

切片氯丁橡胶CR-320的生产与应用

钟红雁, 彭瑞彬

(山西合成橡胶集团有限公司, 山西 大同 037000)

摘要: 介采用冷冻无盐凝聚胶乳处理工艺工业化生产切片氯丁橡胶CR-320的聚合工序、脱气断链工序和冷冻转鼓处理工序, 该工艺生产的切片CR-320抗焦烧性能好, 有利于薄壁胶层挤出。切片CR-320用于电缆护套和汽车胶管(外层胶)中, 能较好满足产品使用要求。

关键词: 氯丁橡胶; 切片; 冷冻无盐凝聚; 电缆护套; 汽车胶管

山西合成橡胶集团有限公司成功开发了氯丁橡胶的冷冻无盐凝聚胶乳后处理工艺, 并用此工艺制备了切片氯丁橡胶CR-320^[1]。适用于该后处理工艺的CR-320聚合工艺经过逐级放大, 现已形成工业生产能力。通过调整乳化体系和相对分子质量调节剂, 在实现冷冻凝聚的同时, 该工艺从根本上解决了生产过程中冷冻胶膜易破损的问题^[1-2]。切片CR-320具有焦烧时间长、门尼粘度差异小的特点, 尺寸适中(30 mm×10 mm×3 mm), 利于称量和混炼, 且制品无焦烧粒子、表面质量好, 可用于电缆护套和胶管制备。

1 生产工艺

1.1 工艺过程

在7 m³的聚合釜中, 按操作规程混合各种物料, 单体在(42±2)℃下乳化15 min, 加入过硫酸钾溶液, 在(40±2)℃下聚合。当胶乳的密度为(1.082±0.002) g·cm⁻³时, 加入含秋兰姆的终止剂, 送入胶乳脱气断链工序。

合格的胶乳在(54±4)℃下进行真空闪蒸脱气, 回收未聚合的单体。胶乳经脱气处理后,

在(30±2)℃下用秋兰姆调整聚合物中的多硫键, 胶乳威氏塑性值达0.610时, 送入胶乳后处理工序。

在来自脱气断链工序的胶乳中加入含有乙酸和萘磺酸甲醛缩合物(PW)的水溶液, 调整胶乳pH值至6.0~6.5, 再进行冷冻、凝聚、洗涤和干燥。

1.2 聚合工序

在逐级放大实验中, 调整聚合配方与生产工艺的衔接是工业化生产的关键。冷冻无盐凝聚要求胶乳既要在低温破乳凝聚, 同时凝聚形成的胶膜要有足够的强度满足干燥要求。前者在小试中已经解决; 后者影响因素复杂, 配方、脱气断链工序、冷冻凝聚工序和干燥工序都会影响胶膜的强度。

针对胶膜在干燥箱粘连支撑杆的问题, 放大试验通过控制门尼粘度和增大胶膜厚度来提高胶膜强度, 这种方法能够解决胶膜粘连支撑杆的问题, 但工艺控制严格, 不易操作。在实际生产时, 通过调整聚合配方中调节剂用量, 控制聚合物相对分子质量分布, 减少低聚物的粘连, 同时结合其它工艺条件来控制胶膜强度, 这种方法有利于工业化连续生产。聚合工艺改进前后对比见表1。

表1 聚合工艺改进前后对比

项 目	调节剂种类	后处理过程	门尼粘度[ML(1+4) 100℃]
改进前	2	胶膜粘连支撑杆, 无法连续生产	25~35
改进后	4	胶膜不粘连支撑杆, 可以连续开车	25~35

1.3 脱气断链工序

来自聚合工序的合格胶乳在脱气断链工序完成未聚合单体的回收和聚合物分子的二次调节,并通过威氏塑性值来控制成品质量。由于切片CR-320胶乳的稳定性受脱气断链工序操作温度影响较大,剧烈的温度变化会造成凝胶,因此要严格控制操作温度。另外,在断链时使用断链促进剂与秋兰姆配合,可以在有效控制成品CR门尼粘度的同时降低门尼粘度的波动。脱气断链工序改进前后CR门尼粘度变化率对比见表2。

表2 脱气断链工序改进前后CR门尼粘度[ML (1+4) 100℃]
变化率对比 %

项 目	停放时间/h	
	4	6
改进前	10	15~20
改进后	2	5

1.4 冷冻转鼓处理工序

将来自脱气断链工序的合格胶乳,用30%的乙酸(含3%质量分数PW)酸化至pH值6.0~6.5,用转鼓冷冻成膜,形成的胶膜经洗涤、挤压脱水,在干燥箱中烘干。通过调整冷却盐水和转鼓转速,控制

胶膜厚度,以保证足够的胶膜强度;清洁干燥箱的支撑杆护套并涂上隔离剂,防止胶膜与干燥箱支撑杆粘连;根据胶膜厚度调整干燥箱的风速与温度,以控制胶膜的干燥程度。不同门尼粘度的CR干燥温度和干燥率见表3。

表3 不同门尼粘度的CR干燥温度和干燥率

门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	干燥温度/℃	干燥率/%
25~35	≤130	80
35~45	140	100
≥45	145	100

1.5 成型

干燥的胶膜经专用设备形成条形胶带,胶带在切胶设备中切成30 mm×10 mm×3 mm的薄片,计量包装。

2 切片CR-320的性能

2.1 生胶性能

工业生产的切片CR-320性能按照GB/T 15257—2008《混合调节型氯丁二烯橡胶CR321、CR322》测试,见表4。

表4 CR-320切片的性能

项 目	CR-320切片批次					GB/T 15257—2008
	1	2	3	4	5	
挥发分含量/%	0.8	1.3	0.6	1.1	1.0	≤1.2%
灰分含量/%	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	≤1.2%
门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	44~50	34~40	42~48	30~38	40~46	25~80
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	44	45	60	44	34	≥25
500%定伸应力/MPa	3.2	2.3	3.0	3.1	3.3	2~5
拉伸强度/MPa	23.2	24.0	24.0	22.4	22.7	≥25
拉断伸长率/%	956	1036	958	960	900	≥900

从表4可以看出,切片CR-320性能基本符合国家标准要求,抗焦烧性能远高于国家标准。

2.2 应用性能

(1) 在电缆护套胶料中的应用

CR的重要用途是用于电缆护套,在护套挤出过程中,块状CR胶料中的焦烧胶粒会造成挤出表面破损和光洁度差等问题,同时受块状CR焦烧性能不稳定的影响,胶料加工安全性能差。采用切片CR-320

的电缆护套胶料可以避免此类问题。切片CR-320电缆护套胶料的性能见表5。

(2) 在汽车胶管中的应用

受使用条件限制,汽车胶管结构复杂,对胶料性能要求较高。CR以其优异的耐臭氧老化性能及中等程度的耐油和耐温性能在汽车胶管胶料中达到一定用量。国产块状CR受其电解质凝胶生产工艺的限制,胶料中易形成焦烧粒子,影响其在汽车胶管中

表5 切片和块状CR-320及其电缆护套胶料性能

项 目	切片CR-320	块状CR-320
纯胶性能		
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	44	42
500%定伸应力/MPa	3.2	3.0
拉伸强度/MPa	22.4	23.0
拉断伸长率/%	968	980
硫化仪数据 (160 °C)		
t_{10}/min	1.52	1.52
t_{90}/min	7.52	4.25
硫化胶性能 (150 °C × 10 min)		
邵尔A型硬度/度	65	63
拉伸强度/MPa	13.4	13.5
拉断伸长率/%	640	650
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10	10

的应用。汽车用空调软管是一种双层结构软管,内层胶主体材料为耐氟里昂的丁腈橡胶,外层胶主体材料为耐臭氧老化的CR。采用切片CR-320作为汽车空调管的外层胶,有利于薄壁胶层的挤出。切片CR-320汽车空调软管外层胶性能见表6。

3 结论

与用传统电解质凝聚胶乳工艺生产的块状CR-320相比,用改进工艺生产的切片CR-320生产过程稳定,胶料中无焦烧粒子,更利于制备电缆护套胶管、

表6 切片CR-320汽车空调软管外层胶性能

项 目	数值
硫化胶性能	
邵尔A型硬度/度	65
拉伸强度/MPa	11.4
拉断伸长率/%	580
100 °C × 70 h热空气老化后	
邵尔A型硬度变化/度	+4
拉断伸长率变化率/%	-20.7
拉伸强度变化率/%	+9.7
3°油浸泡100 °C × 70 h后体积变化率/%	+41
压缩永久变形 (100 °C × 20 h, 压缩率50%) /%	49.7
耐臭氧性能 (40 °C × 70 h, 预拉伸20%, 臭氧含量 50×10^{-6})	0级 (无裂纹)
耐低温性能 (-40 °C × 5 h, 180° 弯曲)	无龟裂及其它缺陷

胶带等薄壁制品,切片CR-320汽车空调软管外层胶的热空气老化性能、耐油性能和耐臭氧性能达到使用要求。

参考文献:

- [1] 张学义. CR-322无盐凝聚冷冻转鼓聚合配方的研制[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20 (4): 201-203.
- [2] 杨晓文, 彭瑞彬, 李丽霞, 等. CR-322冷冻转鼓生产线聚合配方的研制[A]. 氯丁橡胶行业生产技术交流研讨会. 大同: 2002. 17-18.

Production and Application of Neoprene CR-320 Sheet

Zhong Hongyan, Peng Ruibin

(Shanxi Synthetic Rubber Group Co. Ltd., Datong 037000, China)

Abstract: The production process of neoprene CR-320 sheets with coagulation of neoprene latices by freezing salt free agglutination is presented. The production includes polymerization, degassing, and freezing treatment processes. CR-320 sheets have better scorch safety, it is good for thin layer extrusion, and it is suitable for the applications of cable sheathing and automotive hose (outer layer).

Keywords: neoprene; sheet; freezing salt free agglutination; cable sheathing; automotive hose

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织