

特种防护靴用溴化丁基橡胶胶料的配方优化

罗平长¹, 马东利^{1*}, 李杰钊¹, 刘欢¹, 李世高², 刘伟²

(1. 北京华腾橡塑乳胶制品有限公司, 北京 100029; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 优化特种防护靴用溴化丁基橡胶(BIIR)胶料配方。结果表明:用BIIR/天然橡胶(NR)并用胶(并用比为80/20)作为主体材料,氧化锌和抗氧剂AFS用量均为5份,在硫化温度为143℃时,胶料的硫化特性、门尼粘度、物理性能和耐热老化性能均较好;用优化配方胶料制备的特种防护靴的耐水性能和耐酸碱性能均较好,产品合格率高,满足用户需求。

关键词: 溴化丁基橡胶;特种防护靴;氧化锌;抗氧剂;硫化温度;耐水性能;耐酸碱性能

中图分类号: TQ333.6; TQ336.7

文章编号: 2095-5448(2022)07-0332-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.07.0332



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

特种防护靴是为了满足特殊要求而研发的防护制品,除了要求防滑、耐磨、抗穿刺以外,还需具有防毒气、耐水、耐酸碱、耐老化等性能。综合考虑,主体材料选用溴化丁基橡胶(BIIR)可以满足特种防护靴的主要性能要求。

BIIR为含有活性溴的异丁烯-异戊二烯共聚物,是丁基橡胶(IIR)的改性产品,由于其主链为饱和聚异丁烯,因此保持了IIR的气密性、耐老化、耐候、耐臭氧和耐化学药品性能,且粘合性能好,与天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)的相容性也较好^[1-2]。由于具有优异的气密性和加工性能,BIIR得到快速发展,主要用于轮胎气密层^[3-5],还可以用于防护橡胶制品、医用容器密封件、药用胶塞、胶垫等,在航空航天等领域也具有较大的发展空间。但普通BIIR不能完全满足特种制品的性能要求,还需采取提高交联程度、与其他材料并用等措施,改善BIIR胶料的耐老化性能等,提高产品档次。

由于BIIR主链高度饱和,因此其硫化过程的化学反应机理比通用橡胶更复杂。丙烯基溴的存在

明显增强了反应活性^[6-7],卤化异戊二烯链节的立体化学结构及常用促进剂的碱性也十分重要^[8]。活化剂氧化锌可以使BIIR产生交联,这是BIIR多种硫化体系中具有特色的一种交联方式。

据报道^[9-10],BIIR与NR并用可以改善其加工性能和硫化特性,获得更好的物理性能和气密性。

本工作将BIIR/NR并用胶作为特种防护靴的主体材料并进行配方优化,考察用其制备的特种防护靴的防护性能,为制备安全、耐久的特种防护靴提供参考。

1 实验

1.1 原材料

BIIR,牌号Butyl 2030,溴质量分数为1.79%,德国朗盛化学公司产品;NR,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;氧化锌,牌号ZnO-97,青岛莱茵化学有限公司产品;石蜡油,宁波汉圣化工有限公司产品;抗氧剂AFS,朗盛化学(中国)有限公司产品;白炭黑、滑石粉、硫黄、促进剂TMTD,市售工业级产品。

1.2 配方

BIIR 80, NR 20, 白炭黑 20, 滑石粉 30, 硬脂酸 1, 硫黄 0.5, 促进剂TMTD 0.4,

作者简介: 罗平长(1977—),男,安徽黄山人,北京华腾橡塑乳胶制品有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品的生产研发与管理工作。

*通信联系人(87613983@qq.com)

氧化锌 变量,抗氧剂AFS 变量。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑实验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;SK-160型两辊开炼机,青岛力创橡塑机械设备有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东机械有限公司产品;GT-GS-MB型硬度计、AT-7000M型万能电子拉力机和GT-7017-E型热空气老化试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机中依次加入生胶、小料、白炭黑与滑石粉密炼,达到一定温度后排胶,再在开炼机上加入促进剂和硫黄,混炼均匀,薄通3次、打三角包6次,下片。混炼胶在室温下停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件分别为120,130,143 °C/15 MPa × ($t_{90} + 2$ min)。

1.5 性能测试

胶料的硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试;邵尔A型硬度按照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》进行测试;撕裂强度按照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 mm · min⁻¹;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》进行测试。特种防护靴的耐水性能按照HG/T 2019—2011《黑色雨靴(鞋)》进行测试;耐酸碱性能按照GB 20266—2006《耐化学品的工业用橡胶靴》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌用量和硫化温度对混炼胶性能的影响

添加不同用量氧化锌的BIIR/NR混炼胶在不同温度下的硫化特性和门尼粘度如表1所示(抗氧剂AFS用量为5份)。

从表1可以看出:随着氧化锌用量增大,混炼胶的 $F_{\max} - F_L$ 和门尼粘度提高,说明氧化锌与硬脂酸、

表1 不同用量氧化锌混炼胶在不同温度下的硫化特性和门尼粘度

项 目	氧化锌用量/份			
	3	4	5	6
t_{10}/min				
120 °C	3.25	2.98	2.93	2.27
130 °C	2.85	2.77	2.69	2.60
143 °C	2.55	2.43	2.25	2.08
t_{90}/min				
120 °C	11.33	10.75	10.58	10.25
130 °C	10.69	10.44	10.30	10.02
143 °C	9.05	9.01	8.33	8.26
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$				
120 °C	4.60	4.80	5.05	6.14
130 °C	4.89	5.01	5.64	6.25
143 °C	5.12	5.87	6.38	6.13
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]				
120 °C	58	61	69	69
130 °C	60	64	70	70
143 °C	61	65	71	72

丙烯基溴反应,硫黄与橡胶双键反应形成交联网络;随着硫化温度升高,混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 总体呈缩短趋势, $F_{\max} - F_L$ 和门尼粘度总体呈提高趋势,说明随着硫化温度升高,硫化速度加快、交联密度提高,但由于BIIR2030中的溴质量分数仅为1.79%,因此对应活性点丙烯基溴的影响有限。

2.2 氧化锌用量和硫化温度对胶料物理性能的影响

添加不同用量氧化锌的硫化胶在不同硫化温度下的物理性能如表2所示(抗氧剂AFS用量为5份)。

从表2可以看出:随着氧化锌用量增大,硫化胶的硬度增大,300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率先提高后降低,拉伸永久变形变化不大;随着硫化温度升高,硫化胶的硬度、300%定伸应力和拉伸强度总体提高,拉断伸长率总体呈降低趋势,硫化温度为143 °C时,添加6份氧化锌的胶料物理性能有所下降,这是由于交联程度过大所致。

总体来看,当氧化锌用量为5份、硫化温度为143 °C时,胶料的硫化特性、门尼粘度和物理性能可以较好地满足特种防护靴的性能与工艺要求。

2.3 抗氧剂用量对胶料耐热老化性能的影响

橡胶制品的使用寿命很大程度上取决于其耐热氧化性能^[11]。添加不同用量抗氧剂AFS的硫化胶在热空气老化前后的物理性能如表3所示(氧化锌用量为5份,硫化时间为 $t_{90} + 2$ min)。

表2 不同用量氧化锌硫化胶在不同硫化温度下的物理性能

项 目	氧化锌用量/份			
	3	4	5	6
邵尔A型硬度/度				
120 ℃	45	48	52	53
130 ℃	48	52	57	58
143 ℃	52	56	62	63
300%定伸应力/MPa				
120 ℃	1.32	1.42	1.74	1.65
130 ℃	1.56	1.82	1.92	1.84
143 ℃	1.95	2.16	2.62	2.23
拉伸强度/MPa				
120 ℃	8.56	9.44	10.56	10.25
130 ℃	11.24	11.38	12.45	12.52
143 ℃	11.96	12.13	12.82	12.35
拉断伸长率/%				
120 ℃	810	880	798	802
130 ℃	800	810	824	780
143 ℃	710	725	761	732
拉断永久变形/%				
120 ℃	15	15	15	15
130 ℃	15	16	16	15
143 ℃	15	16	16	14

由表3可知:随着抗氧剂AFS用量增大,硫化胶的硬度和拉断永久变形变化不大,300%定伸应力和拉伸强度先小幅提高再降低;热空气老化后硫化胶的物理性能总体明显提高。分析认为,抗氧剂AFS具有较好的位阻效应,在高温时有效阻止了溴化氢小分子的脱除以及结构性转变,保证了大分子上丙烯基溴的稳定性。总体来看,抗氧剂AFS用量为5份的硫化胶物理性能和耐热老化性能较好。

2.4 特种防护靴的耐水与耐酸碱性能

采用优化配方(BIIR 80,NR 20,白炭黑 20,滑石粉 30,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 0.5,促进剂TMTD 0.4,抗氧剂AFS 5)胶料,硫化温度为143 ℃,制备特种防护靴。

按照HG/T 2019—2011《黑色雨靴(鞋)》检测特种防护靴的耐水性能。储气罐压力为0.2 MPa,将特种防护靴置入试水设备中开始充气,在0.10~0.15 MPa压力下保持5 s,观察水槽中是否

表3 不同用量抗氧剂AFS硫化胶热空气老化前后的物理性能

项 目	抗氧剂AFS用量/份							
	0	1	2	3	4	5	6	7
硫化胶性能(143 ℃×10.3 min)								
邵尔A型硬度/度	62	61	62	62	63	61	62	62
300%定伸应力/MPa	2.58	2.55	2.60	2.45	2.49	2.44	2.38	2.40
拉伸强度/MPa	12.78	12.66	12.70	12.55	12.64	12.31	12.22	12.16
拉断伸长率/%	753	765	743	741	768	752	764	771
拉断永久变形/%	16	16	16	16	16	16	16	16
70 ℃×168 h热空气老化后								
邵尔A型硬度变化/度	+6	+5	+5	+4	+4	+2	+2	+1
300%定伸应力变化率/%	+10.9	+11.8	+7.3	+10.2	+4.8	+3.3	+4.6	+4.2
拉伸强度变化率/%	-14.2	-14.1	-12.4	-7.6	-6.2	-0.7	+0.2	+0.6
拉断伸长率变化率/%	-7.0	-9.0	-4.3	-1.2	-2.2	+1.6	-0.8	-0.3
拉断永久变形变化率/%	+25.0	+18.8	+12.5	+12.5	+12.5	+6.3	0	0

有气泡。如无气泡,表示特种防护靴耐水性能良好,为合格品;如有气泡,则表示特种防护靴有瑕疵,为不合格品。按此标准,本工作分10批检测3 000双特种防护靴的耐水性能,合格率为99.60%(见表4),达到优级标准。

按照GB 20266—2006检测特种防护靴的耐酸碱性能,如浸泡后外观无变化且拉伸强度变化率≤15.0%,即为合格品。按此标准,本工作分别用质量分数为30%的氢氧化钠溶液和质量分数为80%的硫酸溶液浸泡120 min,分10批检测30双特

表4 特种防护靴的耐水性能检测结果

批 次	样品数量/双	合格品/双	合格率/%
1	300	298	99.33
2	300	299	99.67
3	300	300	100
4	300	298	99.33
5	300	299	99.67
6	300	300	100
7	300	299	99.67
8	300	298	99.33
9	300	299	99.67
10	300	299	99.67

种防护靴的耐酸碱性能(见表5),均合格。

表5 特种防护靴的耐酸碱性能检测结果

批次	数量/双	外观检验	拉伸强度变化率/%	检验结果
耐酸性能				
1	3	无变化	14.30	合格
2	3	无变化	13.76	合格
3	3	无变化	12.68	合格
4	3	无变化	13.86	合格
5	3	无变化	14.00	合格
耐碱性能				
6	3	无变化	13.58	合格
7	3	无变化	12.76	合格
8	3	无变化	13.08	合格
9	3	无变化	13.86	合格
10	3	无变化	14.10	合格

此外,本工作制备的特种防护靴在140℃×8h热空气老化后,不粘不脆且保持良好性能。

3 结论

用BIIR/NR并用胶作为特种防护靴的主体材料,氧化锌和抗氧化剂AFS用量均为5份,在硫化温度为143℃时,胶料的硫化特性、门尼粘度、物理性能和耐老化性能均较好;用优化配方胶料制备的特种防护靴的耐水性能和耐酸碱性能均较好,产品

合格率高,满足用户需求。

参考文献:

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(6): 30-38.
- [2] 王丽娟. 国产溴化丁基橡胶的结构与基本性能及应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [3] 苟登峰, 马玉宏. IIR再生胶在轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(8): 491-493.
- [4] 王海涛, 丁乃秀, 高立君. 国产溴化丁基橡胶2032微观结构及性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 35-38.
- [5] 钟林. 溴化丁基橡胶热老化研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
- [6] 陈璇, 王冉, 王时正, 等. 溴化丁基橡胶胶料硫化特性稳定性的研究[J]. 橡胶科技, 2018, 16(5): 43-46.
- [7] 周军伟. 溴化丁基橡胶微观结构构效关系及调控机制的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.
- [8] 李新, 李培军, 张萍. 氧化锌硫化溴化丁基橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(5): 288-291.
- [9] 郑方远, 王雷雷, 解希铭. 溴化丁基橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1016-1020.
- [10] 李昭, 刘磊, 杨艳平, 等. 预改性片层粘土在溴化丁基橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(3): 187-191.
- [11] PARENT J S, THOM D J, WHITE G, et al. Thermal stability of brominated poly (isobutylene-coisoprene) [J]. Journal of Polymer Science (Part A): Polymer Chemistry, 2001, 39(12): 2019-2026.

收稿日期: 2022-03-12

Formulation Optimization of BIIR Compound for Special Protective Boots

LUO Pingchang¹, MA Dongli¹, LI Jiezhao¹, LIU Huan¹, LI Shigao², LIU Wei²

(1. Beijing Huateng Rubber Plastic & Latex Products Co., Ltd, Beijing 100029, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The formula of brominated butyl rubber (BIIR) compound for special protective boots was optimized. The results showed that, when BIIR/natural rubber (NR) with a blending ratio of 80/20 was used as the main material, the dosages of zinc oxide and antioxidant AFS were both 5 phr and the vulcanization temperature was 143℃, the vulcanization characteristics, Mooney viscosity, physical properties and aging resistance of the compound were good. The special protective boots prepared with the optimized formula compound had good water resistance, acid and alkali resistance, and the qualified rate of the products was high, which could met the needs of users.

Key words: BIIR; special protective boot; zinc oxide; antioxidant; vulcanization temperature; water resistance; acid and alkali resistance

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告