

膏状氯丁橡胶在橡胶加工中的应用

陈繁虎*

(青岛市合成材料研究所 266001)

摘要 介绍了膏状氯丁橡胶的基本性能及在橡胶加工中的应用。膏状氯丁橡胶不仅能改善氯丁橡胶的加工性能,也能改善丁腈橡胶的加工性能,尤其对高硬度的氯丁橡胶制品效果更佳。列举了膏状氯丁橡胶在防腐衬里胶板、同步带、双面带、电缆、汽车空调管中的应用实例。

关键词 膏状氯丁橡胶,丁腈橡胶,氯丁橡胶

我所开发的膏状氯丁橡胶是一种低分子量的氯丁橡胶,其分子量介于固体氯丁橡胶与液体氯丁橡胶之间(2万—6万)。膏状氯丁橡胶可分为三种型号,分子量在2万—3.5万之间为Ⅰ型,3.5万—4.5万为Ⅱ型,4.5万—6万为Ⅲ型。根据分子调节方式的不同,又可以分为硫调节型和非硫调节型。膏状氯丁橡胶在常温时呈褐色干酪状固体,而在加工温度时(约50℃以上)又呈粘稠状流体。膏状氯丁橡胶应用非常广泛,不仅可以用作密封胶和橡胶腻子,而且可以作为软化剂用在橡胶加工上。为了便于加深对膏状氯丁橡胶的了解,本文主要介绍膏状氯丁橡胶的基本特性及其在橡胶加工中的应用实例。

1 膏状氯丁橡胶的特性

与一般氯丁橡胶一样,膏状氯丁橡胶可以作为母胶通过常温或高温进行硫化,而成为固体的橡胶制品。其所用硫化体系与一般氯丁橡胶相同。只是由于其分子量较低,所得的橡胶制品拉伸强度和扯断伸长率比一般氯丁橡胶制品偏低。膏状氯丁橡胶的物性检测结果列于表1。

从表1可以看出,分子量为5万的Ⅲ型

* 现在青岛市台联会工作。

表1 膏状氯丁橡胶的物性检测结果

性 能	膏状氯丁橡胶分子量	
	3 万	5 万
拉伸强度,MPa	7.7	9.6
200%定伸应力,MPa	1.2	1.3
扯断伸长率,%	490	540
扯断永久变形,%	12	12
邵尔 A 型硬度,度	48	48

注:试验配方为:膏状氯丁橡胶 100;氧化锌 10;亚乙基硫脲 1;防老剂 D 2;半补强炭黑 15。硫化条件为153℃×20min。

膏状氯丁橡胶拉伸强度和扯断伸长率比Ⅰ型(分子量为3万)高,这是因为前者分子量较大之故。但是由于Ⅰ型膏状氯丁橡胶比Ⅲ型更柔软,因此在改善橡胶加工性能方面比Ⅲ型更为有效,可以根据需要而选择。

膏状氯丁橡胶单独使用的场合比较少,主要用于制作密封胶和橡胶腻子。较多的应用是代替一般的软化剂,如操作油、邻苯二甲酸二丁酯等,用来改善混炼胶的加工性能。

用膏状氯丁橡胶改性的混炼胶,其加工性能明显改善,而且硫化胶性能也明显提高。膏状氯丁橡胶经常被用于强度和硬度都较高的橡胶制品。将膏状氯丁橡胶与操作油作软化剂用于改性氯丁橡胶的物性检测数据进行

Salmonella mutagenicity test. Mutat Res, 1983; 113: 173—205

性比较,卫生毒理学杂志,1994;8(3):196

收稿日期 1995-04-14

3 李 娟等. 新型橡胶防老剂 DFC-34 与防老剂 D 的毒

比较,试验结果列于表 2。从表 2 可以看出,采用 20 份膏状氯丁橡胶代替 8 份操作油,其混炼胶的焦烧时间明显延长,而且硫化胶的硬度不变,扯断伸长率和拉伸强度均有提高。

表 2 膏状氯丁橡胶作软化剂对氯丁橡胶胶料性能的影响

性 能	配方特征	
	8 份操作油	20 份膏状氯丁橡胶
门尼焦烧(120℃),min	8.3	14.8
拉伸强度,MPa	18.1	20.1
扯断伸长率,%	160	180
扯断永久变形,%	6	4
邵尔 A 型硬度,度	94	92

注:配方其余组分为:120 型氯丁橡胶 100;氧化锌 5;硬脂酸 0.5;氧化镁 4;亚乙基硫脲 0.5;半补强炭黑 90。硫化条件为 150℃×20min。

膏状氯丁橡胶的用量对混炼胶的加工特性及硫化胶物理性能都有较大的影响。为了

使样品具有可比性,我们保持总配方不变,只是改变橡胶中固体氯丁橡胶和膏状氯丁橡胶的比例,其试验结果列于表 3。从表 3 可以看出,随着膏状氯丁橡胶用量的增加,混炼胶的塑性增加,门尼焦烧时间延长,而门尼粘度降低。膏状氯丁橡胶用量为 12 份时,效果比较明显,超过 12 份后效果就不太显著。从表 3 中还可看出,随着膏状氯丁橡胶的用量增加,硫化胶拉伸强度降低,而扯断伸长率、扯断永久变形和硬度均变化不大。

许多橡胶制品对硬度要求很严。由表 3 可见,增加膏状氯丁橡胶用量后,硫化胶硬度基本不变,也就是说膏状氯丁橡胶不能起到增加硬度的作用。要增加制品的硬度,只有增加填料的用量,而增加填料的用量势必造成混炼胶加工性能的下降,膏状氯丁橡胶的作用正是弥补因填料用量增加而引起的缺陷。

为了制得更高硬度的氯丁橡胶制品,可

表 3 膏状氯丁橡胶用量对氯丁橡胶胶料性能的影响

性 能	120 型氯丁橡胶/膏状氯丁橡胶用量比				
	100/0	96/4	92/8	88/12	82/18
混炼胶性能					
塑性值(威氏)	0.26	0.29	0.39	0.40	0.40
门尼焦烧(120℃),min	13.9	14.1	17.8	23.5	22.0
ML(1+4)100℃	146	139	118	102	100
硫化胶性能					
200%定伸应力,MPa	18.5	18.3	17.7	17.2	18.2
拉伸强度,MPa	24.8	24.4	23.5	22.3	20.9
扯断伸长率,%	280	300	310	330	300
扯断永久变形,%	8	7	8	8	6
邵尔 A 型硬度,度	84	85	86	83	85

注:配方其余组分为:半补强炭黑 55;氧化锌 5;氧化镁 4;硬脂酸 0.5;亚乙基硫脲 0.5。硫化条件为 153℃×20min。

采用另加白炭黑和短纤维的办法,其参考配方如下:120 型氯丁橡胶 100;膏状氯丁橡胶 20;尼龙短纤维 15;白炭黑 10;半补强炭黑 45;防老剂 D 2;氧化锌 5;氧化镁 4。该配方胶料的物性如表 4 所示。

从表 4 可以看出,加工高硬度的氯丁橡胶制品时,I 型和 II 型膏状氯丁橡胶比 III 型更为合适。这是因为分子量低的膏状氯丁橡

表 4 高硬度制品半成品胶料的物理性能

性 能	膏状氯丁橡胶分子量		
	2.8 万	3.7 万	5.0 万
拉伸强度,MPa	16.4	17.0	13.8
扯断伸长率,%	260	260	310
邵尔 A 型硬度,度	94	90	88

注:胶料硫化条件为 153℃×20min。

胶能使橡胶和填充剂更好地捏合在一起。

膏状氯丁橡胶不仅能改善氯丁橡胶的加工性能,而且也能改善丁腈橡胶的加工性能,特别是在加工高硬度的丁腈橡胶制品时效果更好。改性丁腈橡胶的试验结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,膏状氯丁橡胶可降低混炼胶的门尼粘度,延长焦烧时间(表现为 t_{10} 由 0.4min 增加至 0.6min),从而改善丁腈橡胶的加工性能。从表 5 还可以看出,使用膏状氯丁橡胶改性比使用液体聚丙烯改性效果更好。因此膏状氯丁橡胶被认为是丁腈橡胶极好的软化剂。

表 5 膏状氯丁橡胶对丁腈橡胶的改性

性 能	配 方 特 征		
	空白	3 份液体 聚丙烯	3 份膏状 氯丁橡胶
混炼胶性能			
$ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$	94	78	82
t_{10}, min	0.4	0.4	0.6
t_{90}, min	1.3	1.4	1.8
硫化胶性能(170$^{\circ}\text{C} \times 6\text{min}$ 硫化)			
邵尔 A 型硬度,度	77	76	75
拉伸强度,MPa	14.8	14.3	15.0
扯断伸长率,%	204	220	236
扯断永久变形,%	4	4	4
125$^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 老化后			
硬度变化,度	3	3	3
扯断伸长率变化率,%	-2.0	-14.6	0
拉伸强度变化率,%	4.7	-7.7	2.7
浸油试验(125$^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$)			
体积变化率,%			
1 $\#$ 油	-10.0	-6.9	-7.5
3 $\#$ 油	10.6	16.7	12.7
硬度变化,度			
1 $\#$ 油	6	7	8
3 $\#$ 油	-7	-6	-5

膏状氯丁橡胶还能与聚氯乙烯捏合,以改进聚氯乙烯制品的性能。试验配方为:聚氯乙烯原粉(IV 型) 100;磷酸三异丙酯 30;氯化石蜡 5;膏状氯丁橡胶 20。硫化条件为 168 $^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$ 。性能测试结果如下:拉伸强度 17.4MPa;扯断伸长率 290%;邵尔 A 型硬度 92 度。

2 膏状氯丁橡胶的应用实例

膏状氯丁橡胶应用范围很广泛,可以用作密封腻子、无溶剂涂料、粘合剂、橡胶软化剂和塑料改性剂等。这里仅就膏状氯丁橡胶在橡胶加工方面的应用举几个实例供参考。

2.1 在防腐衬里胶板中的应用

目前国外通常采用氯丁橡胶胶板作防腐衬里。在加工防腐衬里胶板时,为了便于加工,通常需要添加 3—5 份膏状氯丁橡胶。表 6 列出了膏状氯丁橡胶在防腐衬里胶板中的应用试验结果。

表 6 膏状氯丁橡胶在防腐衬里胶板中的应用试验结果

项 目	膏状氯丁橡胶 ¹⁾ 分子量	
	3.5 万	2.8 万
硫化胶性能		
邵尔 A 型硬度,度	60	62
扯断伸长率,%	420	400
拉伸强度,MPa	9.1	11.9
300%定伸应力,MPa	—	8.7
扯断永久变形,%	14	10
粘接情况²⁾		
胶板与金属粘合强度		
$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	7.4	9.9
破坏情况	橡胶破坏³⁾	橡胶破坏

注:1)膏状氯丁橡胶用量为 5 份;2)硫化条件为 65 $^{\circ}\text{C} \times 40\text{h} + 90^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ (水浴);3)橡胶破坏说明对粘接工艺没有影响。

2.2 在同步带中的应用

膏状氯丁橡胶可较多地用于同步带生产上。膏状氯丁橡胶在同步带胶料中的试验结果见表 7,成品检测结果列于表 8。从表 7 可以看出,随着膏状氯丁橡胶用量的增加,胶料硬度、扯断伸长率和定伸应力变化均不大,拉伸强度略有下降,而可塑性则显著增加,硫化胶抗屈挠性也明显提高。从表 8 可以看出,采用膏状氯丁橡胶的同步带的骨架线抽出强度较高。这是由于采用膏状氯丁橡胶后,胶料与骨架材料的粘合强度提高所致。线抽出强度提高有利于延长同步带的使用寿命。此外,在同步带的加工中,还发现同步带的冲齿明显

表 7 膏状氯丁橡胶用量对同步带胶料性能的影响

性 能	膏状氯丁橡胶用量,份				
	0	4	8	12.5	18
混炼胶性能					
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.45	1.44	1.45	1.44	1.45
塑性值(威氏)	0.52	0.56	0.58	0.63	0.64
硫化胶性能(151℃×30min 硫化)					
邵尔 A 型硬度					
度	72	71	71	70	70
扯断伸长率, %	352	368	356	376	356
拉伸强度, MPa	14.7	14.3	13.6	13.4	12.9
扯断永久变形					
%	5	5	5	7	6
300%定伸应力					
MPa	8.6	7.7	7.6	7.4	7.4
回弹值, %	23	23	23	22	22
屈挠次数·万次					
1 级	9	57.3	29	18.5	9
6 级	71	173	92	254.5	218.5

表 8 使用膏状氯丁橡胶的同步带性能检测结果

检测项目	同步带型号	
	960-5M	285-L
拉伸强度, kN	2.70	2.86
扯断伸长率, %	2.20	2.17
带背硬度, 度	75	75
齿剪切强度, $\text{kN} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.477	0.580
线抽出强度, kN	0.90	1.13

改善,胶带的表面光洁度也非常好。产品合格率也由原来的 80%提高到 95%以上。

2.3 在双面带中的应用

膏状氯丁橡胶在双面带胶料中的试验结果列于表 9,成品性能检测结果如表 10 所示。

2.4 在电缆中的应用

氯丁橡胶的一项重要用途是用作电缆外层保护胶套。但在电缆加工过程中,经常会出现挤出困难、胶料收缩、表面不光洁等问题。尤其是 LDJ-120 型氯丁橡胶焦烧时间短,加工安全性很差。如果采用膏状氯丁橡胶,就可以避免这些问题。表 11 列出了在电缆胶料中添加 3 份膏状氯丁橡胶对胶料性能的影响。

表 9 膏状氯丁橡胶对双面带胶料性能的影响

组分及性能	配方编号			
	1	2	3	4
组分				
120 型氯丁橡胶, 份	87.5	100	100	100
膏状氯丁橡胶, 份	12.5	12.5	12.5	18.0
炭黑, 份	55	55	60	60
混炼胶性能				
塑性值(威氏)	0.54	0.55	0.53	0.54
ML(1+4)100℃	51.4	48.7	56.7	52.7
硫化胶性能(151℃×30min 硫化)				
邵尔 A 型硬度, 度	76	72	76	74
扯断伸长率, %	328	388	320	360
拉伸强度, MPa	15.19	15.59	15.50	15.50
200%定伸应力, MPa	9.86	8.70	10.98	9.96
回弹值, %	19.0	22.0	18.5	20.1

表 10 使用膏状氯丁橡胶的双面带性能检测结果

检测项目	DA2400-8M 双面带
拉伸强度, kN	3.66
扯断伸长率, %	4
齿剪切强度, $\text{kN} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.60
线抽出强度, kN	1.02
带背硬度, 度	80

表 11 膏状氯丁橡胶对电缆胶料性能的影响

性 能	配方特征	
	空白	3 份膏状氯丁橡胶
拉伸强度, MPa	12.1	14.6
扯断伸长率, %	530	540
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	7.3	7.7
硫化仪数据		
t_{10}, min	3	4.5
t_{90}, min	9	8

2.5 在汽车空调管中的应用

汽车空调管是一种硬度要求较高的双层管。其内层以丁腈橡胶为主,要求能耐氟里昂侵蚀,且硬度在 80 度以上。外层则以氯丁橡胶为主,要求能耐大气臭氧老化。内层丁腈橡胶因硬度较高,极易焦烧,若添加其它软化剂,则硬度和耐氟里昂性能均无保证。外层氯丁橡胶胶料在挤出时收缩严重。为此,在外层胶料和内层胶料中均添加了 8 份膏状氯丁橡

胶,并在外层改用预交联型氯丁橡胶(LDJ-235 型),顺利解决了加工难题。胶料物性检测结果如下:内层胶料(丁腈橡胶+膏状氯丁橡胶):拉伸强度 23.9MPa;扯断伸长率 250%;扯断永久变形 10.7%;邵尔 A 型硬度 85 度;回弹值 9.0%;屈挠次数 13 万次;老化系数(100℃×48h) 0.93;浸氯仿 24h 后增重 60%;浸冷冻油 72h 后增重 0.4%。外层胶料(CR235 型氯丁橡胶+膏状氯丁橡胶):拉伸强度 18MPa;扯断伸长率 350%;撕裂强度 35.8kN·m⁻¹;扯断永久变形 9.8%;邵尔 A 型硬度 81 度;回弹值 18%;屈挠次数 41 万次;老化系数(100℃×48h) 0.96。

采用膏状氯丁橡胶的汽车空调管性能测试结果如表 12 所示。

表 12 采用膏状氯丁橡胶的汽车空调管的性能测试结果

测试项目	测试条件	测试结果
制冷剂 F ₁₂ 渗透耗量	100℃×72h	82.5kg·m ⁻² ·年 ⁻¹
耐制冷剂情况	(107±2)℃×24h	内层胶无爆裂、无损坏
耐低温性	60℃×48h 后 -30℃×24h	无龟裂、无泄漏
耐压力性	定压 2.4MPa×5min	无龟裂、无泄漏
真空性能	0.02MPa	外径收缩量 4.8%
长度变化	0.02—2.40MPa	3.6%
爆破压力	—	12.5MPa
耐老化性能	120℃×168h	胶管展开无龟裂、无损伤、无泄漏
	定压 2.4MPa×5min	胶管展开无龟裂、无损伤、无泄漏
清洁度指标(胶管杂质含量)	—	0.49g·m ⁻²
胶管萃取性	制冷剂 F ₁₂ 抽出	10.13g·m ⁻²
耐臭氧性	浓度 50×10 ⁻⁶ ,40℃×70h	无龟裂(7 倍放大镜下)

3 结语

膏状氯丁橡胶不仅能改善氯丁橡胶的加工性能,也能改善丁腈橡胶和聚氯乙 烯的加工性能。膏状氯丁橡胶的应用范围较广,可在防腐衬里胶板、同步带、双面带、电缆、汽车空调管等胶料中使用。

致谢 本工作得到北京市橡胶工业制品设计研究院、天津橡胶工业研究所、青岛橡胶工业研究所、青岛化工学院、青岛电缆厂、青岛密封件研究所等单位的大力支持,在此一并致谢。

收稿日期 1994-12-12

Application of Paste CR to Rubber Process

Chen Fanhu

(Qingdao Institute of Synthetic Materials 266001)

Abstract The basic properties of paste CR and its application to rubber process were described. The paste CR could not only improve the processibility of CR, but also that of NBR. It was more effective when used in NBR product with high hardness. Some practical examples were given to describe the application of paste CR to anti-corrosion rubber lining sheet, synchronous belt, double-sided belt, electric cable and hose of automotive air conditioning system.

Keywords paste CR, CR, NBR