

氯丁橡胶

(苏) Н. Д. Захаров

Хлоропреновые каучуки и
Резины на их основе
издательство «химия» 1978г.

任德民译 陈根度 刘怀荣校

2

266; 1

一九八〇年八月

前 言

氯丁胶是工业合成弹性体中最早的生胶之一，但至今仍保持着它的实际意义。其生产和需求量按现代发展速度在继续增长。这是由氯丁橡胶的特殊性能所决定的：耐燃性，对各种形式老化，例如耐臭氧和耐大气老化的高稳定性，对石油产品和一些腐蚀介质有满意的稳定性，对许多表面有优异的粘合性能，与各种弹性体有良好的相溶性等。上述这些性能与橡胶的弹性和机械性能相结合，使橡胶具有高的疲劳耐久性和耐磨性。

氯丁胶主要消耗于生产橡胶工业制品（ПТИ）和电气工业，它们耗用75%氯丁胶的总产量。各国生产的氯丁胶品种各不相同。像美国这样的国家，生产了大量品种的弹性体，氯丁胶在生产各类橡胶制品中的耗用情况是：

模压制品	40~50
胶管	15~20
各种用途的胶液和粘合材料	10~14
电线和电缆	10~15
汽车用制品和另件（除轮胎外）	12~20
运输带	9
轮胎和轮胎修补材料	3
其它制品	5

氯丁胶应用于制造建筑业用的胶液和粘合材料发展很快，而在生产电线和电缆方面则有减少的趋势。

内 容 提 要

本书系苏联“化学”出版社1978年出版，书中叙述了氯丁胶及其胶料的结构、性能和加工特性，叙述了氯丁橡胶的特性及其应用范围。

本书可供合成橡胶工业和橡胶加工工业部门的工程-技术人员和研究工作者阅读，也可供有关高等院校师生参考。

Н.Д. ЗАХАРОВ

Хлоропреновые каучуки и

резина на их основе

издательство «Химия» 1978г.

任德民译 / 滕振度 / 刘怀荣校

目 录

前 言

第一章 氯丁胶的类型、结构、及某些物理—化学

性质..... (1)

§ 1.1 类型及结构..... (1)

§ 1.2 一些物理性质..... (10)

§ 1.3 化学性质的特点..... (13)

第二章 氯丁胶胶料主要配合剂的选择..... (18)

§ 2.1 硫化剂..... (18)

§ 2.1.1 金属及金属氧化物..... (19)

§ 2.1.2 金属盐类..... (23)

§ 2.1.3 无硫硫化用促进剂..... (25)

§ 2.1.4 硫黄—氧化物体系..... (30)

§ 2.1.5 硫化氢及某些含硫化合物..... (38)

§ 2.1.6 过氧化物及其他自由基给予体..... (38)

§ 2.1.7 醛类、多胺类及其它多官能团化合物..... (40)

§ 2.1.8 树脂类..... (40)

§ 2.1.9 辐射..... (43)

§ 2.1.10 硫化剂作用机理和交联网结构的基本
概念..... (47)

§ 2.2 填充剂和补强剂..... (52)

§ 2.3 增塑剂	(55)
§ 2.4 防老剂	(58)
第三章 氯丁胶及其胶料的主要工艺性能	(62)
§ 3.1 工艺性能与生胶结晶能力的关系	(62)
§ 3.2 氯丁胶的塑—弹性质	(71)
§ 3.3 机械加工对氯丁胶结构和性能的影响	(76)
§ 3.4 胶料的早期硫化倾向	(83)
§ 3.5 胶料的粘性	(90)
§ 3.6 胶料加工时的性状	(92)
§ 3.6.1 胶料的制造及其收缩率	(92)
§ 3.6.2 胶料的压出	(98)
§ 3.6.3 胶料的压延	(101)
§ 3.7 贴合性能和粘着性	(104)
§ 3.8 氯丁胶与聚合物、织物和金属的粘合	(105)
§ 3.9 硫化动力学和硫化条件	(109)
第四章 氯丁胶的性能及其与胶料组成的关系	(121)
§ 4.1 硫化胶的结晶作用	(122)
§ 4.1.1 硫化胶的结晶作用与交联度的关系	(122)
§ 4.1.2 硫化胶的结晶性与硫化剂性质的关系	(126)
§ 4.2 室温下的强度和应力—应变的关系	(130)
§ 4.3 高温强度(耐温性)	(138)
§ 4.4 撕裂强度	(143)
§ 4.5 弹性	(145)
§ 4.6 耐寒性	(147)
§ 4.7 耐磨性	(153)
§ 4.8 耐热老化性	(155)

§ 4.9 耐光和耐臭氧老化性.....	(168)
§ 4.10 耐大气老化性.....	(181)
§ 4.11 压缩永久变形.....	(186)
§ 4.12 耐疲劳性.....	(192)
§ 4.13 耐水性.....	(196)
§ 4.14 对腐蚀性介质作用的稳定性.....	(203)
§ 4.15 耐油性.....	(209)
§ 4.16 耐燃性.....	(212)
§ 4.17 热物理性能和电性能.....	(217)
附 录	(225)
参考文献	(227)
名词索引	(267)

第 一 章

氯丁胶的类型、结构及某些 物理—化学性质

§ 1.1 类型及结构

现生产的氯丁胶的种类很多，由于聚合条件，所用调节剂和稳定剂的用量和性质，共聚单体的配比和性质以及共聚物的组成不同，生产的氯丁胶在贮存稳定性、结晶能力、制造着色橡胶的可能性、粘度和工艺性能等方面也各不相同。

根据用途和调节分子量的方法，各类生胶可分为以下四种：

1. 硫黄改性的通用型氯丁胶*，它用二硫化秋兰姆调节氯丁胶的分子量；
2. 硫醇调节通用型氯丁胶（不含硫黄）。
3. 只用做胶粘剂的专用型氯丁胶。
4. 具有一定特性的专用型氯丁胶。

氯丁胶的主要生产国家有苏联、美国（杜邦及比塔罗—得克斯）、西德（拜耳）、法国（滴士丢涉）、日本（旭化、电气化学和东洋曹达）和英国（杜邦）⁽²⁾。分别取名为：纳依里特（Наирит）、尼奥甫冷（Neoprene）、比塔罗—得

*也称硫黄调节生胶。

克斯尼奥甫冷 (Petro-Tex Neoprene)、拜耳氯丁 (Bayerprene)、布达克罗 (Butaclor)、尼奥甫冷 (Neoprene)、电化氯丁 (Denka chloroprene) 及斯开甫冷 (Skyprene)。标记各异, 但均以分子量调节方式、结晶性、粘度或其他性能为基础(2, 3, p. 246, 4, p. 50, 5, p. 333, 6)。^{*}

苏联采取下列标记:

硫黄调节通用氯丁胶—C P。

硫醇调节氯丁胶—II。

并用调节剂调节氯丁胶—KP。

硫黄和硫醇调节的通用型氯丁胶在结构和性能上差别很大。工业生产的氯丁胶还有氯丁二烯与二氯丁二烯、丙烯腈及二异丙基苯等其他单体的共聚物。

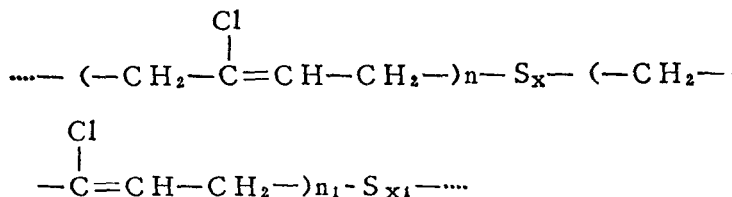
弹性体的分子结构随调节剂类型、聚合条件、以及在共聚场合下随单体的组成和配比而变化(5, p. 367, 7, p. 752)。

美国卡洛赛斯(Карозерс)和苏联克里彭斯基(Клебанский)及同事最先进行了测定氯丁胶结构的工作。查明了聚氯丁二烯有三种类型: α -、 μ -和 ω -型。 α -型聚氯丁二烯是一种可溶的线性聚合物; ω -型是一种硬质不可溶、高度结构化了了的聚合物, 而 μ -型则是一种具有稀疏网状结构, 但不影响分子链柔性的聚合物。根据分子结构的最新概念, 聚氯丁二烯可用图1.1的示意式表示⁽³⁾。由于存在第二单体, 共聚体的分子结构就更为复杂且规整性更小。据红外光谱数据, 共聚物中的氯丁二烯链节可以任意顺序结合, 而且占据一定位置的链节的比例仍与同一条件制备的均聚物中的相同^(3, p. 239)。

用硫黄调节聚合时, 硫黄成为聚合物的组成, 根据莫歇

^{*} 3, p. 246为文献3, 第246页, 下同。

里 (Мошель) 和克里彭斯基及同事的资料^(5, p. 373), 这一独特结构形式的共聚物为:



式中, $n = 80 \sim 110$; $x = 2 \sim 6$ 。

表1.1 列出了聚合温度313 K时, 成批制得的氯丁胶的微观结构数据。

表1.1 四种成批生产的氯丁胶的微观结构⁽⁹⁾

胶 种	聚合物中所含链节, %			
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2-	3,4-
纳依里特C P	11.8	87.0	0.7	0.5
纳依里特KP	11.9	86.8	0.1	1.2
纳依里特II	11.7	87.2	0.5	0.5
尼奥甫冷W	12.8	86.0	0.7	0.5

聚合的配方和条件 (分子量调节剂、聚合引发剂和乳化剂的品种及用量, 转化率, 氯丁二烯纯度以及聚合温度) 以及聚合物的分离过程和后处理, 都对氯丁胶的分子结构和性质, 包括分子量和分子量分布有很大影响^(5, p. 371, 7, p. 752)。

生胶的分子量及其分布是其重要的结构特征。氯丁胶的分子量分布曲线大体与天然胶相似。其中, 硫黄调节氯丁胶:

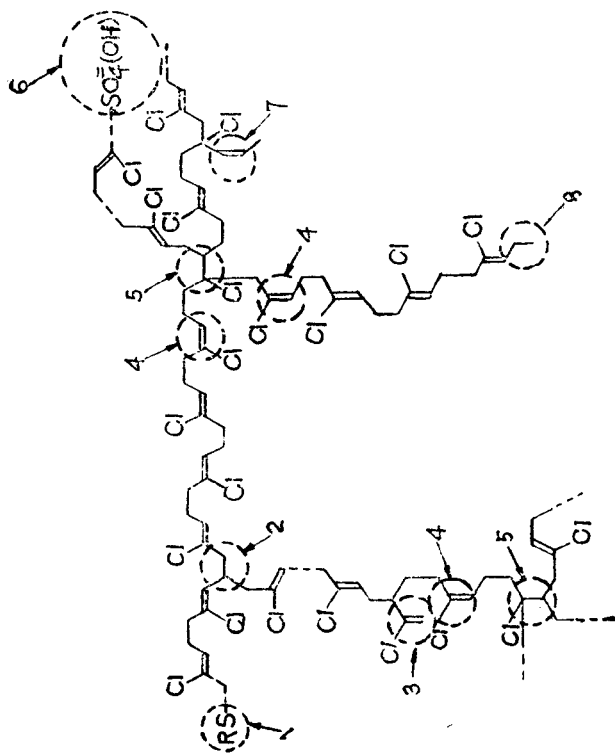


图1.1 硫醇调节聚合氯丁胺分子结构单元示意图

的分子量分布曲线近似于素炼过的天然胶，但不同点是具有更多的高分子级份^(7, p. 753)。然而，分子量分布是聚合物最易起变化的结构特征之一。因此，即使一种生胶也有不同的分子量分布曲线，而反映在性能上则具有明显差别。凝胶含量也有很大作用。这些问题将详述于后。

生胶的结晶能力对其贮存和加工时的性状起着非常重大的作用。因此，某些生产厂家将它反映在生胶的商品牌号上。反式聚氯丁二烯是结晶化速度相当快的弹性体。下面列出表征聚氯丁二烯的主要结晶化参数^(10, p. 54)：

温度, K	
结晶温度	243—323
最大结晶速度的温度	263
结晶的平衡熔化温度	353
263 K下硫化胶的结晶半周期, 秒	$6 \times 10^3 \sim 6 \times 10^5$
晶型	斜方晶型
晶格参数, 10^{-10} 米	
a	9.00
b	8.23
c	4.79
密度, 公斤/米 ³	
结晶生胶	1657
无定形生胶	1229
熔化热, 千焦耳/克分子	8.4

但是，上述参数仅表征结构最规整的聚合物。聚合物的结晶倾向及其过程的一些参数都随规整程度而变化。因此，

不同条件下制得的工业生胶，其结晶速度和结晶程度彼此各不相同。曾经表明^(7, p. 753)，聚合条件的变化对聚氯丁二烯的结晶能力影响很大。聚合温度升高，因增加了顺式-1,4链节的含量和破坏了结构的规整性，从而导致了最大结晶度下降，结晶速度减慢，结晶的熔点降低及晶体缺陷增大^(7, p. 753, 11)。业已确定，随着分子量增高，结晶的程度和熔点降低⁽¹²⁾。此外，在中等分子量值范围内，结晶度曲线略有回升（图1.2）。作者用支化作用的影响来解释这一现象。支化度增加能使结晶的程度和熔点降低。但是，长支链能参与晶体的生成。当支化度高时，结晶的特点是有诱导期，且结晶的增长速度以及过程的总速度最低⁽¹³⁾。

在硫黄存在下聚合氯丁二烯时，生成了由双硫和多硫键连结的聚氯丁二烯链段。因此，分子链的规整性也受到破坏，其结晶倾向较硫醇调节聚合物稍有降低^(10, p. 159)。但是，链规整性的破坏和结晶倾向性的降低，在与少量其他单体共聚时表现得最为明显。

生胶的结晶性不仅与聚合有关，而且还与聚合后的生胶分离和加工条件有关。业已查明⁽¹⁴⁾，延长清洗聚合物的时间时，结晶速度在清洗开始时减慢，尔后加快。这是因为在清洗开始阶段，从生胶中清除了起结晶中心作用的无机盐，而后随着清洗时间延长，迟延结晶的乳化剂余渣亦被清除。

由于上述原因，工业氯丁胶的结晶参数差别很大（表1.2）。表1.2中的数据是在最大结晶速度的温度263 K时测出的。表中系数K表征弹性体的结晶能力，是按文献所供方法测定的^(10, p. 82)。

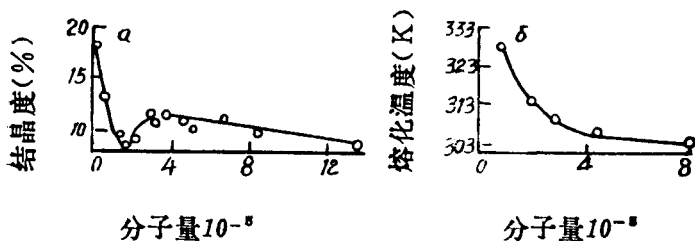


图1.2 结晶度(a)和结晶熔化温度(δ)与氯丁胶分子量的关系⁽¹²⁾

表1.2 一些氯丁胶的结晶化参数^(15, 16)

生胶牌号	K	结晶半周期, 小时	晶体直径, 微米	最大结晶度, %
纳依里特C P—50	0.50	70	2	—
纳依里特C P—100	0.48	65	2	—
尼奥甫冷G N—A	0.27	—	—	—
纳依里特K P—50	0.51	70	20	11
纳依里特C T C	0.26	20	—	—
纳依里特II*	—	30	—	17
尼奥甫冷W*	0.15	36	7	16
尼奥甫冷WM**	—	38	—	—
电化氯丁 M—40*	—	45	—	9
拜耳氯丁 230	0.27	18	—	—

尼奥甫冷 G R T	0.59	95	—	—
尼奥甫冷 W X **	—	78	—	—
尼奥甫冷 W R T	0.68	175	7	—
电化氯丁 S—40	—	—	8	—
纳依里特 II T	—	—	—	26
纳依里特 III	0.5	0.1	1.5	27
尼奥甫冷 A D	—	0.3	—	—
尼奥甫冷 A C	0.11	6.0	2	—
拜耳氯丁 320	0.09	0.15	—	—
电化氯丁 A—90	0.10	40	26	—
电化氯丁 M—120	0.05	—	8	—

* 最大结晶速度的温度 295℃。

** 最大结晶速度的温度 273℃。

应当指出，即使将认为属同一类型（如纳依里特 II、尼奥甫冷 W 和电化氯丁 M—40）的生胶性能进行对比时，虽然生胶分子结构的主要参数十分接近，但其结晶程度和速度却有极大差别。

在布赫娜（Бухина）的专著中⁽¹⁰⁾，详细论述了以不同方法研究聚合物的结晶作用及其与温度和变形的关系。因为基本原理亦适用于氯丁胶，所以无须赘述。

超分子结构对聚合物的性能影响很大。卡尔金（Каргин）及其学生们曾指出，不能认为大分子在聚合物体内都是完全杂乱排列的，就是不规则结构的无定形聚合物，其大分子也能相当规整地按几何形状构成很高的规整性^(17, p. 28)。这类结构也是十分复杂的体系。例如，许多生胶，其

中包括氯丁胶，它们的硫化胶的带状结构都是由更精细的结构组成的。由于结晶性，所以在氯丁胶中实际上存在着各种主要类型的超分子结构。借助电子显微镜对几种氯丁胶（纳依里特C P，尼奥甫冷W、W R T和A C）结构形成的不同阶段进行观察，发现了刚由溶液制造的胶膜具有带状结构，而后由于生胶的结晶倾向，便形成了细纤维状。在带状及细纤维状结构的基础上，便形成了针状结晶；最后以形成球体而结束结构化作用。在研究尼奥甫冷W和纳依里特C P在溶液中的结构化作用时，也发现了形成超分子结构的这种阶段性。具有快速结晶特性的尼奥甫冷A C立刻就会形成具结晶结构的薄膜；尼奥甫冷W R T的薄膜在结构上与无定形胶类似。溶剂的品种会对结构化速度发生影响，但对所生成的结构特性却无影响；薄膜的机械性能首先不是由大粒晶体生成物，而是由较小的球粒结构所决定的，这种球状结构遍布于整个薄膜体积内。

生胶体内的结晶作用伴随着形成更小的结构单元^(10, P. 106)。不同生胶在室温下形成园球型或颗粒状的结晶，其直径在1到30微米之间（见表1.2）。2—3微米的小颗粒乃是单晶薄层的聚集体。以纳依里特HII为例⁽¹⁸⁾，球状晶体的增长开始于杆状晶核，继而通过枝状支化向三维空间发展；此时球状晶体的增长又与新出现的晶核发生竞争。随着薄膜的贮存，球状结晶直径逐渐增大；例如纳依里特JIHT薄膜中的球状结晶，经过两个月就由1.5—2微米增大到2.5—3微米⁽¹⁹⁾。

制造氯丁胶的过程和条件也影响到晶体结构的特性。聚合温度升高或转化率增大，都使球状结晶的尺寸减小；提高

转化率能使结构化速度提高。曾注意到结构特性和其完整程度的差别：聚合度降低时，生成的结晶更规整⁽²⁰⁾。实践证明，足够高温（338K）下聚合制得的生胶，并且以前认为是无定形的生胶，也是由 10^{-3} 微米数量级范围的小晶体组成的。在同样的聚合温度下，硫黄调节的氯丁胶比硫醇调节的晶体的尺寸范围要大些。

聚合物的支化度还对生成结晶的均匀性有影响⁽¹³⁾：支化度较低的聚合物，有较均一的球状结构。支化度增高时，结晶结构的差异增大⁽²⁰⁾。在生胶的制造和加工过程中，也能形成各式各样的微观缺陷。

如同其它弹性体一样，氯丁胶的晶体结构是足够复杂的，且至今尚未阐明。有关晶体的现代概念已有专著论述⁽¹⁰⁾，但仍需指出，缺陷的程度，或反言之结构的完整程度，在很大程度上与结晶的条件有关，就中变形和温度起着重要的作用。

§ 1.2 一些物理性质

氯丁胶可做成块状、片状或颗粒状，其颜色可由浅色、近乎白色到银灰色及浅褐色。贮存后的颜色按所用稳定剂的品种而有所改变。生胶的密度依其组成而变动于1200—1250公斤/米³之间。

氯丁胶易溶于芳族烃和氯化烃，难溶于脂肪族烃。在各种酮和酯中的溶解度差别很大。例如，它们易溶于甲乙酮和环己酮，而在丙酮中只剧烈溶胀^(4, p. 31)。它们也能溶于某些混合溶剂，如环己烷—甲苯，乙酸甲酯或乙酸乙酯—甲苯，甲乙酮—甲苯，丙酮—汽油—甲苯或二甲苯，丙酮—汽

油—甲乙酮^(21, P. 44)。氯丁胶的某些品种即使长期贮存后, 不素炼亦能完全溶解, 而另一些品种(如硫黄调节型)刚制备出来时, 能完全溶解, 但贮存后则必须素炼才能完全溶解。根据生胶的类型和溶剂的种类, 溶液粘度变化的范围很广。甚至一种生胶在不同的溶剂中的粘度就能相差一个数量级^(21, P. 164)。一般来说硫黄调节氯丁胶的溶液粘度低于硫醇调节胶的粘度。在提高聚合温度和在转化率充足时, 生胶的溶解度降低^(7, P. 753)。

下面列出一系列氯丁胶(尼奥甫冷)—溶剂系统的相互作用参数 μ_0 ⁽²²⁾。它广泛用于表征硫化网的结构特性:

	μ_0		μ_0
戊烷	1.129	十二烷	1.21
己烷	0.891	十六烷	1.477
庚烷	0.850	环己烷	0.686
辛烷	1.138	苯	0.263
癸烷	1.147	二氯甲烷	0.533

分析大量文献数据, 内聚能的密度⁽²²⁾波动于 34.2 到 39.0, 故认为其平均值为 37 (千焦耳/厘米³)^{1/2}。

虽说氯丁胶分子链上存在着极性的氯原子, 但与乙烯类聚合物的分子比较, 氯丁胶分子仍具有很大的柔顺性, 而且与聚丁二烯或聚异戊二烯的柔顺性相差不大。在研究其稀溶液的流体动力学性质及光散射时已经确定了这一事实⁽²³⁾。聚合温度在 283—313K 范围内变化所引起的聚合物结构的一些变化, 实际上对大分子在稀溶液中的热力学和构型性质没有影响。

随聚合温度降低而链的规整性提高, 会导致分子内和分