

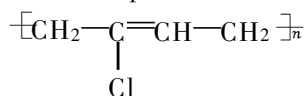
橡胶配合加工技术讲座

第 7 讲 氯 橡 胶(CR)

周 琼

(青岛化工学院 266042)

CR 由氯丁二烯聚合而得, 最早由美国杜邦公司进行生产和销售, 商品名为 Duprene, 后改为 Neoprene, 其结构式为:



其中反式-1, 4 加成结构占 85%, 分子链有线形、支化和交联 3 种结构, 相对分子质量分布很宽, 在 10 万~20 万之间, 一般在-40℃左右发生玻璃化转变, 70~90℃发生粘流化转变。大部分 CR 分子链是线形结构, 能够结晶, 具有较好的自补强性。分子链中含有极性氯侧基, 降低了双键电子密度, 使双键的活性下降, 从而使 CR 具有良好的耐候性和耐热氧老化性, 同时氯侧基又使它兼有阻燃、耐介质等优良特性, 广泛用于使用条件要求苛刻的场合, 如难燃输送带、耐热胶管、耐候性电线电缆护套等, 同时也是 SR 粘合剂的主要品种, 在 SR 行业中占有特殊地位。

自从 1931 年杜邦公司生产 CR 以来, 一直到 60 年代世界各国才开始生产 CR。我国分别于 1957, 1958 和 1960 年在四川、山西和青岛筹建 CR 合成加工厂, 生产都采用电石乙炔法。

1 制备方法

CR 的制备方法是在 Niewland (尼乌兰德) 研究的基础上由 Carothers H (卡洛斯) 完

成的, 包括单体制造、配制、聚合、断链与终止、凝聚干燥和包装等步骤。

(1) 单体制造。氯丁二烯的单体生产方法有两种, 即乙炔法和丁二烯法。乙炔法是将乙炔气体通入氯化亚铜、氯化铵络盐的溶液中, 使之生成乙烯基乙炔(MVA), 再降温到 20~50℃, 与盐酸作用制得氯丁二烯。丁二烯法是利用石油裂解产物 C₄ 馏分中的丁二烯经氯化得到 1, 4-二氯丁烯和 3, 4-二氯丁烯, 再使前者也异构化为 3, 4-二氯丁烯, 脱氯化氢即得氯丁二烯。制得的氯丁二烯为无色、活泼的液体, 沸点为 59.4℃, 密度为 0.958 3 Mg·m⁻³。

(2) 聚合。最初氯丁二烯的聚合是将精制的单体加热到 20~100℃进行本体聚合, 后改为溶液法聚合, 现在都用乳液法聚合。此法采用松香酸皂为乳化剂(3~5 份)、过硫酸盐(0.2~1.0 份)作引发剂, 用硫黄(0.5~0.7 份)、二硫化四甲基秋兰姆或硫醇作为调节剂。具体步骤如下:

①配制。将精制氯丁二烯经干燥、冷却后, 计量送入油相配制槽, 按配方加入硫黄, 溶解后加入松香配成油相。用软水、氢氧化钠、分散剂二萘间亚甲基磺酸钠配制水相。同时配制引发剂过硫酸钾溶液及终止剂溶液。

②聚合。将水相和油相在乳化槽中混合乳化后, 送入聚合釜, 加引发剂溶液, 在 40℃左右进行聚合。2~2.5 h 后, 当转化率达到 89%时停止聚合。

③终止。在胶乳中加入终止剂, 将胶乳

放到断链槽中，在碱性介质中终止，终点通过塑性控制。

④凝聚与干燥。以上胶乳在凝聚剂氯化钠、氯化钙作用下，橡胶呈小颗粒析出。经过洗涤、脱水、干燥、扑粉、切割和包装为成品。

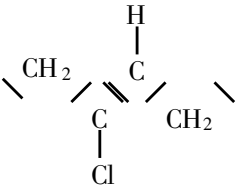
2 结构品种和性能

2.1 结构

氯丁二烯在聚合过程中生成 4 种不同结构的产物，分别是：

(1)1, 4 加成反式结构

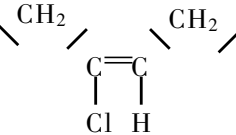
其结构式如下：



这种结构约占 85%，其链结构规整，含量越高，结晶能力越强；

(2)1, 4 加成顺式结构

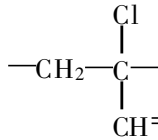
其结构式如下：



这种结构约占 10%，此链柔顺，使材料弹性增大；

(3)1, 2 加成结构

其结构式如下：



这种结构占 1.5%左右，这种链上有叔烯丙基氯，很不稳定，是硫化时的活性点。其余的是 3, 4 加成的产物。

由于调节剂的不同，链的结构也不同。一种是用硫黄作调节剂，分子内含有多个硫键，此键不稳定，所得 CR 稳定性差，易粘辊，称为硫调节型 CR；另一种是用硫醇作调节剂，

稳定性好，耐热性、加工性和填充性能均优于硫调节型。

聚氯丁二烯分子内有线形、支化和交联 3 种结构的链，线形结构的分子链规整，容易结晶，支化结构和交联结构塑性小。

根据产品的不同用途，在聚合过程中可调节相对分子质量的大小，相对分子质量大的橡胶强度高、弹性好、硬度大、流动性差。反之，强伸性差、硬度小、流动性好而且容易结晶。

2.2 品种

CR 根据用途分为 3 类：

(1)通用型。有硫调节型(G 型，又可分为 A, B, C, D, E, F 和 G 七个等级)和非硫调节型(W 型)。

(2)专用型。有粘接型(分通用型和粘接专用型)和特殊用途型(如软型、膏状 CR 等)。

(3)胶乳。有通用胶乳(包括硫调节型、非硫调节型、复合调节型和非污染型)和特种胶乳(有阳离子型、非离子型、溶剂型和水乳型等)。

2.3 性能

CR 的主要性能如下：

密度	1.15 ~ 1.25 Mg · m ⁻³
介电常数	75
导热系数	0.18 W · (m · K) ⁻¹
折射率(25 °C)	1.404 0
玻璃化温度	-40 °C
介电损耗因子	0.203
分解温度	233 ~ 258 °C
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	45 ~ 120
结晶温度范围	-35 ~ +35 °C
最佳结晶温度	-10 °C
结晶相质量分数	
硫调节型	
6 ~ 7 °C	0.29
20 °C	0
非硫调节型	

6~7℃ 0.35
20℃ 0.20
溶解度参数 19.2 (MJ·m⁻³)^{1/2}
CR 的良溶剂有: 四氯化碳、二甲苯、甲苯、乙苯、三氯乙烯、二氯乙烷和苯; 不溶于烷类、酮类和烷基醇类。

CR 分子内有极性键, 分子间力较大, 且存在结晶, 因此, 纯硫化胶的强度很高, 达 27.5 MPa, 而填充炭黑及无机填料的配合胶料的强度略有下降; CR 的扯断伸长率可达

800%。
CR 还具有优良的耐老化、耐燃、耐溶剂性能, 四氧化三铅硫化体系具有良好的耐水性, 气密性仅次于 IIR。广泛应用于使用条件苛刻的场合。

CR 在不同的聚合条件下得到的产物结构不同, 而不同结构聚合物的性能也有很大的差异, 可根据各自的性能决定它们的最终用途。表 1 示出了 CR 的结构、性能和用途之间的关系。

表 1 CR 不同品种的结构、性能和用途之间的关系

CR	制 备	结 构	性 能	用 途
通用型				
硫调节型 (G)	用硫黄加秋兰姆调节	线形结构含有多硫键	加工稳定性不好, 自补强, 塑炼性能类似 NR	电线、胶管等一般制品
非硫调节型 (W)	用硫醇或调节剂丁调节	不含硫, 结晶度较高	加工稳定性好, 耐热性好, 硫化速度慢	一般制品
专用型				
粘接型	不含结合硫 (AC 和 AD), 有结合硫 (G)	结晶度高	门尼粘度高, 加工稳定性差, 粘合强度大	粘合剂
膏状		结晶度中等, 相对分子质量小	稳定性差, 溶液粘度低	无溶剂的嵌缝剂, CR 软化助剂
刚性		线形反式结构, 结晶最快	50℃ 以下是固体, 50℃ 以上是液体, 高强度	密封材料衬里

3 配合

1,4 加成的 CR, 由于双键位置含有氯, 因而双键的活性下降, 不宜采用硫黄硫化方法进行硫化。氯丁二烯在聚合过程中, 分子内有 1.5% 左右的 1,2 加成的产物, 这种产物的结构极不稳定, 叔烯丙基氯在金属氧化物的作用下产生交联反应。
硫调节型 CR 在氧化物作用下可硫化, 非硫调节型 CR 则必须加促进剂, 因为反应若无促进剂吸收产物中的 Cl⁻ 使反应顺利进行, 则此反应终因过慢而无实用价值。为了保证 CR 的快速安全硫化, 合理选择硫化体系及其加工助剂是十分必要的。
CR 的配合体系包括硫化体系、防护体

系、填充软化体系及加工助剂。下面分别介绍常见的硫调节型、非硫调节型和粘接型 CR 的配合。
3.1 硫调节型 CR 的配合
3.1.1 硫化体系
(1) 金属氧化物
CR 采用金属氧化物作为硫化剂, 常见的有氧化镁/氧化锌并用体系 (并用比为 4/5) 和四氧化三铅体系 (用量为 10~20 份)。前者的优点是可使加工安全性和硫化速度取得较好的平衡, 并且硫化平坦, 耐热性好; 而四氧化三铅硫化的优点是具有耐水性, 但加工安全性差, 且四氧化三铅的比表面积小时反应速度慢, 用含硫促进剂时, 存在制品变色、分散困难等缺点。

在氧化镁/氧化锌并用体系中,氧化镁先加入作稳定剂改进 CR 混炼胶的贮存稳定性,在硫化温度下接收 HCl 变成硫化剂。氧化镁的活性和用量对加工性能和硫化胶的性能影响很大。

CR 对氧化镁的要求如下:

- ①用量在 4 份左右为宜;
- ②纯度高,氧化钙等杂质少;
- ③轻质,粒度小,比容大;
- ④应活性高。活性越高,加工安全性越好,低活性氧化镁配合的胶料极易焦烧,即使是高活性氧化镁也应注意在使用过程中维持其活性,不能使之与二氧化碳反应而失去活性。氧化锌是作为主硫化剂,用量为 5 份时和 4 份氧化镁并用能取得硫化速度、硫化安全性的平衡。

(2)硫化促进剂

为加快硫调节型 CR 的硫化,一般选用 NA-22 作为促进剂,用量为 0.2~1.0 份,以 0.5 份为宜,促进剂 NA-22 可以缩短硫化时间,但用量过多胶料易焦烧。在氧化镁/氧化锌体系中可加 0.5~1.0 份乙酸钠作防焦剂来改善其加工安全性。

3.1.2 防护体系

CR 有很好的耐热、耐光、抗氧化等性能,为进一步提高它的耐热、光、氧老化性能,

仍需选择恰当的防老剂。

一般对 NR 有效的防老剂对 CR 均有效,CR 的防老化性能分耐一般老化和耐臭氧老化两种。

(1)耐一般老化

根据防老剂在硫化时是否变色分为污染型和非污染型两种。

①污染型防老剂。使用污染型防老剂后橡胶制品容易变色,一般适用黑色或深色制品,常用的有防老剂 A 和防老剂 D,用量为 2 份。

②非污染型防老剂。适用于浅色制品,用量也为 2 份,一般为酚类,如防老剂 246 或 2246。

(2)耐臭氧老化

用防老剂 4010 与防老剂 A 和 D 并用,具有很好的耐臭氧老化的能力。

3.1.3 补强填充体系

CR 类似于 NR,有一定的结晶性,纯胶具有很好的强伸性能,加入补强剂、填充剂对提高强度作用不大,主要是提高定伸应力和撕裂强度。而加入无机填料不仅强度得不到提高,而且扯断伸长率下降,扯断永久变形增大,但胶料的挤出性能好,硬度提高。不同的补强填充剂对 CR 填充效果的比较如表 2 所示。

表 2 不同品种炭黑对 CR 填充效果的比较

性 能	炭黑品种				
	喷雾	混气	高耐磨	半补强	瓦斯槽法
拉伸强度/MPa	14.5	15.7	15.1	12.6	21.7
扯断伸长率/%	500	612	330	500	384
邵尔 A 型硬度/度	65	65	75	56	75
300%定伸应力/MPa	11.6	7.8	—	6.2	13.2
扯断永久变形/%	6	16	4	12.5	15.3
阿克隆磨耗量/cm ³	0.37~0.51	0.48~0.90	0.16~0.17	0.53~0.57	0.14~0.24
屈挠寿命/万次	50	—	9.6	>200	9.6

注:基本配方:CR(G) 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,石蜡 7.1,增塑剂 DBP 10,炭黑 30。硫化条件:143℃×30 min。

(未完待续)