

深海环境水密接插件用氯丁橡胶性能研究

林广义¹, 王洪浩¹, 于凯本^{2*}, 宗乐², 李天涯¹

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266237)

摘要: 研究硫化体系、硫化时间和补强体系对氯丁橡胶(CR)2442在深海环境下性能的影响。结果表明: 硫化时间为60 min时胶料的拉伸强度最大; 增加1份炭黑N550或白炭黑能使CR2442胶料的硬度增大0.5或0.4度左右; 最终优化配方为CR2442 100, 炭黑N550 20, 白炭黑 10, 氧化锌 4, 氧化镁 2, 芳烃油 14, 硬脂酸 0.5, 防老剂RD 1, 防老剂4010 2, 硫黄 2, 促进剂DM 0.15, 相应胶料性能满足深海环境水密接插件性能要求。

关键词: 氯丁橡胶; 深海水下环境; 硫化时间; 硫化体系; 炭黑; 白炭黑

中图分类号: TQ333.5; TQ336.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)02-0097-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0097

随着社会的不断发展和能源的消耗, 现有的资源已经不能满足当今社会的需求, 我国海洋科学的进步和国家海洋战略的实施, 为解决能源问题提供了可能。在海洋开采和深海勘察过程中水密接插件主要承担着能量和信号的传输功能, 由于应用于深海环境中, 对其绝缘性能、耐腐蚀性能和缓冲性能的要求较高。

氯丁橡胶(CR)是由氯丁二烯经过聚合得到的, 相对分子质量在10万~20万之间, 因为具有良好的性能^[1-5], 如耐油性、耐腐蚀性、密封性和粘合性能, 在水下环境中得到了广泛应用。水密接插件所使用的CR要求拉伸强度大于20 MPa, 体积电阻率大于 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 且具有一定的耐腐蚀性能。

CR2442属于硫醇调节型CR, 采用秋兰姆作为稳定剂^[6-8], 具有良好的稳定性, 易于存储, 加工性能较好, 在混炼和硫化过程中有较好的抗焦烧性能, 加工稳定性好^[9-10]。

本工作研究CR2442在深海环境中的应用性能, 所涉及到的深海环境为水下1 000~3 000 m, 压力为10~30 MPa, 海水盐度为35%, 这也是水密接插件的工作环境。

基金项目: “十三五”海洋经济创新发展示范项目(深海技术装备测试与检验服务平台); 青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx)3; 山东省重点研发计划项目(2017GSF17127)

作者简介: 林广义(1975—), 男, 山东青岛人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料成型技术研究。

*通信联系人(972128054@qq.com)

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号2442, 重庆长寿捷圆化工有限公司产品; 炭黑N550, 卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 德国赢创公司产品; 芳烃油V700, 德国汉圣化工集团公司产品。

1.2 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; UM-2050型门尼粘度计和TS2005b型电子拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 试验配方

CR2442 100, 芳烃油 14, 硬脂酸 0.5, 防老剂RD 1, 防老剂4010 2。炭黑N550、白炭黑、氧化镁、氧化锌、硫黄和促进剂DM为变量。

1.4 试样制备

密炼机初始温度为70 °C, 转子转速为70 r·min⁻¹。混炼工艺如下: CR和小料 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 加入炭黑N550 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 依次加入白炭黑和芳烃油 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 控制温度为100~110 °C $\xrightarrow{30\sim 60\text{s}}$ 排胶; 立即过辊1~2次进行冷却; 在开炼机上进行混炼, 依次加入促进剂DM、氧化锌和硫黄。左右割胶5次, 待小料混合均匀后, 打三角包和圆包5次, 薄通8~10次,

压片冷却后待用。

硫化采用平板硫化机,硫化条件为150 °C/10 MPa×1.3 t_{90} 。

1.5 性能测试

1.5.1 门尼粘度

门尼粘度按GB/T 1232.1—2016进行测试。

1.5.2 硫化特性

胶料硫化特性按GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为150 °C,时间为60 min。

1.5.3 物理性能

物理性能主要测试硫化胶的硬度、拉伸强度、体积电阻率和吸水率(以质量计)。硫化胶拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,硬度按照GB/T 531—2009进行测试。

1.5.4 耐腐蚀性能

耐腐蚀性能主要测试硫化胶腐蚀后的硬度、拉伸强度和体积电阻率的变化。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系

通过改变硫化体系中各组分的用量来研究硫化体系对胶料性能的影响。硫化体系中各组分及其用量见表1。

硫化体系对胶料门尼粘度和拉伸强度的影响见表2。

门尼粘度过高会影响胶料的加工性能,在保

证胶料性能的前提下,门尼粘度应尽量小。由表2可知:改变硫化体系中各组分的用量对胶料的门尼粘度有很大影响;随着氧化锌和氧化镁用量的减小,胶料的拉伸强度有所减小;随着硫黄和促进剂DM用量的减小,胶料拉伸强度呈现增大的趋势。这是由于氧化锌用量减小时,胶料没有充分硫化;氧化镁在硫化过程起到防止焦烧的作用,当氧化镁用量较小时会导致硫化胶出现焦烧现象,从而使得胶料的拉伸强度减小。硫黄用量增大能够加速硫化,从而导致胶料过硫,降低了硫化胶的拉伸强度。促进剂DM用量增大,硫化速度过快导致过硫现象,降低了硫化胶的拉伸强度。

硫化体系中的氧化镁对水分比较敏感,容易吸水。以1 000 m以下深海环境为条件,通过改变氧化镁的用量来研究其对CR2442吸水性能的影响。选择拉伸强度最高的6[#]硫化体系作为研究对象,恒定氧化锌用量为4份,硫黄用量为2份,促进剂DM用量为0.15份。氧化镁用量分别为1,2,3,4,5和6份时,胶料吸水率分别为0.22%,0.30%,0.68%,1.15%,1.86%和2.31%。由此可知,当氧化镁用量大于3份时,随着氧化镁用量的增大,胶料的吸水率明显增大,用氧化镁改善CR2442的焦烧性能时,氧化镁的用量不宜过大,而6[#]硫化体系中氧化镁用量为2份时,硫化胶的拉伸强度最大。因此氧化镁用量为2份较为适宜。

2.2 硫化时间

利用无转子硫化仪对CR2442正硫化时间进行测试,测得 t_{90} 为40~42 min,一般根据1.3 t_{90} 设定所需的硫化时间。CR2442硫化曲线一直上升,没有显著的平坦期。根据无转子硫化仪测定的1.3 t_{90} 不能准确地反映出所需的硫化时间,本次试验选择6[#]硫化体系作为研究对象,测得 t_{90} 为41 min。硫化时间分别为30,40,50,60,70和80 min时,胶料的拉伸强度分别为19.20,19.83,20.71,21.95,21.25和20.12 MPa。由此可知,硫化时间为60 min时,胶料的拉伸强度最大。这是因为硫化时间小于60 min时,由于硫化时间不足导致欠硫,硫化时间大于60 min后,由于过硫导致胶料拉伸强度逐渐减小。因此确定本试验中CR2442的最佳硫化时间为60 min。

表1 硫化体系各组分及其用量 份

组 分	硫化体系编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
氧化锌	8	5	4	4	4	4
氧化镁	4	4	4	2	2	2
硫黄	4	4	4	4	2	2
促进剂DM	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.15

注:炭黑N550和白炭黑用量分别为60和5份。

表2 硫化体系对胶料门尼粘度和拉伸强度的影响

项 目	硫化体系编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML (1+4)100 °C]	60	60	67	70	72	73
拉伸强度 ¹⁾ /MPa	20.52	20.31	20.26	14.54	21.95	22.01

注:1)硫化条件为150 °C,时间为60 min。

2.3 补强体系对胶料性能的影响

2.3.1 拉伸强度

通过改变炭黑N550和白炭黑的用量研究补强体系对CR2442胶料性能的影响。基于拉伸强度较高的6[#]硫化体系,炭黑N550或白炭黑用量对胶料拉伸强度的影响如图1所示。

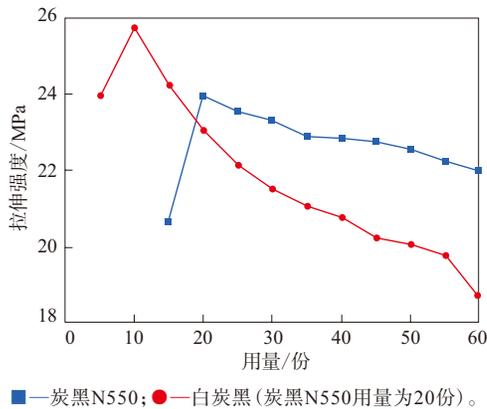


图1 炭黑N550或白炭黑用量对胶料拉伸强度的影响

由图1可知,随着炭黑N550或白炭黑用量的增大,胶料的拉伸强度先增大后减小;当炭黑N550用量为20份、白炭黑用量为10份时,补强效果最好。这是由于随着炭黑N550用量的增大,补强效果逐渐增强,但炭黑N550在胶料中的分散具有一定的阈值,当用量超过20份时,炭黑N550在胶料中的分散性逐渐变差,影响补强效果。白炭黑比炭黑N550更难在CR2442中分散,当白炭黑用量超过10份时,继续增大白炭黑用量会使其在胶料混炼过程中分散更加困难,进而降低了胶料的拉伸强度。

2.3.2 邵尔A型硬度

炭黑N550或白炭黑用量对胶料邵尔A型硬度的影响如图2所示。由图2可知,随着炭黑N550或白炭黑用量的增大,胶料的硬度明显升高,每增加1份炭黑N550或白炭黑,胶料的硬度分别增大0.5或0.4度左右。

在满足深海环境使用要求的前提下,可以通过改变炭黑N550或白炭黑的用量对胶料的硬度进

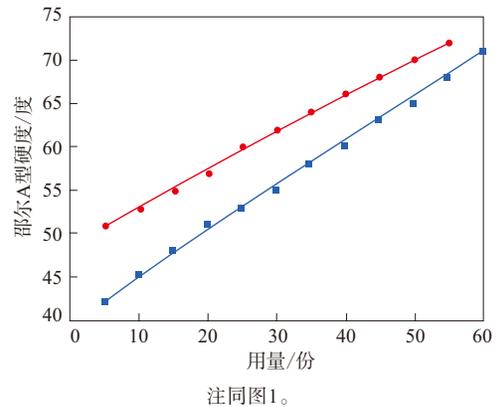


图2 炭黑N550或白炭黑用量对胶料邵尔A型硬度的影响

2.3.3 体积电阻率

炭黑N550或白炭黑用量对胶料体积电阻率的影响见表3。由表3可知,炭黑N550用量在5~20份时,随着炭黑N550用量的增大,胶料的体积电阻率略有下降,当炭黑N550用量超过25份后胶料体积电阻率大幅下降,在25~30份时下降最快。这是由于随着炭黑N550用量的增大,CR2442由非导电区逐渐向导电区过渡,炭黑N550用量为25~30份时是CR2442的导电过渡区。并用10份白炭黑后,当炭黑N550用量超过25份后胶料体积电阻率下降趋势增大。因此当白炭黑用量为10份时,炭黑N550用量应尽量小于25份。

2.3.4 吸水性能

炭黑N550用量分别为5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45和50份时,胶料吸水率分别为1.0%, 1.2%, 1.3%, 1.3%, 1.7%, 2.0%, 2.4%, 3.0%, 4.0%和7.0%,随着炭黑N550用量的增大,胶料的吸水率呈上升趋势。这是由于炭黑N550本身具有吸水性,水分主要以吸附水的形式存在于胶料内,吸水率越高则胶料的体积电阻率越小。

2.3.5 耐腐蚀性能

将CR2442胶料浸泡在海水环境中30 d后,其耐腐蚀性能测试结果见表4。由表4可知:固定白炭黑用量为10份,炭黑N550用量超过20份时,腐

表3 炭黑N550或白炭黑用量对胶料体积电阻率的影响

项 目	炭黑N550用量/份											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	
无白炭黑	1 820	1 750	1 696	1 652	1 440	125	114	106	98			
并用10份白炭黑	1 820	1 780	1 710	1 618	1 408	1 086	792	602	206	184	171	

$10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$

表4 炭黑N550用量对胶料耐腐蚀性能的影响

项 目	炭黑N550用量/份								
	5	10	15	20	25	30	35	40	45
拉伸强度下降率	26.1	21.5	19.1	10.3	29.9	32.5	39.0	42.5	43.7
邵尔A型硬度增大率	20.1	12.4	6.6	15.3	30.2	32.1	32.3	33.0	31.0
体积电阻率下降率	32.1	26.2	19.8	24.8	40.6	46.5	51.0	80.5	82.3

注:白炭黑用量为10份。

蚀后胶料的拉伸强度下降率、硬度增大率和体积电阻率下降率都急速增大。这是由于当炭黑N550用量增大时,胶料的吸水率增大,加速了胶料的老化。深海环境中CR2442的吸水性能是影响深海环境水密接插件性能的关键因素。

3 结论

(1) 硫化体系配方为氧化锌 4、氧化镁 2、硫黄 2、促进剂DM 0.15,硫化时间60 min时,CR2442胶料拉伸强度最大;氧化镁用量为2份时,胶料吸水率较小,能够满足水密接插件使用要求。

(2) 增加1份炭黑N550或白炭黑能使CR2442胶料的硬度增大0.5或0.4度左右;减小硫化体系中各组分的用量会导致胶料的门尼粘度增大。

(3) 炭黑N550用量为20份、白炭黑用量为10份时,胶料的拉伸强度、体积电阻率和耐腐蚀性能均能够满足水密接插件的使用要求。最终优化配方为:CR2442 100,炭黑N550 20,白炭黑 10,氧化锌 4,氧化镁 2,芳烃油 14,硬脂酸 0.5,防老剂RD 1,防老剂4010 2,硫黄 2,促进剂DM 0.15。

参考文献:

- [1] Choi Sung-Seen, Han Dong-Hun. Recovery Prediction of Thermally Aged Chloroprene Rubber Composite Using Deformation Test[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3560-3565.
- [2] Takenoshita Yoichiro. Update on Process in Chloroprene Rubber (CR) [J]. Journal of the Society of Rubber Industry, 2005, 78(2): 81-82.
- [3] 陶长元, 薛红涛, 刘作华, 等. 聚二乙烯基乙炔的氢氯化改性[J]. 化工进展, 2011, 30(s1): 613-614.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 许建雄. 氯丁橡胶加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 3.
- [7] 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.
- [8] 张泗文. 氯丁橡胶在向高性能发展[J]. 合成橡胶工业, 1992, 15(3): 131-134.
- [9] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U. Property Modification of Chloroprene Rubber by Addition of Ultra-fine Acrylic Rubber Powder [J]. Plastics Rubber and Composites, 2014, 43(7): 211-216.
- [10] Ahmad G R, Lina H, Mansoureh N P, et al. Investigation of Diethylthiourea and Ethyl Isothiocyanate as Potent Skin Allergens in Chloroprene Rubber [J]. Contact Dermatitis, 2015, 72(3): 139-146.

收稿日期: 2018-09-06

Study on Properties of Chloroprene Rubber for Deep Sea Watertight Connectors

LIN Guangyi¹, WANG Honghao¹, YU Kaiben², ZONG Le², LI Tianya¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. National Deep Sea Base Management Center, Qingdao 266237, China)

Abstract: The influence of curing system, curing time and reinforcement system on the properties of chloroprene rubber 2442 (CR2442) for deep sea watertight connectors were investigated. The results showed that, the tensile strength of the compound was the best as the curing time was 60 min. The hardness of CR2442 compound could increase by 0.4~0.5 degree as the addition level of carbon black N550 or silica increased by 1 phr. The optimal formulation was as follows: CR2442 100, carbon black N550 20, silica 10, ZnO 4, MgO 2, aromatic oil 14, stearic acid 0.5, antioxidant RD 1, antioxidant 4010 2, sulfur 2, and accelerator DM 0.15. The properties of the compound met the requirements of deep sea watertight connector.

Key words: CR; deep sea underwater environment; curing time; curing system; carbon black; silica