

257

几种胶液及其在 冷粘运输带上的应用

陈立騫 宋惠颜

水利电力出版社

几种胶液及其在 冷粘运输带上的应用

陈立骞 宋惠颜

水利电力出版社

几种胶液及其在冷粘运输带上的应用

陈立寿 宋惠颜

*

水利电力出版社出版

(北京德胜门外六铺炕)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 1印张 18,000字
1979年5月第一版 1979年5月北京第一次印刷
印数 00001—10660册 每册 0.10元
书号 15143·3478

目 录

概 述

一、氯丁胶的品种	1
二、氯丁胶的一般性质	2
三、氯丁胶的用途	6
四、氯丁胶胶粘剂的粘接原理	7
五、氯丁胶的配合	7
六、混炼胶的制备	9
七、胶液的制备	9
八、氯丁胶溶剂的选择	11
九、氯丁胶胶液的基本特性	12
十、氯丁胶胶粘剂在冷粘橡胶帆布运输带上的应用	15
十一、通用型氯丁胶—101 ⁺ 树脂胶粘剂简介	21
十二、天然胶胶浆在冷粘上的应用	24
结束语	26

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

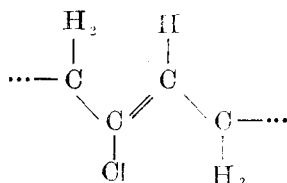
丁胶目前国内外已有大量生产，它们均为通用型氯丁胶。此外，氯丁胶还有其他类型的，如氯苯橡胶、氯丙橡胶和粘接型的氯丁橡胶等。这些氯丁胶的主要原料是氯丁二烯。使用不同的合成材料和合成工艺可制成不同品种的氯丁胶。本书着重介绍我国生产的通用型氯丁胶，即 GN-A 型氯丁胶。

二、氯丁胶的一般性质

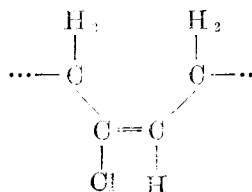
1. 分子结构

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：

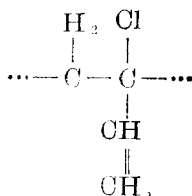
(1) 反式-1, 4 结构：



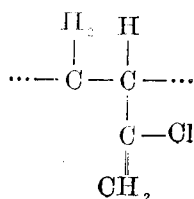
(2) 顺式-1, 4 结构：



(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 $\text{S}-\text{S}$, $\text{S}-\text{S}$ 的键能又低于 $\text{C}-\text{S}$ 键及 $\text{C}-\text{C}$ 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%， 温度为22.2℃，试样 伸长25%
丁苯橡胶	1.3小时以下	
丁腈橡胶	4小时以下	
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 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$, 在短时间内工作温度可允许达 150°C , 在 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 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 ($^{\circ}\text{C}$)	最高使用温度 ($^{\circ}\text{C}$)	脆化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	最低使用温度 ($^{\circ}\text{C}$)	耐燃性
天然橡胶	130	$70\sim 80$	$-67\sim -73$	-70	差
丁苯橡胶	140	$80\sim 100$	-52	$-66\sim -70$	差
丁基橡胶	150		-79		差
氯丁橡胶	160	$120\sim 150$	-40	$-32\sim -42$	良
丁腈橡胶	170	$100\sim 120$	-26	$-32\sim -42$	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。

表 4

通用型氯丁胶技术指标

项 目	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°C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。氧化锌参与交联而生成醚式键，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

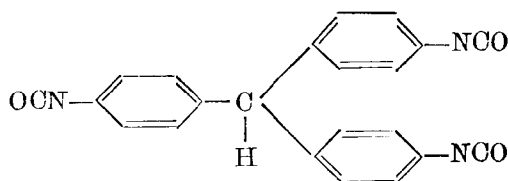
（甲）混炼胶：混合溶剂=1:6（涂第一遍时用）。

(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($20\sim 25^{\circ}\text{C}$),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,形成海绵状态,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: