

环氧树脂/金属氧化物硫化体系 对氯丁橡胶性能的影响

赵桂英, 王忠光

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要: 研究环氧树脂/金属氧化物硫化体系对氯丁橡胶(CR)性能的影响。结果表明: 环氧树脂对CR具有增塑和抗焦烧作用; 与金属氧化物硫化体系胶料相比, 环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料的门尼粘度较小, 弹性较好, 老化后拉伸强度变化率较小, 拉断伸长率变化率较大; 随着环氧树脂用量增大, 环氧树脂/氧化镁/氧化锌硫化体系胶料的硬度增大, 300%定伸应力和拉伸强度变化不大, 弹性提高; 环氧树脂用量为4~6份的环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料综合性能较好。

关键词: 氯丁橡胶; 环氧树脂; 金属氧化物; 硫化体系; 硫化特性; 物理性能; 耐热老化性能

氯丁橡胶(CR)作为一种通用特种橡胶, 不仅具有良好的物理性能, 还具有优良的耐候、耐热和耐化学腐蚀性能, 广泛用于电线电缆、输送带、耐油胶管、耐油胶板、耐油胶靴、耐油橡胶密封制品等中。由于CR分子含有氯, 双键部位活性下降, 因此CR不能用硫黄硫化体系硫化。CR一般用氧化镁/氧化锌硫化体系硫化(金属氧化物与CR中的烯丙基氯反应), 形成以C—O—C结构为主的醚交联键; CR用过氧化物硫化体系硫化, 形成C—C单键, 键能较高, 胶料具有较好的耐水性能; CR用树脂硫化的研究报道极少^[1]。

由于CR硫化胶的橡胶分子中残存不稳定的烯丙基氯, 导致CR硫化胶易脱氯化氢且对其耐热老化性能产生不良影响。而环氧树脂分子结构中含有环氧基和羟基活性基团, 因此环氧树脂可作为CR的硫化剂: 通过环氧树脂与活泼烯丙基氯作用, 可以降低CR中不稳定结构比率, 提高CR的耐热老化性能^[2]。

本课题以金属氧化物硫化体系作对比, 研究环氧树脂/金属氧化物硫化体系对CR性能的影响, 为CR制品生产提供借鉴经验。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 重庆长寿化工有限责任公司产品; 炭黑N660, 天津亿博瑞化工有限公司产品; 氧化镁、氧化锌和硬脂酸, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 环氧树脂E44, 江苏三木化工有限公司产品。

1.2 试验配方

CR, 100; 炭黑N660, 40; 硬脂酸, 1.5; 防老剂, 2; 促进剂DM, 1, 环氧树脂和金属氧化物用量见表1。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和QLB-50D/Q型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪和GT-AI-7000-GD型拉力试验机, 台湾高铁科技股份有限公司产品; 冲击弹性仪, 江都市试验机械厂产品; 401-B型热空气老化试验箱, 上海实验仪器总厂产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至0.5 mm, 加入CR塑炼, 薄通6次^[3], 下片冷却至室温; 辊距略调大, CR包辊

表1 试验配方环氧树脂和金属氧化物用量

份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
氧化镁	4	4	4	4	4	4
氧化锌	5	5	5	5	5	0
环氧树脂E44	0	2	4	6	8	6

后保留少量堆积胶，先加入氧化镁、硬脂酸、防老剂，然后加入炭黑、环氧树脂，最后加入氧化锌、促进剂；吃料完毕后将辊距调至1 mm左右，打三角包5次；调大辊距至2.5 mm，胶料包辊、压光后下片。

混炼胶在室温下放置24 h后用平板硫化机硫化，硫化条件为160 ℃/15 MPa × t_{90} 。硫化胶片在室温下停放12~36 h后用冲片机冲裁试样。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准测试。

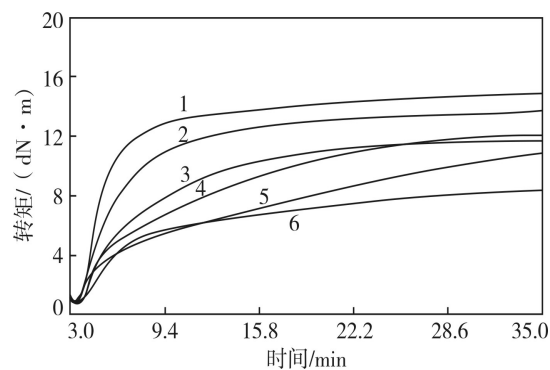
2 结果与讨论

2.1 硫化特性和门尼粘度

硫化体系对CR硫化特性和门尼粘度的影响如图1和表2所示。

从图1可以看出：6个配方胶料的焦烧时间均较短，操作安全性不太好，易焦烧；环氧树脂用量过大（8份），胶料无明显的硫化平坦期。

从表2可以看出：随着环氧树脂用量增大，



1~6分别为1[#]~6[#]配方。

图1 CR的硫化曲线（160 ℃）

表2 CR的硫化特性参数和门尼粘度

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
硫化仪数据（160 ℃）						
t_{10}/min	1.05	1.22	1.27	1.30	1.30	1.47
t_{90}/min	19.17	20.13	23.53	30.40	35.10	24.17
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.09	13.87	12.06	12.40	11.13	8.70
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.80	0.88	0.75	0.83	0.72	0.77
门尼粘度 [ML (1+4) 100 ℃]	55.5	54.5	53.3	52.8	51.9	52.3

环氧树脂/氧化镁/氧化锌胶料的焦烧时间 t_{10} 稍有延长，硫化时间 t_{90} 明显延长，说明环氧树脂可改善胶料的抗焦烧性能，同时有延长硫化时间的作用；6[#]配方胶料的硫化时间明显比4[#]配方胶料短，说明在环氧树脂/金属氧化物硫化体系中不加氧化锌可缩短胶料的硫化时间；环氧树脂用量过大（8份）的5[#]配方胶料硫化时间过长。

门尼粘度可以表征胶料塑性，胶料的门尼粘度

小，塑性大，反之亦然。从表2可以看出，随着环氧树脂用量增大，环氧树脂/氧化镁/氧化锌胶料的门尼粘度逐渐减小，塑性增大，说明环氧树脂具有增塑作用。

2.2 物理性能

硫化体系对CR物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出：与金属氧化物硫化体系胶料相比，环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料的300%

表3 CR的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	71	70	72	74	75	72
300%定伸应力/MPa	14.63	13.39	13.51	13.68	13.72	10.97
拉伸强度/MPa	20.34	19.68	19.61	18.51	18.27	16.52
拉断伸长率/%	426	448	446	427	403	454
拉断永久变形/%	14	16	20	16	16	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	46	43	42	39	42
回弹值/%	39	39	41	45	51	44

定伸应力和拉伸强度较小,拉断永久变形较大,弹性较好;随着环氧树脂用量增大,环氧树脂/氧化镁/氧化锌硫化体系胶料的硬度增大,300%定伸应力和拉伸强度变化不大,拉断伸长率和撕裂强度减小,弹性提高(这可能是环氧树脂的相对分子质量较小,环氧树脂分子夹杂在橡胶分子链间起润滑作用,易于链的伸展和运动^[4]);不加氧化锌的6[#]

配方胶料拉断伸长率最大;环氧树脂用量小于6份时,环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料的撕裂强度大于金属氧化物硫化体系胶料。综合得出,环氧树脂用量为2~6份的胶料物理性能较好。

2.3 耐热老化性能

硫化体系对CR耐热老化性能的影响如表4所示。

表4 CR的耐热老化(120℃×48h)性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	79	80	80	81	80	79
拉伸强度/MPa	18.38	17.95	17.94	17.38	17.03	16.47
拉断伸长率/%	305	272	289	284	282	290
拉断永久变形/%	12	6	8	10	10	12
邵尔A型硬度变化/度	+8	+10	+8	+7	+5	+7
拉伸强度变化率/%	-9.6	-8.8	-8.5	-6.1	-6.8	-0.3
拉断伸长率变化率/%	-28.4	-39.3	-35.2	-33.5	-30.0	-36.1

从表4可以看出:与金属氧化物硫化体系胶料相比,环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料的拉伸强度下降率小,拉断伸长率下降率大;随着环氧树脂用量增大,环氧树脂/氧化镁/氧化锌硫化体系胶料老化后的硬度变化值和拉伸强度下降率呈减小趋势,拉断永久变形呈增大趋势;不加氧化锌的6[#]配方胶料的拉伸强度下降率最小,仅为0.3%。综合得出,环氧树脂用量为4~6份的胶料耐热老化性能较好。

3 结论

(1) 与金属氧化物硫化体系胶料相比,环氧

树脂/金属氧化物硫化体系胶料的门尼粘度较小,焦烧时间略长;300%定伸应力和拉伸强度较小,拉断永久变形较大,弹性较好;老化后拉伸强度下降率较小,拉断伸长率下降率较大。

(2) 随着环氧树脂用量增大,环氧树脂/氧化镁/氧化锌硫化体系胶料的门尼粘度减小,焦烧时间和硫化时间延长;硬度增大,300%定伸应力和拉伸强度变化不大,拉断伸长率和撕裂强度减小,弹性提高。

(3) 环氧树脂用量为4~6份的环氧树脂/金属氧化物硫化体系胶料综合性能较好。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Musch R. 改善氯丁橡胶耐老化性能的交联方法[J]. 龙志庭, 译. 世界橡胶工业, 1997, 24(5): 8-16.
- [3] 翁国文. 配合与塑混炼操作技术[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008: 28-32.
- [4] 袁良平, 杨军. 氯丁橡胶用快速硫化体系[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(10): 9-10.

Effect of Epoxy/Metal Oxide Curing System on the Properties of CR Compound

Zhao Guiying, Wang Zhongguang

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The influence of epoxy/metal oxide vulcanization system on the properties of CR compound was studied. The results showed that, epoxy resin provided plasticizing effect and anti-scorch effect to CR compound. Compared with the compound using metal oxide vulcanization system, the Mooney viscosity of the compound with epoxy/metal oxide vulcanization system was lower, the elasticity of the vulcanizates was higher, the tensile strength changed less after aging, and the elongation at break showed more change after aging. With the increase of the epoxy content, the hardness of the vulcanizates using epoxy resin/magnesium oxide/zinc oxide as the curing system increased, the modulus at 300% elongation and tensile strength changed little, and the elasticity was improved. It was found that when the epoxy content was 4~6 phr, the overall performance of the compound was excellent.

Keywords: CR; epoxy; metal oxide; vulcanization system; curing characteristics; physical properties; heat aging properties

信息·资讯

2019年全球橡胶助剂销量将达到170万t

美国市场研究与咨询机构Research and Markets公司预测, 2014-2019年全球橡胶助剂销量将以5.9%的复合年增长率增长, 到2019年达到170万t。全球主要橡胶助剂生产商包括美国Emerald功能材料公司、伊士曼化工公司、德

国朗盛公司、法国阿科玛公司和中国山东阳谷华泰公司等。橡胶助剂需求逐年上升。但值得注意的是, 日益突出的环境问题和严格的政府监管成为制约橡胶助剂市场发展的重要因素。

朱永康