

氯化顺丁橡胶基本性能的研究

邓 涛,张 萍,赵树高

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:试验考察新型改性橡胶氯化顺丁橡胶(CBR)的基本性能。CBR 的门尼粘度和玻璃化温度随氯含量的增大而升高;CBR 的混炼性能优于 BR 和 CR,硫化速度低于 BR 但高于 CR,焦烧时间长于 BR 和 CR,且随氯含量的增大而延长;CBR 硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能均明显优于 BR,且氯含量越大,改善越明显;CBR 的耐油性不如 CR 和 NBR,但比 BR 明显提高,可以在耐油要求不太苛刻的制品中使用;CBR 的阻燃性能虽不如 CR,但氯质量分数为 0.35 的 CBR 已属于难燃聚合物,可用于阻燃制品。

关键词:氯化顺丁橡胶;BR;CR;阻燃性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)07-0403-04

氯化顺丁橡胶(CBR)是一种新型的改性橡胶。俄罗斯和日本等国已开发了 CBR 技术并已投入实际应用^[1]。目前,除专利外,对 CBR 开发和应用研究的文献报道很少,国内更未见公开报道。尽快开发 CBR 技术,并通过系统的加工与应用研究将这种材料投入实际应用,对于调整产品结构、开拓市场和促进我国合成橡胶工业健康发展都具有积极的现实意义。

本工作对 CBR 的基本性能进行了研究,并就相关性能与 CR、BR 和 NBR 进行了比较。

1 实验

1.1 主要原材料

BR,牌号 9000,顺式 1,4-结构质量分数为 0.96,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 45,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司产品;CR,牌号 320,非硫黄调节型,青岛化工厂产品;NBR,牌号 26,丙烯腈质量分数为 0.196,中国石化兰州石化分公司产品;CBR,3 种,氯的质量分数分别为 0.22(CBR1),0.28(CBR2)和 0.35(CBR3),中国石化齐鲁石油化工股份有限公司产品。

1.2 主要仪器与设备

DSC821° 型差示扫描量热仪,瑞典 Mettler-

Toledo 仪器公司产品;TGA/SDTA851° 型热重分析仪,瑞典 Mettler-Toledo 仪器公司产品;DMA2890 型动态力学分析仪,德国 NETZSCH 仪器公司产品;T-2000 型电子拉力试验机,美国孟山都公司产品;EK-2000 型无转子硫化仪,台湾优肯工业股份有限公司产品;EK-2000M 型门尼粘度仪,台湾优肯工业股份有限公司产品;实验室用 Φ142 mm 开炼机,青岛科技大学机械厂产品;X1B 型 16 MPa 电热平板硫化机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;HC-2 氧指数测定仪,江宁县分析仪器厂产品。

1.3 配方和试样制备

CBR 胶料试验配方为:CBR 100,炭黑 N330 30,硬脂酸 2,氧化镁 4,促进剂 CZ 2,硫黄 0.8。

CR 胶料试验配方为:CR 100,硬脂酸 0.5,炭黑 N330 30,硫黄 0.8,促进剂 NA-22 0.5,氧化锌 5,氧化镁 4。

NBR 胶料试验配方为:NBR 100,硬脂酸 1.5,炭黑 N330 30,氧化锌 5,硫黄 1.5,促进剂 M 0.8。

BR 胶料试验配方为:BR 100,硬脂酸 2,炭黑 N330 30,氧化锌 3,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9。

各种试验胶料均在开炼机上混炼,胶料实际用量为配方用量的 3 倍,混炼温度控制在(50±5)

作者简介:邓涛(1967-),男,山东青岛人,青岛科技大学讲师,在读硕士研究生,主要从事高分子材料及其加工的教学与科研工作。

℃,按常规混炼程序混炼。混炼胶用平板硫化机硫化,硫化条件为 145 ℃/10 MPa $\times t_{90}$ (用硫化仪测定)。

1.4 性能测试

门尼粘度按 GB/T 1232—1992 测定;焦烧特性按 GB/T 16584—1996 测定;拉伸性能按 GB/T 528—1992 测定;撕裂性能按 GB/T 529—1991 测定,采用直角型试样;耐溶剂性能按 GB/T 1690—1992 测定,溶剂为甲苯/辛烷混合物(体积比为 7 : 3);阻燃性能采用氧指数法,按 GB 10707—1989 测试;耐热老化性能按 GB/T 3512—2001 测试。

2 结果与讨论

2.1 纯胶的基本性能

(1) 热稳定性

采用热重分析法(TGA)对各种生胶的热稳定性进行了分析,结果如图 1 所示。由图 1 可见,BR 约从 282 ℃才开始质量减小,而 CBR 的质量减小温度大大降低,表明 BR 氯化后的热稳定性有所下降。值得注意的是,与 BR 不同,CBR 的质量减小过程分为两个阶段,在差示热重分析(DTG)曲线上可以很清楚地看出,CBR 的 DTG 曲线上有两个峰。第一个峰出现在 250~270 ℃,这是 CBR 受热脱出氯化氢造成的,第二个峰出现在约 450 ℃,这是碳链骨架裂解所造成的。很明显,这两个质量减小过程互不干扰。CBR 的第二个质量减小过程与 BR 的质量减小过程十分相似。由于在热降解过程中采用了氮气保护,因而试验过程中不会发生氧化反应而改变聚合物的分子结构,这表明 CBR 脱掉氯化氢以后的分子结构和 BR 很相似。

(2) 门尼粘度

几种生胶的门尼粘度如图 2 所示。由图 2 可见,CBR 的门尼粘度随氯含量的增大而增大。CBR1 的门尼粘度与 BR 相近,而 CBR2 和 CBR3 的门尼粘度均高于 BR 和 CR。门尼粘度表征了物料的加工流动性能,因此可以说,BR 氯化以后加工流动性有所下降,而且随着氯含量的增大,下降程度也增大。

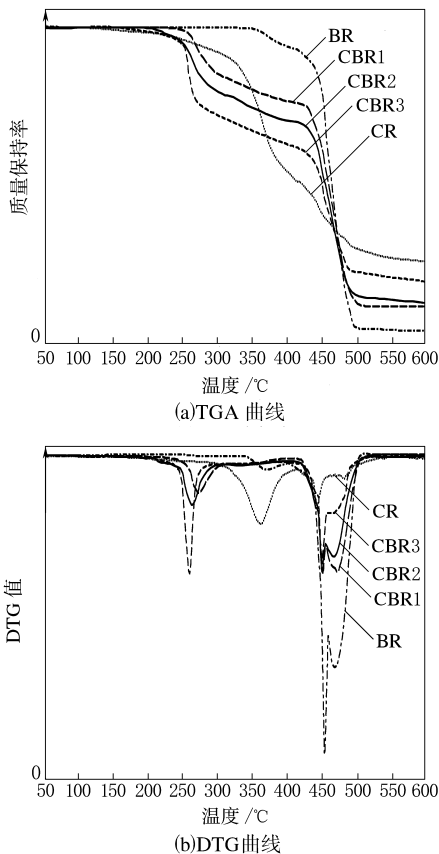


图 1 各种生胶的 TGA 和 DTG 曲线(氮气气氛)

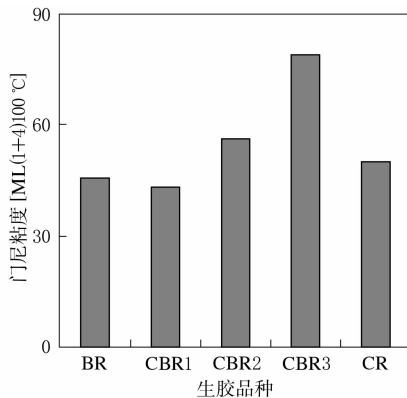


图 2 各种生胶的门尼粘度

(3) 玻璃化温度 T_g

用差示扫描量热法(DSC)测量了不同试验胶的 T_g ,结果见图 3。由图 3 可见,BR 的 T_g 最低,为 -106.5 ℃,CBR 的 T_g 高于 BR,而且随着氯含量的增大,由 CBR1 的 -71.3 ℃升高到 CBR3 的 -25.2 ℃。可以想像,BR 氯化后,引入的氯原子使聚合物分子的极性和分子链的刚性增强,分子间的位阻也相应增大,从而降低了分子链的运动能力,导致 T_g 升高。

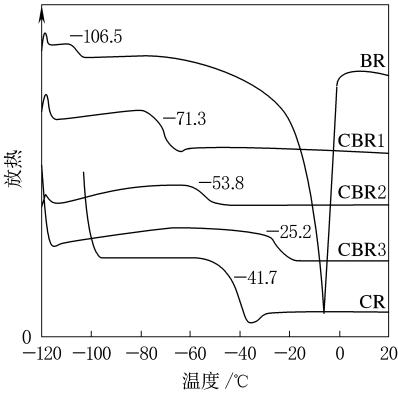


图 3 各种生胶的 DSC 曲线

2.2 混炼胶的基本性能

(1)开炼机混炼性能

BR 氯化以后,分子极性增强,分子间作用力增大,生胶强度也相应提高,这有利于提高胶料的混炼性能。在试验中发现,CBR 无论在吃粉速度还是胶片表面的光滑程度上都优于 BR 和 CR,脱辊不明显。与 CR 不同,CBR 基本上没有粘辊的倾向。

(2)硫化特性

通过硫化仪测定的硫化曲线可以全面了解胶料的硫化过程。试验测定了 3 种 CBR 和 3 种对比胶料的硫化曲线,得出各胶料的硫化特性参数如表 1 所示。

表 1 不同混炼胶的焦烧硫化特性

项 目	BR	CBR1	CBR2	CBR3	CR	NBR
t_{s2}/min	6.42	6.40	6.50	7.17	4.83	7.50
t_{10}/min	6.07	6.22	6.50	7.17	5.00	7.00
t_{90}/min	14.17	14.15	17.67	22.83	39.33	44.83
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	8.05	7.93	11.17	15.67	34.33	37.83

由于 BR 的氯化是发生在碳碳双键上的加成反应,因此氯含量越大,CBR 中的双键越少。同时,氯的诱导效应使得与它相邻的双键电子云密度减小,活性降低,因此硫化速度下降。在 CR 中,氯原子与碳碳双键直接相连形成 $p-\pi$ 共轭,导致碳碳双键的活性明显下降,实际上,CR 的硫化并非发生在 1,4-结构上,而是发生在 1,2-结构上,由于 CR 中的 1,2-结构质量分数仅约 0.015,因此 CR 的硫化速度非常慢。

2.3 硫化胶性能

(1)物理性能

各种试验胶的硫化胶物理性能如表 2 所示。

表 2 硫化胶的物理性能

项 目	BR	CBR1	CBR2	CBR3	CR	NBR
邵尔 A 型硬度/度	44	55	59	70	74	63
300%定伸应力/MPa	2.6	3.7	6.6	11.2	14.6	5.9
拉伸强度/MPa	6.0	11.1	19.3	26.3	20.5	19.6
拉断伸长率/%	532	612	624	608	423	695
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40.9	41.9	53.2	49.1	47.1	47.1

由表 2 可见,CBR 硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率与 BR 相比都大幅度提高。氯化程度最低的 CBR1 的拉伸强度也达到 11.1 MPa,几乎是 BR 的两倍,氯化程度更高的 CBR2 和 CBR3 提高得更加明显,CBR2 的拉伸强度与 CR 的已经很接近。由此可以推断,3 种 CBR 试样在拉伸过程中发生了结晶。

(2)阻燃性能(氧指数法)

氧指数越高,表示聚合物越难燃烧,氧指数大于 27%的聚合物在空气中具有自熄性,被称为难燃聚合物。各种橡胶的氧指数测定结果如图 4 所示,试验的各胶料都没加任何阻燃剂。由图 4 可见,CBR 的氧指数比 BR 高,而且氯含量越大,CBR 的氧指数越大,CBR3 的氧指数已达到 28.5%,虽然仍比 CR 小许多,但已属于难燃聚合物。值得注意的是,CBR 在燃烧过程中,与 CR 和 BR 不同,具有明显的爆裂现象,即不断有燃烧剩余物从燃烧部分迸发出来,这就影响到 CBR 燃烧所产生的氯化氢对周围氧气的隔绝作用,否则它的氧指数可能会更高些。

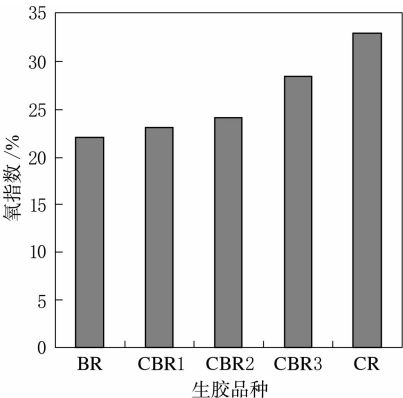


图 4 不同硫化胶的氧指数

(3)耐溶剂性能

许多橡胶制品在使用过程中长期接触各种油,因此硫化胶的耐油性也是一个很重要的指标。

图5所示为各种橡胶在甲苯/辛烷混合溶液

中的浸泡试验结果。质量变化率越小,表明耐油性越好。由图5可见,被测试样中,BR的耐油性最差,其质量变化率高达250%;CBR的耐油性随着其氯含量的增大而提高,其中CBR3的耐油性已接近CR的水平。

尽管CBR的耐油性不如CR和NBR,但比BR还是有了很大的提高,可适用于对耐油性要求不是非常苛刻的制品。

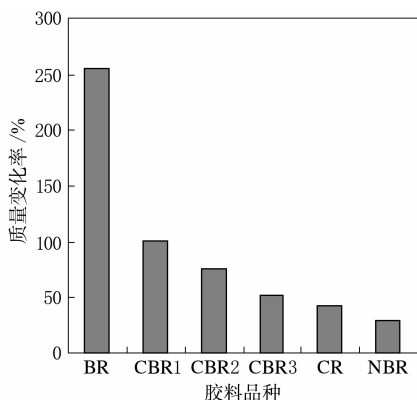


图5 不同硫化胶在甲苯/辛烷混合液中的浸泡试验结果

(4)耐热空气老化性能

表3所示为各种硫化胶试样的热空气老化试验结果。

由表3可见,BR的耐热空气老化性能最差,老化后拉伸强度大幅度下降,变化率高达-49%;CR的热空气老化性能最好,其拉伸强度几乎未受影响;CBR的热空气老化性能介于BR和CR之间,其拉伸强度下降约10%。值得注意的是,CBR的热空气老化性能随氯含量的增大而降低。虽然各种橡胶受热空气老化的影响不同,但它们的300%定伸应力和硬度老化后都变大,这表明,

表3 硫化胶的耐热老化性能

项 目	BR	CBR1	CBR2	CBR3	CR
邵尔 A 型硬度					
变化率	+2.27	+9.09	+18.64	+14.29	+8.11
300%定伸应力					
变化率	—	+55.17	+78.00	+62.92	—
拉伸强度变					
化率	-49.18	-9.15	-9.78	-14.40	-1.35
拉断伸长率					
变化率	-47.10	-24.48	-34.88	-39.35	-32.98

注:老化条件为100℃×72h。

与BR一样,CBR的老化是以交联为主。

3 结论

(1)CBR生胶的门尼粘度和 T_g 随氯含量的增大而增大。

(2)CBR的混炼性能优于BR和CR;CBR的硫化速度低于BR,但高于CR,且随氯含量的增大而减慢;CBR的焦烧时间长于BR和CR,且随氯含量的增大而延长。

(3)CBR硫化胶的拉伸性能、撕裂强度、硬度、阻燃性和耐油性以及耐热空气老化性能均明显优于BR,且氯含量越大,这些性能越好。

(4)CBR的耐油性性能不如CR和NBR,但比BR有明显的提高,可以在耐油性要求不太苛刻的制品中使用;CBR的阻燃性能虽不如CR,但CBR3已属难燃聚合物,可以用在阻燃制品中。

参考文献:

- [1] 解洪梅,张立志,袁辉志.橡胶氯化工艺发展概况[J].合成橡胶工业,1997,20(2):125.

收稿日期:2004-01-01

高稳定性羧基丁苯胶乳项目启动

中图分类号:TQ331.4+5 文献标识码:D

中原油气高新股份有限公司天然气处理厂年产1万t高稳定性羧基丁苯胶乳项目一期工程正式启动。

丁苯胶乳是合成胶乳中用量最大的品种。由于国内丁苯胶乳生产起步较晚,大部分企业生产的产品为低档产品,高档产品大部分需要进口。随着国内相关产业的发展,近几年,高档丁苯胶乳

产品的需求量激增,预计2005年需求量将扩大到21.5万t。

为拓宽企业发展空间,增加油田化工产品类别,中原油气高新股份有限公司天然气处理厂针对当前国内丁苯胶乳市场的发展潜力,经调查论证后,引进专用丁苯胶乳的生产先进工艺和技术进行生产线设计,一期工程预计今年10月份投产。

(摘自《中国化工报》,2004-04-23)