

# 橡胶配合加工技术讲座

## 第 7 讲 氯 橡 胶(CR)(续完)

周 琼

(青岛化工学院 266042)

(接上期)

### 5.2 CR 不同品种之间的并用

CR 因相对分子质量和分子规整性差别,有很多品种。根据相对分子质量及相对分子质量分布不同,CR 可分为高粘度(相对分子质量大)、一般粘度和低粘度胶等品种。

根据结晶程度不同,CR 还分为 AC 和 AD 型,可以根据需要互相恰当配合,如为提高流动性,减少粘辊,可并用低粘度胶;为提高胶料的强度和挺性,可加入高粘度胶。

### 5.3 CR/NBR 并用体系

为提高 CR 的耐油性,改善其加工性能,可并用部分 NBR。CR 用量高于 80 份时,可用纯 CR 的配方,CR 用量在 50~80 份时,硫化体系中要加入促进剂 DM 和 M;当 CR 用量小于 20 份时,则可用纯 NBR 的配方。

### 5.4 CR/BR 并用体系

为改善 CR 的加工性,提高制品的耐寒性、弹性、耐磨性和动态力学性能,可并用 BR。并用后耐油、耐臭氧及强度有所下降,加工安全性也下降,故应控制 BR 的用量不能过大( $< 20$  份),否则硫化体系中应增大氧化镁用量,减小氧化锌用量。

### 5.5 CR/EPDM 并用体系

为进一步提高 CR 的耐臭氧性,可与 EPDM 并用,并用后还可改善加工性能和耐热性,但耐油性和强伸性能下降。

### 5.6 CR/PVC 并用体系

PVC 具有价格低廉、阻燃性好、耐化学药品性好等一系列优点。国内外学者对 PVC/CR 共混体系进行了大量的研究,如在

其硫化体系方面,认为共混体系的关键在于选择适当的硫化体系。CR/PVC 的硫化,一般沿用 CR 的硫化体系,如氧化锌和氧化镁并用。氧化锌是硫化剂,氧化镁在加工温度下起稳定剂作用,在硫化温度下又发挥硫化剂作用。CR 和 PVC 可在适当的条件下产生共硫化,使二者形成很好的界面层,制备性能良好的热塑性弹性体。

## 6 应用

CR 可成功地代替 NR 制造要求高弹性、高耐油、高耐候性的制品,且耐溶剂、耐燃性更好。它特别成功地用于制造垫片、泵用隔膜、输油胶管、难燃胶带和各种胶粘剂,在电缆工业中 CR 广泛用作柔性电缆的外层。CR 的应用配方举例见表 6。

## 7 胶粘剂

CR 胶粘剂占 SR 类胶粘剂的 80% 左右,占整个粘合剂总量的 4%~5%,它具有如下特点:

- (1) 具有橡胶的弹性和柔软性;
- (2) 具有优异的耐油、耐候、耐臭氧和耐老化性能;
- (3) 粘合强度高,应用简便,一般无需硫化。

胶粘剂的配合类似于纯胶,混炼后溶解于适当的溶剂中即可。

### 7.1 生胶

粘接型 CR 的特点是分子链规整性好,反式结构含量高,容易结晶,因而粘合强度

表 6 CR 的应用配方举例 份

| 胶料类型         | 配方  | 胶料类型      | 配方  |
|--------------|-----|-----------|-----|
| 耐候性胶料        |     | 高苯乙烯树脂    | 15  |
| CR(G)        | 33  | 硬质陶土      | 110 |
| CR(W)        | 67  | 快压出炉黑     | 20  |
| 氧化镁          | 4   | 微晶蜡       | 4   |
| 氧化锌          | 5   | 铜抑制剂 50   | 1   |
| 促进剂 NA-22    | 0.5 | 轻质操作油     | 15  |
| 防老剂 D        | 2   | 耐撕裂胶料     |     |
| 高苯乙烯树脂       | 15  | CR(G)     | 90  |
| 硬质陶土         | 110 | NR        | 10  |
| 快压出炉黑        | 20  | 氧化镁       | 4   |
| 微晶蜡          | 4   | 氧化锌       | 5   |
| 铜抑制剂 50      | 1   | 防老剂 D     | 2   |
| 轻质操作油        | 15  | 沉淀法白炭黑    | 35  |
| 耐热性胶料        |     | 操作油       | 10  |
| CR(W)        | 100 | 促进剂 NA-22 | 0.5 |
| 氧化镁          | 4   | 耐寒性胶料     |     |
| 氧化锌          | 5   | CR(W)     | 100 |
| 促进剂 NA-22    | 0.5 | 氧化镁       | 4   |
| 硬脂酸          | 0.5 | 氧化锌       | 5   |
| 快压出炉黑        | 20  | 促进剂 NA-22 | 0.5 |
| 磷酸钙(细)       | 90  | 硬脂酸       | 0.5 |
| 菜籽油          | 15  | 耐燃性胶料     |     |
| 十二烷基硫酸       | 1.5 | CR(W)     | 75  |
| 辛基化二苯胺       | 4   | CR(FB)    | 25  |
| N-苯基-N'-对甲苯基 |     | 氧化镁       | 4   |
| 磺酰基对苯二胺      | 4   | 氧化锌       | 5   |
| 耐压缩变形胶料      |     | 促进剂 NA-22 | 0.5 |
| CR(G)        | 33  | 防老剂 D     | 2   |
| CR(W)        | 67  | 水合四氧化三铅   | 30  |
| 氧化镁          | 4   | 硬质陶土      | 20  |
| 氧化锌          | 5   | 炭黑        | 5   |
| 促进剂 NA-22    | 0.5 | 三氧化二锑     | 15  |
| 防老剂 D        | 2   | 硼酸锌       | 50  |

高,胶膜硬度高。为了提高粘合效果还可并用一些特殊性能的品种,如高粘合强度的品种 AF、触变性品种 AG 等。

7.2 配合

7.2.1 硫化体系

CR 的粘合是利用其常温下结晶性好和强力高的特点,硫化体系除了一般的氧化镁和氧化锌外,为提高常温下的硫化速度,还要加入更为有效的促进剂 C,但促进剂 C 加入后粘合剂的贮存稳定性下降,因此可用双组分法,即先将促进剂 C 溶解在溶剂中,使用时再加。

7.2.2 填充体系

为提高粘合剂的粘合强度,一般在其中加 10 份左右的白炭黑,还可提高胶浆的粘度、强度和稳定性。其它如陶土、碳酸盐等可少量加入作为增容剂。

7.2.3 树脂

为提高耐热性和粘合性,在胶料中加入一定量的树脂,如热塑性树脂萘烯酚醛或热反应性树脂叔丁基酚醛等,可消除其它配合剂导致的触变性,提高粘合力,并可使耐热性提高,软化点上升,弹性下降。

7.3 溶剂

CR 粘合剂所用溶剂有甲苯、氯代烃、丁酮及一些混合溶剂,如脂肪烃和醋酸乙烯酯的混合液、丙酮与己烷的混合液。不溶于脂肪烃、乙醇和丙酮中。

7.4 制法

7.4.1 开炼法

制母胶同 4.2.1 节,再加入适量溶剂搅拌成溶液,根据需要搅拌机可加热或冷却。

7.4.2 浆液法

先将配合剂加入溶剂中制成溶液,将该溶液和聚合物加入搅拌机,再加溶剂搅拌。

以上两法制得的粘合剂分装、密封后贮存、运输和使用。包装容器以铅和锡制品为好,一般采用环氧树脂或酚醛树脂作内衬的铁制容器也可以。

7.5 改性

(1)改进加工性和粘度稳定性。优化聚合工艺,选用适当的引发体系、调节体系和乳化体系可得到粘度高、分子线形程度高的 CR 粘合剂。

(2)羧基化 CR。在聚合前、聚合过程中单独加入或聚合结束时同终止剂一起加入一种含环氧基团的化合物,可提高 CR 溶液粘度稳定性,得到快结晶型羧基化 CR 粘合剂。

(3)甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝 CR 干胶。用四氯化碳为溶剂的 MMA-CR 接枝聚合工艺生产的 MMA 接枝 CR 干胶对 PVC

有较高的粘合强度, 该胶的微观结构类似热塑性弹性体, PMMA 为分散相, CR 则为连续相。由于 PMMA 有较高的熔点, 因此, 该胶有较好的高温粘合性。

8 新品种

为适应市场的需求, 国外通过改进聚合

工艺, 开发出在耐热性、耐寒性及抗疲劳性方面突出的新品种、新牌号; 出现了 CR 同特种橡胶结合的新动向; 粘接型 CR 的性能更加完善, 羧基化 CR 的缺点得到克服, 便于使用的粘接型 CR 开始使用。国内应注意开发线形程度高的新品种。

新品种的结构和性能见表 7。

表 7 新型 CR 的结构性能及用途一览表

| CR 新品种  | 结 构                                                       | 性 能                    | 用 途              |
|---------|-----------------------------------------------------------|------------------------|------------------|
| 耐热 CR   | 反式-1,4 质量分数高, 聚合中引入第二单体 MMA 或引进 2,3-DCB(2,3-二氯-1,3-丁二烯)更好 | 耐热、阻燃                  | 汽车安全气囊           |
| 耐寒 CR   | 2,3-DCB 和 CP(2-氯-1,3-丁二烯)的共聚物, 分子链的规整性降低                  | 抗结晶性、耐寒性好              | 汽车密封件及其它耐寒橡胶制品   |
| 耐油 CR   | 丙烯腈质量分数为 0.10~0.20 的共聚型 CR                                | 耐油性好                   | 耐油的电缆、胶带等        |
| 凝胶型 CR  | 相对分子质量大, 支链多, 不结晶                                         | 弹性、耐磨性、硬度高, 收缩小, 但加工困难 | 透明鞋底及加工助剂        |
| AG 型 CR | 超高相对分子质量, 存在凝胶, 塑炼也不起变化                                   | 高强度搅拌, 低压喷涂, 不挂丝       | 增大喷涂粘合力          |
| 软型 CR   | 硫调节型, 相对分子质量小                                             | 柔软, 溶解度高               | 高含胶率低粘溶剂型粘合剂     |
| 古塔波型 CR | 相对分子质量小, 高反式结构, 结晶快, 结晶度高, 粘度低                            | 常温下硬度高, 加工方便           | 代替古塔波胶作粘合剂       |
| 膏状 CR   | 非硫调节型, 相对分子质量很小                                           | 常温下固体, 50℃以上流体         | 无溶剂嵌缝剂, 软化剂      |
| 液体 CR   | 端基有活性, 相对分子质量很小                                           | 阻燃性液体, 良好的耐腐蚀性         | 修补材料、反应性增塑剂、耐燃涂料 |