000A型无转子硫化仪和AI-7000S1型电子拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

首先将CR加入密炼机(密炼室温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹)中进行塑炼,1.5 min后分批次加入小料(包括间苯二酚)、炭黑,待混炼均匀后排胶;胶料冷却后在开炼机上进行返炼,加入其余粘合剂、促进剂和硫黄,混炼均匀后出片备用。

混炼胶停放24 h后进行硫化,硫化条件为97℃/15 MPa×8 h。

1.5 性能测试

(1)硫化特性:按照GB/T 16584—1996测试。

(2)物理性能:邵尔A型硬度和拉伸性能分别按照GB/T 531.1—2008和GB/T 528—2009测试。

(3)耐海水性能:按照GB/T 1690—2010测试。把在室温的人工海水(盐度≥35‰)中浸泡的试样捞出并擦干,称量质量,按照下式计算试样的质量变化率。

$$\text{试样质量变化率} = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

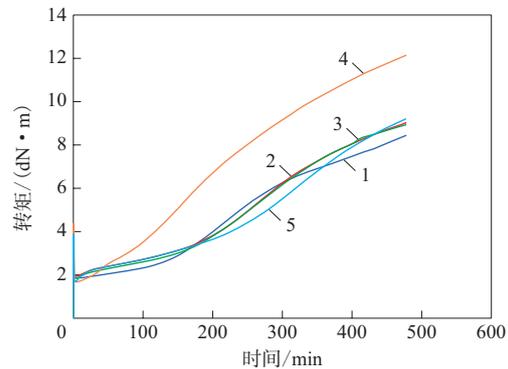
式中, m_1 和 m_0 分别为试样浸泡海水前后的质量。

(4)粘合强度:按照GB/T 7760—2003测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

CR复合材料的硫化特性(97℃)如图1所示。



配方编号:1—A₁;2—A₂;3—A₃;4—A₄;5—A₅。

图1 CR复合材料的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of CR composites

从图1可以看出,没有引入促进剂ZDBC的原A₁配方胶料的 F_{\max} 最小,单一使用2份促进剂ZDBC的A₄配方胶料的 F_{\max} 最大,3种促进剂并用的A₂和A₃配方胶料的 F_{\max} 居中,说明促进剂ZDBC可以在97℃×8 h条件下反应,并且其与原配方所用促进剂并用对提高低温下胶料的硫化速度亦有一定的效果。A₂和A₃配方胶料的硫化曲线基本重合,而A₃配方在A₂配方的基础上减小了20%的促进剂用量,说明A₂配方中促进剂TMTM和DOTG是过量的。A₅配方在A₃配方的基础上增加了0.5份硫黄,相应胶料的 F_{\max} 略大。

2.2 物理性能

CR复合材料的物理性能如表2所示。

表2 CR复合材料的物理性能
Tab. 2 Physical properties of CR composites

项 目	配方编号					指标
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.44	1.43	1.44	1.44	1.44	
邵尔A型硬度/度	60	60	59	65	61	>60
100%定伸应力/MPa	1.9	2.2	2.3	3.0	2.6	
300%定伸应力/MPa	7.8	10.3	10.6	13.1	12.6	>12
拉伸强度/MPa	14.4	16.6	16.7	16.9	17.1	15
拉断伸长率/%	543	510	505	416	446	>300
拉断永久变形/%	6	4	4	4	4	

从表2可以看出:A₁配方胶料的拉伸强度较其他配方胶料小,A₂和A₃配方胶料的拉伸强度与A₄配方胶料相差很小;A₂和A₃配方胶料的物理性能相近,这与两者硫化曲线基本重合的现象吻合;A₁—A₄配方胶料的拉断永久变形相差不大,均不大于6%,说明在当前条件下胶料的硫化完全。

尽管A₄配方胶料的物理性能均满足指标要

求,但是单一促进剂ZDBC胶料在混炼、挤出制片和管体热贴成型过程中不安全,一旦工艺温度过高或者时间过长就可能焦烧,从而影响产品性能。在实际使用中,本研究配方胶层在胶管最外层,需要保护内层的泡沫浮材,因此需要一定的硬度和强度, A_3 配方胶料的硬度和300%定伸应力较低,不满足指标要求。为进一步提高胶料性能,将 A_3 配方中的硫黄用量增大到1份,所得 A_5 配方胶料的邵尔A型硬度提高到61度,300%定伸应力提高了18.9%,放大配方胶料(混炼胶的质量由200 g增大到1 kg)的拉伸强度为19.2 MPa,拉断伸长率为404%,均达到指标要求。尽管硫化温度(97 °C)低于硫黄熔点(118 °C),但从表2来看硫黄用量的增大对胶料的物理性能提高起到了一定效果。

2.3 耐海水性能

复合材料的耐海水性能从两个方面进行衡量:第一是试样的质量随海水浸泡时间的变化率;第二是试样的拉伸强度、拉断伸长率和硬度随海水浸泡时间的变化情况。

CR复合材料的质量变化率-海水浸泡时间曲线如图2所示。

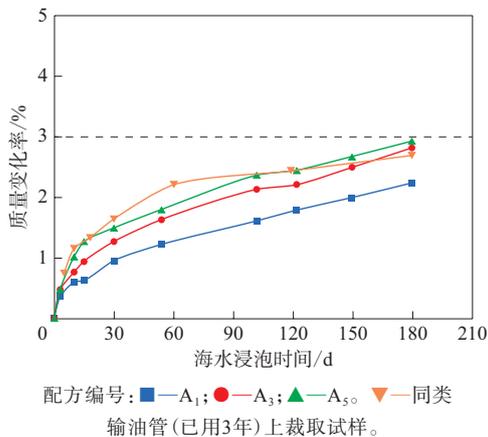


图2 CR复合材料的质量变化率-海水浸泡时间曲线
Fig. 2 Mass change rate-seawater immersion time curves of CR composites

从图2可以看出,随着海水浸泡时间的延长,胶料的质量变化率增大,本研究海水浸泡时间(180 d)范围内胶料的质量变化率均小于3%。

从图2还可以看出, A_1 配方胶料的质量变化率最小,结合物理性能分析, A_1 配方胶料的定伸应力最小,拉断伸长率最大,交联程度最低,因此橡胶

分子链段的运动能力强,分子间更易相互作用,使得水分子进入胶料内部的空间有限,可能性减小,表现在宏观上是质量变化率较小。值得注意的是,同类输油管上截取试样的质量变化率在海水浸泡120 d之前大于 A_1 - A_3 配方胶料,在海水浸泡180 d时大于 A_1 配方胶料,小于 A_3 和 A_5 配方胶料,产生此现象的原因在于截取试样的输油管已经在海面上工作了3年,吸收了一部分海水,尽管经过处理后一些自由水挥发了,还是会有部分结合水挥发不出来,在浸泡前期这些结合水对试样的质量变化率影响较小,而浸泡后期试样吸水更易达到饱和。

选取 A_5 配方,研究CR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率随海水浸泡时间的变化情况,结果如图3所示。

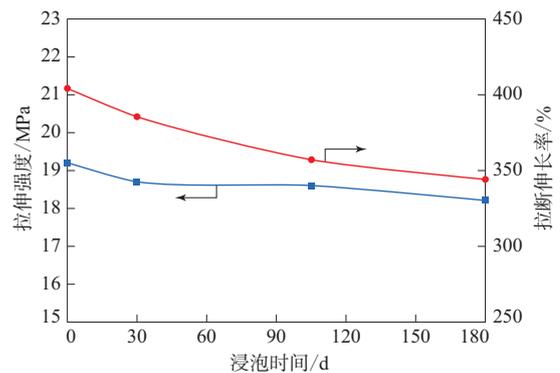


图3 CR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率随海水浸泡时间的变化

Fig. 3 Changes of tensile strengths and elongations at break of CR composite with seawater immersion time

从图3可以看出:随着海水浸泡时间的延长, A_5 配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率减小;海水浸泡180 d后, A_5 配方胶料的拉伸强度仅降低了5.2%,拉断伸长率降低了14.9%,但胶料的拉伸强度依然满足指标要求,耐海水性能优异。

室温条件下,随着海水浸泡时间的延长, A_5 配方胶料的邵尔A型硬度从61度增大到85度并趋于稳定;室温空气中停放的对比 A_5 配方胶料的邵尔A型硬度也同步增大到85度,可以得出人工海水不是导致胶料硬度增大的原因。邵尔A型硬度为85度的 A_5 配方胶料在97 °C下加热10 min并室温停放24 h后硬度为64度,说明胶料的硬度变化有一定的可逆性。CR复合材料对拉伸结晶比较敏感,但是

低温下结晶比较缓慢,一般按天计算^[10],而且橡胶的交联会限制结晶^[11]。室温下CR复合材料具有结晶能力,其硬度的提高是其缓慢结晶导致的。这种硬度的变化对CR复合材料的拉伸强度影响不大,硬度增大有利于保护其内部结构。

2.4 粘合性能

该特种胶管长10余米,两端安装法兰,使用时用法兰把特种胶管连成一条管线,进行输油作业。因此,CR复合材料与法兰钢的粘合强度要高,GB/T 10541—2013要求大于10 kN·m⁻¹。

本研究将可低温交联的胶粘剂开姆洛克234X与开姆洛克205配合使用,开姆洛克234X的推荐交联温度为120℃以上,因此有必要探讨硫化温度对CR复合材料(配方A₅)与法兰钢粘合强度的影响。CR复合材料与法兰钢粘合的工艺为:先在喷砂处理的法兰钢上涂开姆洛克205并晾干,再涂开姆洛克234X并晾干,然后贴CR混炼胶片并进行硫化粘合。硫化条件为151℃×3.5 h和97℃×8 h时A₅配方胶料与法兰钢的粘合强度分别为9.99和8.73 kN·m⁻¹。可以看出,151与97℃硫化温度下的胶料与法兰钢的粘合性能均不满足国家标准要求,其中97℃硫化温度下胶料与法兰钢的粘合强度只比151℃硫化温度下低1.26 kN·m⁻¹,并且剥离后开姆洛克234X的界面层没有被破坏,说明胶粘剂开姆洛克234X在97℃下能够交联,与CR复合材料有一定的粘合性能。

法兰与胶管外层胶的粘合界面与整个胶管外表面相比所占比例非常小,为提高粘合性能而改变整个外层胶配方没有必要,本工作优化粘合工艺,在外层胶与法兰钢之间添加1层过渡胶。

钢丝帘线与橡胶的粘合常常加入钴盐粘合剂和RA粘合剂^[12-14]。通过在过渡胶配方(以配方A₅为基本配方)中添加粘合体系和改变炭黑种类和用量,研究过渡胶与法兰钢的粘合性能,结果如表3所示。

从表3可以看出:与A₅配方胶料相比,加入粘合剂体系的A₆配方胶料与法兰钢的粘合强度提高了41%,说明粘合剂RA-65/间苯二酚/新癸酸钴并用体系可以提高过渡胶与法兰钢的粘合性能;与炭黑N990/N550并用的A₆配方胶料相比,单一使用35份炭黑N550的A₇配方胶料与法兰钢的粘合强

表3 过渡胶配方及其与法兰钢的粘合性能
Tab.3 Formulas of transition compounds and its adhesions to flange steel

项 目	配方编号		
	A ₅	A ₆	A ₇
炭黑N990	40	40	0
炭黑N550	25	25	35
粘合体系(RA-65/间苯二酚/ 新癸酸钴并用体系)	0	7.2	7.2
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	8.73	12.30	13.40

度提高了9%。值得注意的是,过渡胶与法兰钢剥离后破坏的界面50%以上发生在橡胶相,表明界面实际粘合强度要高于13.4 kN·m⁻¹。过渡胶的粘合性能提高的原因在于炭黑用量减小,含胶率提高,与开姆洛克234X形成了更多的共硫化结构。

3 结论

(1)通过引入超速促进剂ZDBC并调整硫黄用量优选出97℃×8 h硫化的特种耐油胶管用CR复合材料A₅配方(外层胶),相应的放大配方胶料的拉伸强度为19.2 MPa,拉断伸长率为404%。

(2)A₅配方CR复合材料的耐人工海水性能优异,经室温×180 d海水浸泡后其拉伸强度仅降低5.2%,拉断伸长率降低14.9%,质量变化率小于3%;邵尔A型硬度从初始值61度提高到85度后趋于稳定,硬度提高的原因是室温下CR结晶。

(3)在配方A₅的基础上加入粘合体系粘合剂RA-65/间苯二酚/新癸酸钴并用体系并改变炭黑种类和用量配制的过渡胶与法兰钢的粘合强度为13.4 kN·m⁻¹,达到标准要求。

参考文献:

- [1] 谢玉洪. 中国海洋石油总公司油气勘探新进展及展望[J]. 中国石油勘探, 2018, 23(1): 26-35.
XIE Y H. New progress and prospect of oil and gas exploration of China national offshore oil corporation[J]. China Petroleum Exploration, 2018, 23(1): 26-35.
- [2] 王平, 吴平, 王维相. 国内外近海停泊以及海上输油胶管的应用与发展概况(三)[J]. 中国橡胶, 2012, 28(3): 43-45.
WANG P, WU P, WANG W X. Application and development of offshore berthing and offshore oil hose at home and abroad (3) [J]. China Rubber, 2012, 28(3): 43-45.
- [3] 陈海华, 翟月勤, 赵慧晖, 等. 不同硫化体系对氯丁橡胶性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(4): 33-35.
CHEN H H, ZHAI Y Q, ZHAO H H, et al. Effect of different vulcanization systems on property of chloroprene rubber[J].

- Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51 (4) : 33-35.
- [4] 申凌云. 耐油、耐臭氧、耐天候氯丁橡胶密封制品的研制[J]. 石油石化物资采购, 2021 (18) : 193-194.
SHEN L Y. Development of oil, ozone and weather resistant neoprene sealing products[J]. Petroleum & Petrochemical Material Procurement, 2021 (18) : 193-194.
- [5] 徐洪俊, 倪伟, 郭朝阳, 等. 氯丁橡胶护套材料对水密电缆柔软性能的影响[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2020 (5) : 6-8, 20.
XU H J, NI W, GUO C Y, et al. Influence of chloroprene rubber sheath material on the watertight cable softness[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2020 (5) : 6-8, 20.
- [6] 李利, 万呈呈, 杨林彬, 等. 氯丁橡胶-黄铜粘合界面微量元素含量对粘合力的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (8) : 573-576.
LI L, WAN C C, YANG L B, et al. Effect of trace element content on adhesion of CR-brass bonding interface[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (8) : 573-576.
- [7] 米广杰, 于凯本, 李天涯, 等. 不同牌号炭黑对氯丁橡胶与黄铜粘合的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (11) : 1214-1217.
MI G J, YU K B, LI T Y, et al. Influence of different grades of carbon black on adhesion between chloroprene rubber and brass[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (11) : 1214-1217.
- [8] 李利, 田倩, 宋伟. 间-甲-白-钴粘体系对天然橡胶/氯丁橡胶并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (10) : 1133-1136.
LI L, TIAN Q, SONG W. Effects of resorcinol-formaldehyde resin-silica-cobalt boroylate system on adhesion property between NR/CR blend and brass plated steel wire[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (10) : 1133-1136.
- [9] 李楠, 吴明生. 停放时间对空气弹簧用氯丁橡胶粘合性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44 (12) : 118-120.
LI N, WU M S. Effect of parking time on adhesive properties of neoprene rubber for air spring[J]. World Rubber Industry, 2017, 44 (12) : 118-120.
- [10] GENT A N, KAWAHARA S, ZHAO J. Crystallization and strength of natural rubber and synthetic cis-1, 4-polyisoprene[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71 (4) : 668-678.
- [11] ZHANG P, HUANG G, QU L, et al. Strain-induced crystallization behavior of polychloroprene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121 (1) : 37-42.
- [12] 盛翔, 任慧, 许俊龙, 等. 新型粘合剂RA-S在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用性能研究[J]. 橡胶科技, 2020, 18 (4) : 209-211.
SHENG X, REN H, XU J L, et al. Study on application properties of novel adhesive RA-S in carcass compound of truck and bus radial tire[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18 (4) : 209-211.
- [13] JEON G S. Adhesion between rubber compounds containing various adhesion promoters and brass-plated steel cords. Part I. Effect of sulfur loading in rubber compounds[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22 (12) : 1223-1253.
- [14] JEON G S. Adhesion between rubber compounds containing various adhesion promoters and brass-plated steel cords. Part II. Effect of accelerator loading in rubber compounds[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22 (12) : 1255-1284.

收稿日期: 2023-01-16

Study on Properties of CR Composite for Special Oil Resistant Rubber Hose

SHI Bo¹, ZOU Hua¹, ZHANG Jiyang², PAN Chengteng¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Beihua Xinxiang Special Material Technology Co. Ltd, Beijing 100029, China)

Abstract: Chloroprene rubber (CR) composite for special oil resistant rubber hose which could be vulcanized at low temperature (97 °C) was prepared by introducing a overspeed accelerator ZDBC and adjusting the sulfur dosage, and its physical properties, seawater resistance and adhesion with flange steel were studied. The results showed that the tensile strength of the CR composite vulcanized at the low temperature was 19.2 MPa, and the elongation at break reached 404%. After 180 days of artificial seawater immersion at room temperature, the tensile strength of the CR composite only decreased by 5.2%, and the weight change was less than 3%, showing excellent seawater resistance. The transition compound prepared by adding adhesive RA-65/resorcinol/cobalt neocaprte blend and adjusting the type and amount of carbon black had an adhesive strength of 13.4 kN · m⁻¹ with flange steel, which met the requirements of the national standard.

Key words: CR; special oil resistant rubber hose; low temperature vulcanization; seawater resistance; adhesive strength