概　　述

这里将介绍几种氯丁胶胶粘剂和天然胶胶粘剂，并叙述它们在室温条件下用来粘接橡胶帆布运输带的情况。

近年来，胶粘剂的种类越来越多，用途越来越广。不论是国防工业、民用工业、农业，还是人们的日常生活都使用胶粘剂。它具有操作方便，使用简单，效果好等特点，颇受各行各业的欢迎。

胶粘剂的种类繁多。从制造胶粘剂的品种来看，可分为树脂型、橡胶型和橡胶与树脂的混合型三种。氯丁胶胶粘剂和天然橡胶胶粘剂都是属于橡胶型的，它们在橡胶帆布运输带的胶粘中，得到了广泛的应用。

运输带的应用较广，矿山、码头、仓库、烧煤的发电站等，随处可见，因而经常碰到运输带接头的胶接。在室温下粘接橡胶帆布运输带（简称“冷粘”）的工艺，改革了多年来粘接运输带用火烤、汽蒸加热的旧工艺，给运输带的粘接，提供了一种多、快、好、省的方法，给现场施工带来了极大的方便。它与加热式粘接橡胶帆布运输带（简称“热粘”）相比有许多优点。

在冷粘中，常用的胶粘剂主要有氯丁胶胶粘剂和天然胶胶粘剂等。

一、氯丁胶的品种

氯丁胶是合成橡胶中的一种。　GN-A 型及 W 型两种氯

需要全本请访问 www.ertongbook.com

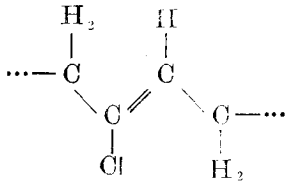
丁胶目前国内外已有大量生产，它们均为通用型氯丁胶。此外，氯丁胶还有其他类型的，如氯苯橡胶、氯丙橡胶和粘接型的氯丁橡胶等。这些氯丁胶的主要原料是氯丁二烯。使用不同的合成材料和合成工艺可制成不同品种的氯丁胶。本书着重介绍我国生产的通用型氯丁胶，即 GN-A型氯丁胶。

二、氯丁胶的一般性质

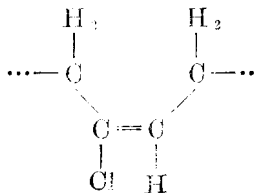
1.分子结构

氯丁胶是 2—氯丁二烯的聚合物。其分子结构有四种形式。其中顺式—1， 4 结构占 88～92%；反式—1， 4 结构占 7～12%； 1， 2 结构占 1.5%； 3， 4 结构占 1%。它们的分子量一般在 20000～950000 之间，其分子结构分别表示为：

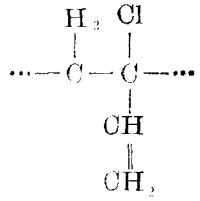
（ 1 ）反式—1 ， 4 结构：



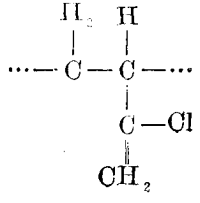
（ 2 ）顺式－1 ， 4 结构：



（3）1，2结构：



（4）3，4结构：



2.性质

（1）稳定性差。由于氯丁胶的分子结构有一部分是1，2加成结构，分子的侧链上有活性较大的氯原子，易在光、热作用下生成氯化氢。这样原来氯原子的位置就剩下自由基，使分子之间易形成交联；此外，又因分子链中含有少量的多硫键S—S，S—S的键能又低于C—S键及C—C键的键能，它易被破坏而断裂成自由基，也使分子之间易形成交联，使原来的线型结构变成网状的体型结构，从而使氯丁胶变质，这样，氯丁胶的稳定性就差些。

（2）耐寒性差。氯丁胶分子结构排列规整，分子侧链上有极性大的氯原子，使其易结晶，这就导致氯丁胶的耐寒性差。

（3）纯胶强力高。氯丁胶分子结构比较规整，容易伸长结晶，它的纯胶强力可与天然胶相比而远优于丁苯橡胶。

此外，它的物理机械性能与天然胶相近似。天然胶、丁苯胶、氯丁胶的物理机械性能见表 1 。

表 1　　天然胶、丁苯胶、氯丁胶的物理机械性能

胶　种	纯胶配合(定温)		炭黑配合(定温)	
	抗张强度(公斤/厘米^2)	伸长率(%)	抗张强度(公斤/厘米^2)	伸长率(%)
天然胶	172～245	780～850	245～314	550～650
丁苯胶	14～21	400～600	175～245	500～600
氯丁胶	210～280	800～900	210～245	500～600

（ 4 ）耐老化性能好。一方面，氯丁胶的稳定性差，另一方面，它的耐老化性能很好。这是因为它的分子链上有很大的氯原子，对双键起了屏障作用，使氧气、臭氧不易接近双键，就不易打开双键而破坏氯丁胶，所以氯丁胶的耐氧、耐臭氧老化性能很好。它耐臭氧龟裂，仅次于丁基胶，而远优于其他橡胶。它耐臭氧龟裂的能力为天然胶的十四倍。各种胶的耐臭氧老化性能见表 2 。

表 2　　各种胶的耐臭氧老化性能

橡胶种类	产生龟裂时间	试验条件
天然橡胶	1.5小时以下	臭氧浓度为 0.017%.
丁苯橡胶	1.3小时以下	温度为 22.2°C，试样
丁晴橡胶	4 小时以下	伸长 25%
氯丁橡胶	21小时以下	
丁基橡胶	35小时以下	

（ 5 ）耐热性能良好。因氯丁胶分子链上有很大的氯原子保护了双键，使双键在热的作用下不易被打开，这就使氯丁胶耐热性能良好。它的工作温度可高于天然胶30～50℃，在短时间内工作温度可允许达150℃，在90～110℃温度下可连续使用四个月。各种橡胶的允许使用温度见表 3 。

表 3　　各种橡胶的允许使用温度和耐燃性

橡胶种类	使用温度界限(℃)	最高使用温度(℃)	脆化温度(℃)	最低使用温度(℃)	耐燃性
天然橡胶	130	70～80	－67～－73	－70	差
丁苯橡胶	140	80～100	－52	－66～－70	差
丁基橡胶	150		－79		差
氯丁橡胶	160	120～150	－40	－32～－42	良
丁晴橡胶	170	100～120	－26	－32～－42	差

（ 6 ）耐燃。由于氯原子的存在，氯丁胶遇炽炭化时，不蔓延，火源离开后，火焰就消失。这是由于分解出的氯化氢附在表面从而隔绝了氧气而使火焰消失。这就是氯丁胶耐燃的道理。各种橡胶的耐燃性能见表 3 .

（ 7 ）化学稳定性良好。由于极性氯原子的存在，使它的耐油、耐溶剂的化学稳定性良好。特别是耐脂肪类油性能良好，但不耐芳香类油及氯化溶剂。它的化学稳定性好，除氧化性很强的酸外，几乎不受腐蚀。

（ 8 ）它是一种半极性橡胶，所以耐电性能不大好。

（ 9 ）有良好的气密性及耐水性。

通用型氯丁胶技术指标见表 4 .

需要全本请访问 www.ertongbook.com

表 4　　通用型氯丁胶技术指标

项目 \ 等级	一级品	二级品
抗张强度（公斤／厘米^2）	≥290	≥270
伸长率（%）	≥950	≥850
永久变形（%）	≤15	≤20
可塑度（威）	0.55～0.65	0.55～0.72
水分含量（%）	≤1	≤1.5
灰分含量（%）	≤1	≤1
防老剂D含量（%）	≥2	≥2
焦烧性能（100℃ 水煮 50分钟）	可塑度下降≤0.07	

三、氯丁胶的用途

（1）电缆的外护层。氯丁胶主要用途之一是作为电缆的外包皮胶。

（2）胶管。

（3）胶带。由于矿山运输带需要很好的耐天候老化性能及耐割切性能等，所以采用氯丁胶是最适宜的。此外，氯丁胶可做防燃及导静电运输带，还可做耐热运输带、三角胶带以及传动带等。

（4）汽车配件。

（5）胶布。

（6）可用作耐热、耐酸碱、耐油、耐化学腐蚀等制品。

（7）胶粘剂。这是氯丁胶的一项重要而又特殊的用途，它能粘金属、皮革、木材、纤维、橡胶等材料。用氯丁胶来粘合雨衣、皮鞋在我国已大量采用。

四、氯丁胶胶粘剂的粘接原理

这里主要介绍我国生产的通用型氯丁胶作胶粘剂的情况。氯丁胶可作胶粘剂的主要原因是：

（ 1 ）氯丁胶的分子结构使它拥有作为胶粘剂所具有的一些特点。这是因为氯丁胶具有极性，而被粘物也大都具有极性。因此，它与被粘物能很好地浸润，排除被粘物的空气，从而使它与被粘物的表面之间紧密接触。当氯丁胶与被粘物接近到一定距离时，就会产生分子之间的作用力，这种作用力使其粘接更牢些。

（ 2 ）氯丁胶的分子结构规整，在常温下结晶能力强。所以在常温下胶接时能把两个被粘物牢固地结合在一起，而且粘合力很强。

（ 3 ）它在两个被粘物中间起着媒介作用。原来两个被粘物靠其他机械力是很难结合在一起的，而且有的被粘物还要求有一定的弹性（如橡胶帆布运输带），这是别的机械力所不能及的。而氯丁胶能与两个被粘物很好地粘合，成了两个被粘物的中间层，把两个被粘物拉在一起。

（ 4 ）随着氯丁胶与被粘物紧密接触的时间的增长，由于分子互相扩散，而它与被粘物之间的界面就不清楚了，这时的粘合会更牢些。

五 、 氯 丁 胶 的 配 合

氯丁胶的配合可分为三个体系，即：硫化体系、防护体系和补强体系。

（ 1 ）硫化体系。硫化体系的作用是使橡胶的线形结构交联成网状的体形结构，使橡胶具有一定的物理机械性能。氯丁胶与天然胶不同，它的硫化剂是并用氧化镁和氧化锌，它们是一些金属氧化物。氧化锌参入交联而生成醚式键，氧化锌的硫化平坦性好，但在加工过程中易焦烧，当与氧化镁并用就可得到良好的效果。氧化镁在低温加工过程中能起防止焦烧的作用，而高温时也能起硫化及促进硫化的作用；氧化镁在制品中还能吸收氯丁胶分解出来的微量氯化氢气体，使制品中的纤维免受损伤，另外，可增加胶料的可塑性及贮存稳定性。但使用氧化镁时，对其质量要求较严格，保存时要严格防潮湿。因氧化镁受潮会吸收空气中的二氧化碳和水变成氢氧化镁和碳酸镁，这时它已不能抑制焦烧，也不能成为酸接受体。因此，一般要求使用锻烧过的氧化镁。对氧化锌的要求就不象氧化镁这么严格，只要求使用一级氧化锌即可。

在氧化镁与氧化锌并用的胶料中，不需要加促进剂。如加了促进剂，并不是为了促进硫化，而是为了别的目的。

（ 2 ）防护体系。防护体系其作用有二：一是在加工过程中防止胶料早期硫化；二是使成品的耐天候老化、耐热、耐磨等性能都好些。氯丁胶的防护剂是醋酸钠。醋酸钠在胶料中是防焦烧的。但是它只在低温加工过程中起防焦烧的作用，而在 135℃以上时则会促进硫化。醋酸钠一般要求使用含三个分子结晶水的醋酸钠。

（ 3 ）补强体系。补强体系的作用是使这种胶料的制成品强力提高。在氯丁胶浆的配方中，补强体系的作用不明显，因为氯丁胶的自身强力就很高。氯丁胶的补强剂是101#树脂。101#树脂主要是起着增加初粘力及粘着力的作用，它

固化后还能增加粘合强力，而且在胶浆的贮存过程中能阻止凝胶的产生。

六、混炼胶的制备

炼胶机前后辊的辊温均保持在45℃以下，通常前辊要低些（在40℃以下），辊距为 2～4毫米。

生胶破料包辊后加料顺序为：加氧化镁——→加促进剂DM——→加醋酸钠——→加101#树脂——→加氧化锌，混合均匀后即可制成片（片厚为 2～3 毫米）。加料顺序要严格，混炼胶的可塑度要求在 0.6～0.65 之间，混炼胶应放在远离热源、避光的屋子里，室温应在18～25℃之间。

通用型国产氯丁胶胶粘剂的配方（按重量）如下：

国产通用型氯丁胶GN-A	100
促进剂DM	1
氧化镁（锻烧）	10
醋酸钠	0.5
101#树脂	5
氧化锌（一级）	10
合　计	126.5

七、胶液的制备

（1）混合溶剂的组成。醋酸乙酯：120#汽油＝2:1

（2）胶液的浓度

（甲）混炼胶：混合溶剂＝1:6（涂第一遍时用）。

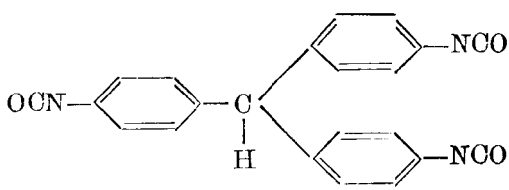
需要全本请访问 www.ertongbook.com

（乙）混炼胶：混合溶剂＝ 1：3～4 （涂第二、三遍时用）。

（ 3 ）搅拌工艺。将混炼胶剪成细条按比例放入盛有混合溶剂的铝或陶瓷容器中，放置二十四小时后开始搅拌，搅拌两小时后，停放四小时，然后再搅拌两小时，这样反复几次，直至搅匀。

（ 4 ）加列克纳。加列克纳的作用是使氯丁胶液加快速度交联，使之与被粘物更牢固地粘着，但它的用量要适当。用量过大会使胶液的交联速度过快，给粘接工艺带来困难，而且使胶粘层发脆；用量不足，会使交联速度过慢，粘着速度降低。

列克纳是对，对′，对″三苯甲烷三异氰酸酯，其分子式为：



（甲）配比。根据实验得出，其最佳配比（按重量）为：

列克纳：胶液＝ 8：100。

视列克纳的质量好坏，可调整最佳配比。如列克纳的质量好，其配比为：

列克纳：胶液＝ 7：100。

若列克纳质量不大好，其配比可为：

列克纳：胶液＝ 10：100。

（乙）要做到现配现用，用多少配多少，配好后在四小

时内用完。

（丙）未加列克纳的胶液，在贮存时要注意，应放在远离热源，温度适宜(20～25℃)，避光的屋子里；每隔两天搅拌一次，用前仍须搅拌；液面要保持有五毫米高的溶剂层，以保证液面浓度正常。

八、氯丁胶溶剂的选择

胶液属于高分子浓溶液，高分子溶液的溶解过程是系统自由能降低的过程，但不同溶剂可引起系统中不同熵的变化和热焓的变化，由此导致自由能降低的程度也不同。良性溶剂的分子与大分子链段有很大的吸引力，当这种吸引力超过了大分子链段间的吸引力时，溶剂分子就阻挠了大分子间的吸引，从而阻挠了凝胶现象。

溶剂挥发的速度也很重要。太快了，涂的胶浆层最表面会很快成膜而使下层的溶剂难挥发出去，形成海棉状态，降低了粘着力；太慢了，会影响粘接速度，溶剂挥发不充分也影响粘着力。

能够溶解氯丁胶的溶剂较多，如苯、甲苯、四氯化碳、甲乙酮、醋酸乙酯与120#汽油等。苯、甲苯、四氯化碳毒性都较大，且苯做溶剂时胶液凝胶现象严重。醋酸乙酯与汽油均为氯丁胶的不良溶剂，但由于氯丁胶的内聚能介于二者之间，所以，当醋酸乙酯与汽油混合后的溶剂就能很好地溶解氯丁胶。醋酸乙酯与汽油的最佳混合比为醋酸乙酯：汽油＝2∶1。

选择一种胶的溶剂时，一般应满足以下几个原则：

（1）具有良好的溶解性能。

（ 2 ）具有良好的化学稳定性。

（ 3 ）具有适当的挥发速度。

（ 4 ）较小的毒性。

（ 5 ）来源方便，成本低廉等。

九、氯丁胶胶液的基本特性

（ 1)粘着强度。用该胶液将织物与金属粘合,让其在室温下自行硫化，二十四小时后在拉力机上试验，试验结果见表 5 。由表 5 可见，织物与金属粘着强度较高，拉力机并未把接口处拉断而是布断了。

表 5　　织物与金属粘着强度

试样规格(毫米^2)	90×100	90×160	90×210
实测负荷(公斤)	500	950	1200
结　果	布　断	布　断	布　断

（ 2 ）可塑度。表 6 列出了塑炼时间与可塑度及凝胶含量的关系。由表6可知，当塑炼时间适当增加时可塑度随着增加，而凝胶量却随之减少，但时间增加太长也无用，因可塑度到一定程度时再增加塑炼时间，可塑度不会有明显增加。

（ 3 ）凝胶时间。几种溶剂对凝胶时间的影响见表 7 。由表 7 可见，醋酸乙酯加汽油是氯丁胶的良好溶剂。

（ 4 ）胶液的粘度与时间的关系。表 8 表示在粘度变化很大的情况下粘度与时间的关系。表 9 表示在粘度变化不很严重的情况下粘度与时间的关系。

表 6　　塑炼时间与可塑度及凝胶含量的关系

塑炼时间(分)	可塑度(威)	凝胶含量(%)
0	0.31	52
10	0.52	0.5
30	0.62	0.0

表 7　　几种溶剂对凝胶时间的影响

溶剂名称	醋酸乙酯＋汽油	苯＋汽油	苯＋汽油	苯
比例	2:1	3:1	2:1	1
50～60°C时的凝胶时间(天)	32	26	26	23

表 8　　胶液的粘度与时间的关系

时间(天)	1	10	15	20	25	30	40	60	80
粘度(秒)	17.5	24.5	33.5	无法测定	无法测定	60.4	38.1	33.8	29.3

表 9　　胶液的粘度与时间的关系

时间(天)	10	20	30	40	50
粘度(秒)	20.4	26.8	117	90.2	47

（ 5 ）不同可塑度的生胶对胶液凝胶的影响，见表10。表10表明，可塑度越大，凝胶量越少。

综上所述，在配方固定的情况下，影响该胶液质量的因素大致有以下几点：

表 10　　不同可塑度的生胶对胶液凝胶的影响

项　　目		结　　果		
外　　形		深红色片状固体，硬度大（指甲用力接触后不留指甲痕迹）	棕色块状固体，硬度中等（指甲用力接触后留下的指甲痕迹不明显）	浅黄色块状固体，硬度小（指甲用力接触后留下明显的指甲痕迹）
可塑度（威）	未塑炼	0.23	0.34	0.50
	塑炼5分钟①	0.26	0.40	0.56
	塑炼10分钟	0.28	0.40	0.58
防老剂D含量（%）		2.8	3.5	4.7
凝胶量（%）②		60.9	18.0	6.7
粘度（秒）③		13.2	10.5	8.5
凝胶时间（天）（50～60°C停放）		26	30	32

注　①塑炼条件：6×12吋开放式炼胶机，辊距为 1 ～ 2 毫米，辊温32°C以下。

②凝胶含量：未塑炼的生胶剪碎后，以100分（按重量比）的苯为溶剂，测定不溶部分的含量。

③胶液粘度：运用ΦЭ-36Б型粘度计在20°C的恒温水溶液中测定胶液流出时间。

（ 1 ）时间。胶液粘度随时间变化，其变化曲线基本上是抛物线形。

（ 2 ）氯丁胶的可塑度。一般氯丁胶的可塑度大些，胶液质量好，可取0.6～0.65。

（ 3 ）防老剂D。随防老剂D的消耗量增加，凝胶增加，影响胶液质量。

（ 4 ）浓度的大小。

（ 5 ）溶剂的品种。

（ 6 ）胶液的贮存温度。一般贮存温度为 20～30℃，贮存期约为 3 ～ 4 个月。

（ 7 ）氧化镁的质量。

（ 8)混炼工艺。

十、氯丁胶胶粘剂在冷粘橡胶帆布运输带上的应用

（一）冷粘工艺过程

我们使用氯丁胶胶粘剂对宽度为650毫米和800毫米的橡胶帆布运输带冷粘了二十多个接头，经两年多时间的使用考验，质量符合要求，完全可以与热粘的方法相媲美。冷粘的工艺过程简述如下：

（ 1 ）胶带接头的处理

根据胶带宽度的大小，将接口切成与胶带直边成 $\alpha=30°\sim60°$ 的斜角，若胶带窄则斜角小；胶带宽则斜角大，如图 1 所示。然后将帆布按单层（或双层）撕开，切成斜台阶形。上、下层面胶粘附在原来的帆布上，不要撕掉。切裁时应保证两接头贴合严密，使其端头处相互间的缝隙 a 不大于 1 毫米，如图 1 所示。切割帆布时下刀要轻重适宜，不要损伤其他帆布层。

台阶数通常为 3 ～ 5 个，例如 650 毫米宽 4 层帆布的胶带，切裁为三个台阶，每个台阶长 L 为150～200毫米，其中每层帆布为一个台阶，上、下层面胶各粘附在一层帆布上。800毫米宽 6 层帆布的胶带切裁为三个台阶，每个台阶长 L 为250毫米。中间两个台阶各为二层帆布，上、下层面胶各粘附在一层帆布上。接头的长度 l 尚未找出准确的式子

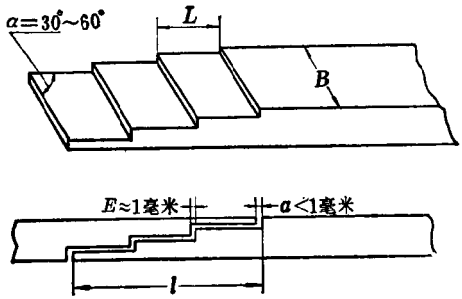


图 1　接头的切裁

α— 胶带直边与接口斜边的夹角； B—皮带宽； a—接头处相互间的缝隙尺寸； l—接头长度； L—每个台阶长度； E—各阶梯接缝缝隙尺寸

计算，从实验看，650毫米宽的胶带，其接头长度不应少于400毫米；800毫米宽的胶带,其接头长度不应少于600毫米。

胶带接头的方向如图 2所示。这样做的目的，是为了避免头部辊筒的清扫器反复撕剥粘上的接头。

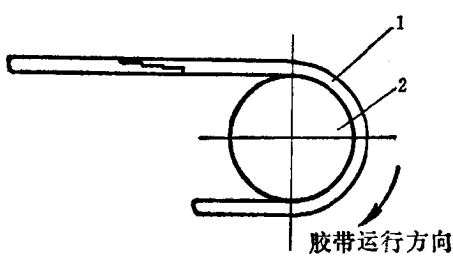


图 2　胶带接头的方向

1—胶带，2—头部辊筒

切裁好的接头，用木工锉把残存的橡胶锉干净。为了使残胶容易脱落，可放适量汽油，将阶梯面的帆布浸湿。汽油

切勿过量，否则会引起面胶变形。如果帆布面有剩余残胶，而使新鲜的胶浆不能直接粘附在帆布上，会大大减少粘着力。实验表明，未经清除剩余残胶的接头的抗剥能力大约为清除干净剩余残胶的接头的抗剥能力的80%。打磨时，必须注意不要损伤帆布。

将两接头合拢较正，看是否贴合严密，面胶以外各阶梯接缝处的接缝宽度 E应为 1 毫米左右，而面胶处的接缝宽度 a 则应小于 1毫米，如图 1所示，若产生错缝，应重新修整。接头修整的好坏，对胶接质量和外观都有很大影响。修整好的接头，应用汽油将表面上的残胶、油垢、脏物等清洗干净。

（ 2)刷 胶

清洗好的两个接头，待汽油充分挥发，帆布干透以后，就可以刷胶，一般刷三遍。

刷第一遍的胶浆略稀（溶质:溶剂= 1:6 ），刷第二、三遍的胶浆稍浓（溶质 :溶剂= 1:3～4 ）。

若胶液浓度太大，则应加适量的溶剂调稀。

刷胶要均匀，不可乱刷，不宜太厚。太厚时，由于溶剂得不到充分挥发，在薄层上存在汽泡，形成海棉状，致使粘着力大为下降。

刷第二遍胶时，必须待第一次刷的胶液充分挥发，干透以后（以不粘手为宜）。

同样道理，刷第三遍。

（ 3)接头的合拢

待刷第三遍的胶液干后，可将两接头合拢。从接头的一端起，由中间向两侧粘合，以利于空气向旁边排出，必须使接头的阶梯粘合位置正确。因为一旦合上，就很难撕开，即

需要全本请访问 www.ertongbook.com