

预交联型氯丁橡胶的开发与性能

张泗文

(青岛化工厂 266042)

摘要 预交联型氯丁橡胶自1958年首次由杜邦公司推出至今已形成系列产品,主要有杜邦公司的 Neoprene TW,拜耳公司的 Baypren ES,电气化学工业株式会社的 Denka Chloroprene MT 等。青岛化工厂于1993年开发出预交联型氯丁橡胶 LDJ 234 和 235 两个品种。该种橡胶的显著特点是其凝胶成分对挤出性能作出的贡献,表现在挤出速度快、口型膨胀小、挺性好、表面光滑等,适于制造彩色电缆护套等。

关键词 氯丁橡胶,预交联氯丁橡胶,凝胶挤出性能,预交联结构

自1958年预交联型氯丁橡胶(Neoprene WB,以下简称预交联CR)由杜邦公司推出以来,现已形成了系列品种,但我国一直未开发这种橡胶。最近,青岛化工厂推出了两种属于该系列的预交联CR,使我国橡胶工业又有了一个可供选择的新胶种。为了有助于此类橡胶的应用,本文介绍它的发展概况和其结构与性能的关系。

1 国外预交联CR的发展概况^[1]

1.1 发展的初期阶段

杜邦公司于1958年首先推出含凝胶的预交联CR——Neoprene WB,其门尼粘度为45~55,常温结晶时间不少于2星期。它的加工性能特别好,生胶强度高、挺性好,且压延温度低、表面光滑、挤出速度快。它的硫化胶耐热性、耐油性、耐臭氧性和压缩永久变形与W型氯丁橡胶相同,但拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度、屈挠龟裂和耐磨性均较差。因此,它通常与其它氯丁橡胶并用(用量20%~40%),用以改善并用胶的加工性能,并弥补其自身的不足之处。由于其尺寸稳定性好,因而最适合于生产挤出制品或压延制品。

有鉴于此,其他氯丁橡胶制造厂商也先

后推出了相应的预交联CR品种,诸如 Baypren 214 (Bayer); Denka Chloroprene EM-40 (电气化学工业株式会社); Butaclor ME-20 (Distugil S. A.) 和 Skyprene Y20B (Tosoh Co.) 等。在上述预交联CR的基础上演变出以下两个品种:①含预交联成分的抗结晶 Neoprene WB/WRT (门尼粘度40~50) 和 Denka Chloroprene EX-40; ②含预交联成分的低门尼值 Neoprene WM₁/WB (门尼粘度35~40) 和 Denka Chloroprene EM-30。

1967年,杜邦公司推出低温性能好的 Neoprene WK,为氯丁二烯-2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物(密度为 $1.25\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,门尼粘度为75~85,常温结晶时间超过2星期),特别适用于制造耐低温和尺寸稳定的高硬度挤出及压延制品,加工时可大量使用软化剂和填料。其他制造厂商也推出与此相应的品种,计有: Baypren 124 (门尼粘度65~75,密度 $1.23\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$), Denka Chloroprene ES-70 (门尼粘度 75 ± 5) 和 ES-40 (门尼粘度 43 ± 4)。Наирит ПС, ВС, КРПС, КРВС 和 ПНКПС 等也属于这一阶段的品种。

1.2 开发技术突破阶段

70年代,杜邦公司在改进预交联CR硫

化胶物理机械性能方面取得了突破性进展,推出一系列可单独使用的预交联CR,称为T型氯丁橡胶,其中含有高度交联的凝胶型聚氯丁二烯(在甲苯中不溶解、只溶胀,形成凝胶块,以极细的颗粒状分散在CR中)成分起着加工助剂的作用。T型氯丁橡胶的特点是:①生胶贮存稳定性、塑解特性、焦烧特性和硫化特性与Neoprene W相当;②在填充量相同的情况下,胶料的挤出和压延速度比Neoprene W快10%~60%,口型膨胀和收缩率较小,挺性好;③尽管它含有凝胶成分,但其硫化胶的物理机械性能与Neoprene W相当,且有同样的耐热老化性好和压缩永久变形小等特点。与T型氯丁橡胶相似的品种见附表。

附表 T型氯丁橡胶的相似品种

Neoprene (杜邦)	Baypren (Bayer)	Butaclor (Distugil)	Denka Chloroprene (电气化学工业)	门尼粘度
TW	215	DE 302	MT-40	45~55
TW-100	235	DE 305	MT-100	90~100
TRT	115	DE 102	—	45~55

1.3 品种完善阶段

T型氯丁橡胶已成为国外最受欢迎的氯丁橡胶品种,也是最为通用的品种,现在是杜邦公司的主要氯丁橡胶产品。Bayer公司等近年也推出了独特的预交联CR品种^[2],如Baypren ES(结晶性中等,门尼粘度60~70)是世界上首次推出的预交联硫黄调节型氯丁橡胶,它容易加工并具有良好的物理机械性能及动态性能;Baypren EM1(结晶性中等,门尼粘度42~52)和Baypren EM1,4(结晶性中等,门尼粘度53~63),它们是该公司美国工厂的产品。

2 预交联CR的结构与性能

2.1 结构

预交联CR中的溶胶级分子量呈典型的双峰分布形式。其 M_w/M_n (M_w 为重均分子

量, M_n 为数均分子量)值较高,含有大量分子量较低的级分($\leq 3.0 \times 10^4$,普通氯丁橡胶级分分子量 $\leq 3.8 \times 10^5$),且存在着细微凝胶^[3]。Peter等人用电镜研究证实^[4],这类氯丁橡胶中的凝胶相是以凝胶微粒形态分散于溶胶相之中的非连续相;凝胶微粒大小为0.2 μm 左右,与溶胶基质之间不存在橡胶填充活性填料的场合所表现出来的那种强烈的相互作用;在加工机械的剪切力作用下,它们会像“准刚性球体”那样活动自如,基本上不变形。

Уралский等人引进了宏凝胶(其含量G和平衡溶胀度 Q_p 由在标准条件下称量浸于间-二甲苯中3天的氯丁橡胶来测定)和微凝胶概念^[5],认为宏凝胶有3种,即“疏松型”($Q_p > 40$)、“中密度型”($Q_p = 20 \sim 40$)和“致密型”($Q_p < 20$),例如:Наирит BC中的宏凝胶属致密型,其结构类似于网络凝胶;Butaclor ME-20中的宏凝胶属中密度型^[3]。这类氯丁橡胶在塑炼时,其中的宏凝胶会降解为独立的微凝胶聚集体,这种聚集体结构和溶胶大分子级分都会沿力的作用方向不断取向、变换,只有微凝胶聚集体在塑炼中几乎不发生降解。

Горелик等人^[6]引进一种加工参数 θ 概念,其数值等于塑炼10min后的橡胶中宏凝胶含量同其初始宏凝胶含量之比。该值可用于鉴定在高剪切力作用下宏凝胶破坏转变为微凝胶的难易程度,认为这种宏凝胶对剪切应力的相对抵抗,是决定预交联CR胶料性能和硫化胶性能的基本因素;Наирит BC、ПС及Butaclor ME-20中的宏凝胶在塑炼中基本未受破坏(θ 值分别为1.0,0.9和1.0),加工性能稍差的Наирит КРПС、КРВС和ПНКПС的 θ 值分别为0~0.2,0~0.2和0~0.3,它们的宏凝胶在塑炼之后基本被破坏,不过在贮存15天之后又大体会复原,而普通的Наирит КР-50及СР-50中的宏凝胶在塑炼中则完全被破坏(θ 值为零),虽经停

放亦不能复原。

Уралевский 等人^[7]对上述现象作了解释:①橡胶在降解时,由于化学键断裂,系统中会出现大量的活性中心而引起交联反应,故受破坏形成的微凝胶聚集体之间的联系在贮存后仍能恢复;②由大量的微凝胶聚集体构成的宏凝胶,在塑炼中其化学键会不断重新分配,致使预交联 CR ($\theta \approx 1.0$) 中宏凝胶在塑炼之后仍完好;③普通氯丁橡胶中微凝胶降解比较严重,故贮存后亦不能复原。

综上所述,预交联 CR 系由分子量较低的溶胶和不易受剪切力破坏或破坏后能够复原的凝胶所构成,这种凝胶的结构和性能与普通氯丁橡胶中的凝胶级分是截然不同的。

2.2 凝胶成分对挤出性能的贡献

如前所述,预交联 CR 有优良的挤出性能,主要表现在挤出速度快、口型膨胀小,且挺性好、表面光滑,这种性能是其中的凝胶成分的特殊贡献。挤出时,分子量较低的溶胶相起增塑剂作用,而凝胶相以其具有的触变性来抑制变形^[8]。触变性是某些凝胶的一种性质,表现在凝胶受振动(如摇动或声波振动)即呈液态,而经贮存之后又重新转变为固态,从溶液中析出。触变性是溶胶相和凝胶相相互作用的结果,即在剪切力的作用下凝胶相像在溶液中受振动一样会显示某种溶液行为,不致妨碍溶胶相变形,因而胶料的挤出剪度高。胶料一经挤出,外作用力消失,凝胶便迅速刚性化,由此抑制住变形,故口型膨胀小,挺性好。

值得注意的是,并不是所有凝胶聚合物在同溶胶聚合物混合后都显示触变性,如用过氧化物处理氯丁橡胶而产生的凝胶聚合物便不显示这种性质,因此,普通氯丁橡胶中的凝胶级分对改善挤出性能没有作用,只有那些不被剪切力破坏,或虽受破坏仍能复原的凝胶成分才对改善胶料挤出性能有贡献。这种凝胶成分的交联密度不得低于 $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 否则不能改善胶料的加工性能^[8]。

2.3 预交联 CR 强度下降原因探讨

早期的预交联 CR 硫化胶强度低于普通氯丁橡胶。Горельк 等人认为是 θ 值为 1.0 的预交联 CR 中的宏凝胶造成的^[6], 通过同普通氯丁橡胶并用,降低了 θ 值,可使加工性能和硫化胶强度取得平衡。Peter 等人进一步探讨了分子结构方面的原因^[4], 他们发现,填充了与基质没什么联系的玻璃珠球的氯丁橡胶硫化胶,同早期的预交联 CR 比较,其强度和扯断伸长率与填充物(凝胶可被看成是填充物)浓度的关系曲线极为相似,因此认为,这两种硫化胶极为相似,故提出凝胶微粒在硫化胶中也同在生胶中时一样仍呈球状,它们同溶胶基质的联系很弱。显然,溶胶和凝胶之间未能充分共硫化,因此,硫化交联网络在这种预交联 CR 中分布极不均匀。他们的结论是^[4]: 预交联 CR 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率低的原因,主要不是硫化剂用量选择不当,而是由于溶胶相中过度交联和凝胶微粒与溶胶相结合不牢所导致的不良的网络结构所造成的。这种情况也同填充橡胶相类似,即超过一定量填充之后,由于应力均匀化过程受阻和由此产生的对拉伸诱导结晶的干扰而引起强度下降。可以认为,凝胶成分的结晶性也是影响强度的关键因素之一。

综上所述,具有触变性的凝胶成分对改善胶料的挤出性能有突出贡献。采取适当降低凝胶成分含量等措施,有助于改善预交联 CR 硫化胶的强度性能。

3 本厂预交联 CR 的特点

本厂开发的预交联 CR 有两个品种: LDJ 234 和 LDJ 235^[9], 都属于非硫黄调节型含预交联成分的氯丁橡胶,具有国产非硫黄调节型氯丁橡胶的各种优良性能。LDJ 234 的强度稍低(企业标准规定大于 14MPa), 用它生产橡胶制品,胶料挤出剪度高、制品表面光滑、挺性好,加工性能甚至优于 LDJ 120, 因此特别适合于制造彩色电缆护套等非黑色

橡胶制品。LDJ 235 挤出、加工性能比 LDJ 234 稍差,但强度较高(企业标准规定大于 15MPa),并有良好的低温性能(脆化温度不高于 -57°C),适于制造耐寒橡胶制品。

4 结论

(1)国外产的预交联 CR 已形成具有不同特点的系列品种,它们除了容易加工之外,还具有良好的物理机械性能和动态性能。

(2)预交联 CR 中的预交联成分在改进加工性能中起了关键性的作用。

(3)如何减轻预交联成分对这种橡胶硫化胶强度的影响,是一个重要研究课题。

参考文献

- 1 张泗文,氯丁橡胶的前途和国外新品种的发展,长寿化工总厂(1988年10月,内部资料)。
- 2 Bayer A. G.,合成橡胶及橡胶配合剂工业用产品品种,1993,交流技术资料。
- 3 Уральский, М. Л. Изв. Каучук и Резина, [5], 1977; 5: 12
- 4 Peter, M. et al. Angew. Makromol. Chem., 98(1964), 97(1981).
- 5 Уральский, М. Л. Изв. Каучук и Резина, 1976; 1: 18
- 6 Горелик, Р. А. Изв. Каучук и Резина, 1976; 3: 50
- 7 Уральский, М. Л. Изв. Каучук и Резина, 1977; 10: 10
- 8 B. P. 1237750(1971).
- 9 青岛化工厂,青岛合成材料研究所,LDJ-234、LDJ-235 型氯丁橡胶产品说明,(1993)。

收稿日期 1993-10-06

录音机橡胶传动带切割设备和刀具的改进

录音机橡胶传动带是一种尺寸小、精度要求高的精密橡胶件,其截面尺寸精度要求为 $\pm 0.03\text{mm}$,不均匀度小于 0.02mm 。这样高的精度采用一般模压方式是无法达到的。录音机橡胶传动带的加工方法是:先将胶料硫化成胶套,然后经磨削、切割等过程加工成胶带。

在这一方法中,对传动带几何精度影响最大又最难把握的是切割。它包括切割设备和切割刀具两个方面。由于国内在这方面还没有专用的设备和刀具,因此我们对现有切割设备和刀具进行了改进,经过几年来的生产实践,证明这项改进是成功的,并取得了显著效果。

国内录音机橡胶传动带的切割,基本上都采用一般车床,我院采用的是 CM6125 精密车床,工作时操作者高度集中,很易疲劳,因此产品质量受操作者精神状态和技术素质的影响较大,质量难以保证。为了提高生产质量和效率,我们将 CM6125 车床由人工控制改为采用常州电机电器总厂生产的以

TP801 为核心的微机控制系统,控制两台步进电机,分别驱动刀架的纵向和横向进给,再通过程序控制实现录音机传动带的切割自动化。

在切割刀具方面,改进前采用的是刮脸刀片,虽然锋利,但强度和耐磨性都很差,尤其是产品规格较大或橡胶硬度较高时,往往不能切完一个胶套就要更换刀片,给操作者带来很大不便,更为严重的是在切割过程中不易发现刀具的磨损,因此易产生废品。

为了满足刀具既要锋利,又要有一定强度和良好的耐磨性的要求,我们选择 45[#]钢、工具钢、高速钢刀片作了切割对比试验,实践证明,高速钢最为理想。

通过对录音机橡胶传动带切割设备和刀具的改进,明显提高了产品质量和生产效率,降低了工人的劳动强度,效果十分显著。另外,改进后的切割设备,不仅可用于切割录音机橡胶传动带,而且还可以用于切割录像机精密传动带(橡胶传动带和齿形带)及矩形密封圈、精密垫片、打印机色带盒橡胶导轮等其它产品。

(铁岭橡胶工业研究设计院 傅国良供稿)