

氧化锌硫化溴化丁基橡胶的性能研究

李 新,李培军,张 萍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:试验研究硫化剂氧化锌和硬脂酸用量对溴化丁基橡胶(BIIR)性能的影响。结果表明:当硬脂酸用量为1份时,随着氧化锌用量的增大,BIIR胶料的门尼粘度总体增大,硫化特性、交联密度和物理性能变化不大;当氧化锌用量为1份时,随着硬脂酸用量的增大,BIIR胶料的门尼粘度总体减小,硫化时间缩短,硫化胶的交联密度先增大后减小,物理性能呈下降趋势。

关键词:溴化丁基橡胶;氧化锌;硬脂酸;硫化

中图分类号:TQ333.6;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)05-0288-04

溴化丁基橡胶(BIIR)是由溴元素与丁基橡胶(IIR)在一定条件下反应制得。BIIR不仅保持了IIR优良的气密性能和阻尼性能,还具有硫化速度较快、与不饱和橡胶相容性好、粘合性能改善、硫化方式多样化等特性,广泛应用于子午线轮胎、容器衬里、药品瓶塞和机器衬垫等工业产品,特别是在无内胎轮胎制造和医药用橡胶制品生产中成为不可或缺的橡胶材料^[1]。

氧化锌硫化是BIIR多种硫化体系中最具特色的一种交联方式^[2]。一般氧化锌硫化体系是由硫黄、氧化锌和促进剂组成。随着人们对医药用橡胶制品的要求不断提高,多种医药用橡胶制品要求无硫硫化。目前对单独使用氧化锌硫化BIIR的研究较少,因此本工作考察了氧化锌和硬脂酸用量对BIIR胶料硫化特性的影响,以期在实际应用中为氧化锌硫化BIIR提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号2030,门尼粘度[ML(1+8)125℃]为(30±4),数均相对分子质量约为400 kg·mol⁻¹,溴质量分数为(0.018±0.002),烯丙基溴含量约为0.15 mmol·g⁻¹,德国朗盛化学有限公司产品;炭黑N660,青岛赢创化学有限公司

产品;石蜡油,牌号Sunpar 2280,美国太阳石油公司产品。

1.2 基本配方

BIIR 100,炭黑N660 60,石蜡油 7,氧化锌和硬脂酸 变量。

1.3 试样制备

混炼采用XSM-500型啮合式密炼机(上海科创橡塑机械设备有限公司产品)进行,初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 1/2 炭黑、硬脂酸 $\xrightarrow{2.8\text{ min}}$ 1/2 炭黑、石蜡油 $\xrightarrow{5.2\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{7\text{ min}}$ 排胶(125℃左右)。

硫化剂氧化锌在SK-160B型两辊开炼机(上海第一橡胶机械厂产品)上加入,温度控制在40℃以下,时间为10 min,以辊距2 mm下片。硫化条件为166℃×(t₉₀+5 min)。

1.4 性能测试

1.4.1 门尼粘度

门尼粘度采用MV2000型门尼粘度测试仪(美国阿尔法科技有限公司产品)按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试,测试条件为ML(1+8)100℃。

1.4.2 硫化特性

硫化特性采用MDR2000型无转子硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品)按GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪

作者简介:李新(1986—),女,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工和性能的研究。

* 通信联系人

法)》进行测试,测试条件为 $166\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

1.4.3 交联密度

从硫化胶试样上裁取厚度约为 2 mm 、质量约为 50 mg 的薄片,将试片放入盛有 50 mL 正己烷的带塞磨口广口瓶中,室温下放置 7 d ,达到平衡后取出,放入称量瓶中用分析天平称其质量,然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h ,再称其质量。交联密度采用 Flory-Rehner 公式计算^[3]。

1.4.4 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能和撕裂强度分别按 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》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速率均为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,撕裂强度测试采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌用量

硬脂酸用量固定为 1 份,研究氧化锌用量对 BIIR 胶料性能的影响。

2.1.1 加工性能

氧化锌用量对 BIIR 胶料门尼粘度和硫化特性的影响分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出,随着氧化锌用量的增大,BIIR 胶料的门尼粘度总体呈增大趋势,但变化幅度不大。

从图 2 可以看出,当氧化锌用量从 1 份增大

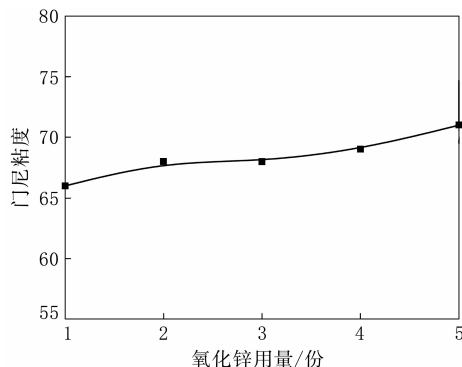
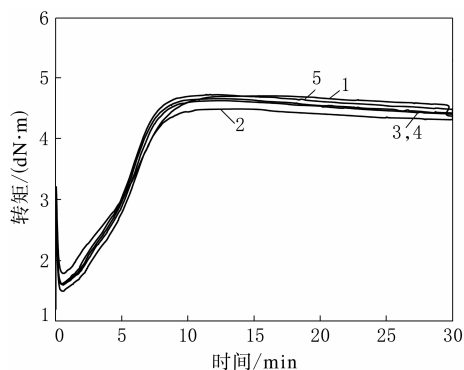


图 1 氧化锌用量对 BIIR 胶料门尼粘度的影响



氧化锌用量/份:1—1;2—2;3—3;4—4;5—5。

图 2 氧化锌用量对 BIIR 胶料硫化特性的影响

到 5 份时,BIIR 胶料的硫化曲线变化很小,表明氧化锌用量对 BIIR 胶料硫化特性的影响不大。

2.1.2 交联密度

氧化锌用量对 BIIR 硫化胶交联密度的影响如图 3 所示。

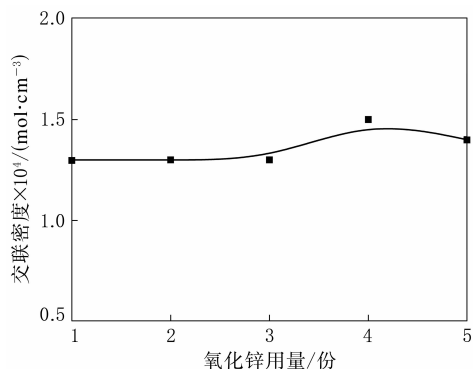


图 3 氧化锌用量对 BIIR 硫化胶交联密度的影响

从图 3 可以看出,随着氧化锌用量的增大,BIIR 硫化胶的交联密度变化不大。通常 IIR 的溴化反应发生在异戊二烯链节上,研究表明^[4],在氧化锌的作用下,BIIR 中的烯丙基溴结构经过脱溴实现初步交联,形成溴化锌催化剂进一步发生交联反应,而 BIIR 的脱溴便是交联反应的主要步骤。由于 BIIR2030 中的溴质量分数只有 0.018 ,且烯丙基溴的含量也只有 $0.15\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,因此 BIIR2030 中能与氧化锌发生交联反应的活性点非常有限。从试验结果看,1 份氧化锌足以消耗掉 BIIR2030 中所有的交联反应点,因此氧化锌用量超过 1 份后再增大其用量对胶料硫化反应的影响很小。

2.1.3 物理性能

氧化锌用量对 BIIR 硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 氧化锌用量对 BIIR 硫化胶物理性能的影响

项 目	氧化锌用量/份				
	1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	47	45	47	47	48
100%定伸应力/MPa	1.1	1.0	1.1	1.3	1.2
300%定伸应力/MPa	4.4	4.1	4.3	4.7	4.6
拉伸强度/MPa	7.0	7.1	7.0	6.9	7.2
拉伸伸长率/%	494	523	512	483	481
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	25	26	26	26

从表 1 可以看出,氧化锌用量对 BIIR 硫化胶物理性能的影响很小,这与氧化锌用量对硫化胶交联密度的影响相一致。

2.2 硬脂酸用量

在橡胶的配合体系中,氧化锌通常与硬脂酸并用。氧化锌用量固定为 1 份,研究硬脂酸用量对 BIIR 胶料性能的影响。

2.2.1 加工性能

硬脂酸用量对 BIIR 胶料门尼粘度的影响如图 4 所示。

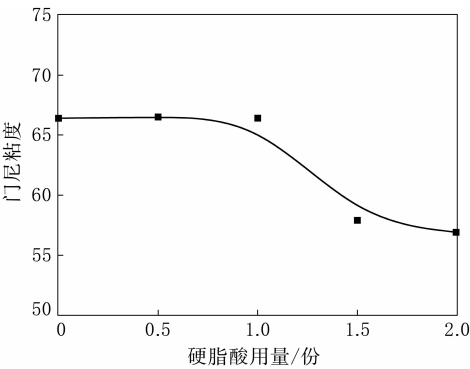


图 4 硬脂酸用量对 BIIR 胶料门尼粘度的影响

从图 4 可以看出:当硬脂酸用量小于 1 份时, BIIR 胶料的门尼粘度基本保持不变;当硬脂酸用量超过 1 份后, BIIR 胶料的门尼粘度明显减小。这是由于 1 份硬脂酸足以活化氧化锌,而用量超过 1 份的硬脂酸可能起到了软化剂的作用。

硬脂酸用量对 BIIR 胶料硫化特性的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出:当硬脂酸用量小于 1 份时, BIIR 胶料的转矩几乎没有变化;当硬脂酸用量超

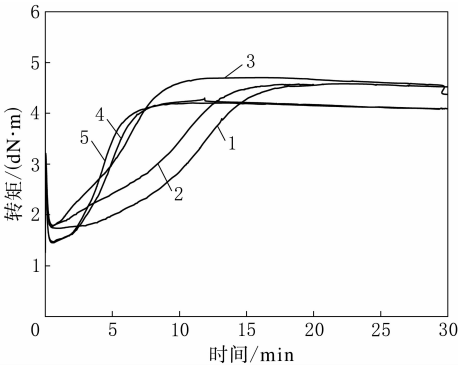


图 5 硬脂酸用量对 BIIR 胶料硫化特性的影响

过 1 份后, BIIR 胶料的 M_L , M_H 和 ΔM 均减小, 但变化幅度不大。硬脂酸用量对 BIIR 硫化速度的影响更明显:当硬脂酸用量小于 1 份时,随着硬脂酸用量的增大, BIIR 胶料的正硫化时间明显缩短,硫化速度加快;硬脂酸用量超过 1 份后对硫化速度的影响减小。通常认为,在硫化过程中硬脂酸与氧化锌发生原位反应生成硬脂酸锌,增大了锌离子在橡胶中的浓度,从而加速硫化反应。当硬脂酸用量较小时,原位反应也较少,锌离子的浓度低,氧化锌硫化 BIIR 的速度较慢,硫化时间较长;随着硬脂酸用量的增大, BIIR 中锌离子的浓度相应增加,硫化反应速度加快。

2.2.2 交联密度

硬脂酸用量对 BIIR 硫化胶交联密度的影响如图 6 所示。

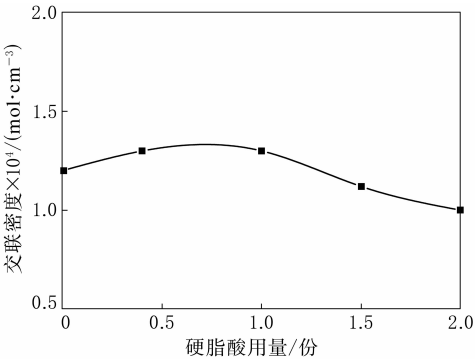


图 6 硬脂酸用量对 BIIR 硫化胶交联密度的影响

从图 6 可以看出,随着硬脂酸用量的增大, BIIR 硫化胶的交联密度先稍增大后减小。氧化锌硫化 BIIR 时, BIIR 分子中的某些烯丙基溴受热分解生成溴化氢,然后与锌反应生成溴化锌,溴化锌与 BIIR 发生交联反应,形成稳定的 C—C 交

联键^[4]。当不含硬脂酸时,形成的溴化锌较少,BIIR 硫化胶的交联密度低。加入硬脂酸后,硬脂酸与氧化锌发生原位反应生成硬脂酸锌,增大了锌离子在橡胶中的浓度,与溴更容易发生反应,从而提高了 BIIR 的交联密度;当硬脂酸用量超过 1 份后,锌离子在橡胶中的浓度更大,与 BIIR 分子发生反应的速度更快。但只有在 BIIR 脱溴后生成的异戊二烯单元碳阳离子与相邻分子链上的共轭二烯结构相遇时才能发生交联,否则只能使 BIIR 脱溴化氢形成共轭二烯烃结构,反而使 BIIR 的交联密度降低^[5],这与硬脂酸用量为 1.5 和 2 份时胶料的转矩减小结果是一致的。

2.2.3 物理性能

硬脂酸用量对 BIIR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 硬脂酸用量对 BIIR 硫化胶物理性能的影响

项 目	硬脂酸用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
邵尔 A 型硬度/度	47	45	47	47	48
100%定伸应力/MPa	1.2	1.1	1.1	0.9	0.8
300%定伸应力/MPa	4.6	4.5	4.4	3.5	3.1
拉伸强度/MPa	7.4	7.3	7.0	7.4	6.7
拉断伸长率/%	530	507	494	647	635
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	24	23	23	24

从表 2 可以看出:当硬脂酸用量小于 1 份时,BIIR 硫化胶的物理性能变化不大;当硬脂酸用量超过 1 份后,BIIR 硫化胶的 100%和 300%定伸应力呈减小趋势,而拉断伸长率则明显增大。这

表明硬脂酸不仅起到了活化氧化锌的作用,而且还具有一定的增塑效果,与 BIIR 胶料的门尼粘度减小是相对应的。

3 结论

(1)当硬脂酸用量为 1 份时,随着氧化锌用量的增大,BIIR 胶料的门尼粘度总体增大,硫化特性、交联密度和物理性能变化不大。1 份氧化锌足以硫化 BIIR。

(2)当氧化锌用量为 1 份时,随着硬脂酸用量的增大,硬脂酸用量小于 1 份时,BIIR 胶料的门尼粘度和硫化特性变化较小,硫化胶的物理性能变化不大;硬脂酸用量大于 1 份时,BIIR 胶料的门尼粘度减小,硫化速度加快,交联密度减小,物理性能呈下降趋势。

参考文献:

[1] 彭立,陈矿,范文俊. 国内外卤化丁基橡胶生产现状综述[A]. 新型合成橡胶应用技术与发展研讨会论文集[C]. 宁波:中国化工学会,中国化工信息中心,2009:1-5.
[2] 孙工,何威. 改性丁基橡胶[J]. 橡胶科技市场,2009,7(19): 19-22.
[3] 程伟,孙社营,韦璇. 交联密度对丁腈橡胶阻尼性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2006,27(4):19-21.
[4] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:261.
[5] 杨丹,贾德民. HIR 的性能与应用研究概况[J]. 橡胶工业,2005,52(3):180-183.

收稿日期:2013-11-10

Study on Properties of Zinc Oxide Cured BIIR

LI Xin,LI Pei-jun,ZHANG Ping

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The effects of the addition level of curing agent zinc oxide and stearic acid on the properties of BIIR were investigated. The results showed that,when the addition level of stearic acid was 1 phr,as the addition level of zinc oxide increased,the Mooney viscosity of BIIR compound generally increased,while the curing behavior,crosslink density and physical properties changed little. When the addition level of zinc oxide was 1 phr,as the addition level of stearic acid increased,the Mooney viscosity of BIIR compound generally decreased,the curing time shortened,the crosslink density of the vulcanizates increased at first and then decreased,and the physical properties tended to decrease.

Key words: BIIR;zinc oxide;stearic acid;vulcanization