

刘印文 刘振华 编

氯丁橡胶配合、 加工与应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

氯丁橡胶配合、加工与应用

刘印文 刘振华 编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

氯丁橡胶配合、加工与应用/刘印文, 刘振华编.

北京: 化学工业出版社, 2001.10

ISBN 7-5025-3123-8

I. 氯… II. ①刘…②刘… III. ①氯丁橡胶-生产工艺②氯丁橡胶-配方 IV. TQ333.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13626 号

氯丁橡胶配合、加工与应用

刘印文 刘振华 编

责任编辑: 宋向雁

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 7¼ 字数 164 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3123-8/TQ · 1350

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

氯丁橡胶是一种开发较早，综合性能较好，用途较广泛的通用合成橡胶。氯丁橡胶是一种多用途弹性体，主要表现在它具有比通用烃类弹性体具有更宽的温度使用范围和优良的物理性能。例如氯丁橡胶具有优良的阻燃性，是矿山、船舶理想的阻燃电缆、阻燃运输带和导风筒材料，还常用作汽车、飞机和发动机的点火电线，以及原子能发电厂的控制电缆、大量的电话电线，其安全使用期比天然橡胶长两倍。由于氯丁橡胶具有良好的耐油、耐化学腐蚀、耐热性，被广泛应用于制造耐油橡胶制品及各种胶管、胶带，特别是耐热运输带、耐油和耐酸碱胶管。氯丁橡胶具有良好的密封性，在以汽车为代表的行业中，其密封部位越来越多的采用氯丁橡胶制造密封件，例如密封窗条和软管及各种密封垫圈。由于氯丁橡胶良好的耐天候老化和耐屈挠性，被广泛用于制造铁路轨枕垫、桥梁支座和伸缩缝、矿井升降车和油槽基础的支承垫。氯丁橡胶还可用作印染、印刷、造纸等工业用胶辊，以及气垫、气袋、水坝、救生用具、帐篷用胶布、工业用衬里、涂料、机械零件等模压制品或共混改性制品。以氯丁橡胶为主要原料制造的胶粘剂具有良好的粘合性和耐老化、耐油、耐化学药品性，故粘合基材的适用范围较广，主要用于金属、木材、玻璃、硬聚氯乙烯和各种硫化胶、皮革等材料的粘合。

随着现代工业的发展和技术的进步，氯丁橡胶的用途越来越广，用户的要求也越来越苛刻，因此，国内外进行了大量的加工应用研究^[3~10]。美国氯丁橡胶 NEOPRENE 是世界上首先商业化的合成弹性体。自 1931 年由美国 Du pont 公司投产以来，已经确立了它在世界橡胶工业中的地位和作用^[1]。美国 Du

du pont 公司是世界上氯丁橡胶产量最大的公司，氯丁橡胶 NEOPRENE 的总生产能力已达 20 万 t/a，约占世界氯丁橡胶总生产能力的 1/3。除美国外，英国、日本、俄罗斯（前苏联）都相继引进 Du pont 公司氯丁橡胶的生产技术。1986 年我国从美国 Du pont 公司引进了三套 1 万 t/a 规模的氯丁橡胶后处理设备^[2]。我国在氯丁橡胶的加工和应用方面也取得了很大的进步，以氯丁橡胶为基的橡胶制品在国民经济各部门得到了广泛的应用。目前，随着工业化转变，氯丁橡胶工业已经几年出现负增长。据国际合成橡胶生产者研究院 (IISRP) 称^[11]，自 1998 年以来，世界范围聚氯丁二烯生产能力降低了 30%。尽管如此，氯丁橡胶独特的性能和适宜的价格仍然是其他橡胶不可替代的弹性体。而且，可以预测，氯丁橡胶在欧洲、美洲和亚洲及太平洋地区还会有一个长期的发展。很多名牌公司已经在提高产品性能、加强环保和开拓市场方面采取了一系列措施。他们对前途充满信心。

为了使读者对氯丁橡胶有一个系统的了解，本人参照美国 Du pont 公司技术专家 Jack Bament 先生撰写的“NEOPRENE 合成橡胶的分类、配合与加工指南”及有关氯丁橡胶的分类、配合与加工和氯丁橡胶溶剂基粘合剂等国内外技术资料，加上作者在氯丁橡胶加工和应用方面的体会及实践经验，编写了此书，供从事橡胶工业的人员和大专院校、研究人员参考。由于编写水平有限，谬误在所难免，敬请读者指正。

刘印文

2001 年 8 月

内 容 提 要

本书作者根据自己多年从事氯丁橡胶加工、配方方面的实际工作经验，参照国外相关技术资料，结合我国的具体情况编写了此书。

本书全面详实地介绍了氯丁橡胶的加工、配方技术，包括氯丁橡胶的基本特性、氯丁橡胶的配合、典型性能要求的配合、加工工艺、典型配方介绍、氯丁橡胶粘合剂等内容，具有很强的实用性，对氯丁橡胶的生产及加工、配制具有一定的指导作用。

本书的读者对象为从事橡胶配方设计、橡胶加工、橡胶产品生产及开发的技术人员和科研人员。

目 录

1 氯丁橡胶的基本特性	1
1.1 氯丁橡胶的分类	1
1.2 氯丁橡胶的基本特性	2
1.2.1 G 型	3
1.2.2 W 型	3
1.2.3 T 型	4
1.2.4 其他型	4
2 氯丁橡胶的配合	5
2.1 基本配方	5
2.2 氯丁橡胶的配合剂	9
2.2.1 助促进剂	9
2.2.2 硫化剂	10
2.2.3 硫化促进剂和硫化体系	10
2.2.4 硫化迟延剂	24
2.2.5 防老剂	24
2.2.6 补强填料	25
2.2.7 增塑剂	30
2.2.8 加工助剂	31
3 典型性能要求的配合	40
3.1 耐磨性	40
3.1.1 一般耐磨性	40
3.1.2 粘着磨耗性	47
3.2 粘合性	51
3.2.1 金属基质的粘合	51

3.2.2 与纺织纤维基质的粘合	52
3.3 氯丁橡胶与其他弹性体共混	52
3.4 半成品粘着性	76
3.5 耐压缩变形、应力松弛、压缩恢复率	76
3.6 抗蠕变	80
3.7 耐化学药品性	80
3.8 抗结晶作用	80
3.9 电性能	81
3.10 耐屈挠龟裂	82
3.11 阻燃性	83
3.12 食品接触	83
3.13 耐热性	84
3.14 高弹性	84
3.15 在给定温度下的高强度	85
3.16 耐低温渗透性	85
3.17 耐低温性	85
3.18 耐臭氧性	86
3.19 最小的污染性和退色性	89
3.20 抗撕裂性	89
3.21 减震性	90
3.22 耐水性	90
3.23 耐候性	91
3.24 硬度及综合性能	91
3.25 提高氯丁橡胶的功能性	106
4 加工工艺	114
4.1 加工工艺的重要性	114
4.2 开炼机混炼	114
4.3 密炼机混炼	116
4.4 压延	118
4.4.1 压片	118

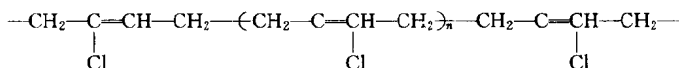
4.4.2 擦胶	120
4.5 挤出	121
4.5.1 配合	121
4.5.2 设备特性和操作	121
4.6 连续挤出硫化	123
4.7 模压硫化	123
4.7.1 通用方法	123
4.7.2 模压缺陷的原因分析	125
4.7.3 注射模压	126
4.8 模压硫化粘合	132
4.9 直接蒸汽硫化	134
5 典型配方	135
5.1 汽车用零配件	135
5.2 桥梁支座垫和公路密封接缝	138
5.3 电缆套	139
5.4 海绵制品	142
5.5 涂胶布制品	143
5.6 输送带	145
5.7 鞋类	148
5.8 胶管	149
5.8.1 汽车用胶管	149
5.8.2 非汽车用胶管	152
5.9 杂品	154
5.10 传动带	156
5.11 型材(胶条)	158
5.12 胶辊	159
5.13 密封垫片	162
5.14 罐衬里	163
5.15 橡胶水坝	165
6 氯丁橡胶溶剂基粘合剂	168

6.1 概述	168
6.2 适用粘合剂的氯丁橡胶型号	171
6.3 氯丁橡胶粘合剂的调配	174
6.3.1 抗氧化剂和金属氧化物	174
6.3.2 填料	175
6.3.3 树脂	175
6.3.4 树脂的反应性	177
6.3.5 溶剂	179
6.3.6 粘度	183
6.3.7 流变学	184
6.3.8 可喷性	184
6.3.9 敞开时间和粘性期	184
6.3.10 抗冻结性	185
6.3.11 分层	186
6.4 粘合剂的制备	186
6.4.1 混炼(辊炼)	187
6.4.2 直接溶解	188
6.5 特殊性能的配合途径	191
6.5.1 粘性期	191
6.5.2 粘合增长的速度	192
6.5.3 热粘合强度	193
6.5.4 粘度和流变调节	195
6.5.5 粘合施工工艺	197
6.5.6 氯丁橡胶胶粘剂的特点与应用	199
6.5.7 氯丁橡胶胶粘剂的适用品牌(配方)	201
6.6 包装材料	208
6.7 安全	209
附录1 国外氯丁橡胶系列品种、牌号及其特性参数	210
附录2 国外有关配合剂的商品名称及供应商	219
参考文献	222

1 氯丁橡胶的基本特性

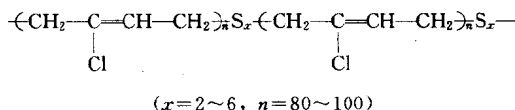
1.1 氯丁橡胶的分类

氯丁橡胶 (CR) 是以 2-氯-1,3-丁二烯为主要原料, 通过均聚或共聚制得的一种弹性体。其结构通式为:

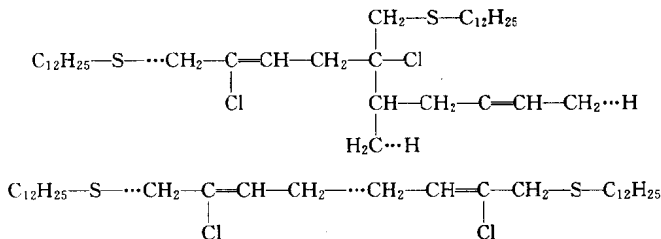


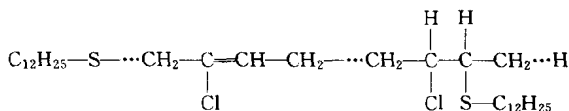
用硫黄和秋兰姆作调节剂所制得的氯丁橡胶与硫醇作调节剂制得的氯丁橡胶的结构也有所差异。硫黄调节型氯丁橡胶的结构中, 主链含有多硫键; 而非硫调节型氯丁橡胶的结构中, 主链含有单硫键, 共有三种结构形式。

硫黄调节型氯丁橡胶的结构式:



非硫调节型氯丁橡胶结构式:





美国 Du pont 公司的氯丁橡胶分为三种类型，即 G、W 和 T，每种型号又有系列和级别，一般按门尼粘度和结晶速度分。G 型是硫黄调节型，二硫化秋兰姆作稳定剂；W 型为非硫调节型；T 型也是非硫调节型，含预交联成分。这三种类型都是通用型，此外还有特殊用途型两种：A 型——粘接型，B 型——液体聚合物型；用凯夫拉纤维 (kevlar) 增强的 G 型聚合物为氯丁橡胶 kevlar M/B。

国产氯丁橡胶基本上也按三种类型划分：硫黄调节型、非硫调节型和混合调节型。过去采用 LDJ 表示氯丁橡胶，现一律改为用 CR 表示。在 CR 后缀四位数字，第一位表示调节方式：1—硫黄调节型；2—非硫调节型；3—混合调节型。第二位数字表示结晶程度：0—无结晶；1—微结晶；2—低结晶；3—中等结晶；4—高结晶。第三位数字表示分散剂和污染程度：1—石油磺酸钠（污染型）；2—石油磺酸钠（非污染型）；3—二萘基甲烷磺酸钠（污染型）；4—萘基甲烷磺酸钠（非污染型）；5—（缺）；6—中温聚合；7—（缺）；8—接枝聚合。第四位数字表示门尼粘度值：1—门尼粘度 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ 20~35；2—门尼粘度 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ 36~60；3—门尼粘度 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}}$ 60~75。1、2、3 也代表门尼粘度由低到高。

1.2 氯丁橡胶的基本特性

氯丁橡胶具有规整的分子排列和可逆的结晶性能。因此用氯丁橡胶制成的橡胶制品具有良好的稳定性和耐老化性，但其生胶的贮存稳定性较差。贮存后的生胶老化变硬，可塑性变差，

加工困难，导致硫化胶性能变差。非硫调节型氯丁橡胶（W型）比硫黄调节型氯丁橡胶（G型）贮存稳定性好。不同类型氯丁橡胶的贮存期与贮存温度关系密切。G型在25℃的贮存期为4~15个月；在20℃可贮存7~15个月。W型在25℃的贮存期为50个月；在20℃可贮存70个月。

氯丁橡胶由于分子中含有氯，使双键部位的活性下降，因此不能用硫化其他二烯类橡胶的硫黄硫化方法进行硫化。用金属氯化物（氧化锌和氧化镁）与叔烯丙基氯反应，进行硫化，形成醚键交联。因此金属氧化物是硫化剂。非硫调节型氯丁橡胶单用金属氧化物硫化速度很慢，必须使用有机促进剂，如取代硫脲[如二乙基硫脲（DETU），亚乙基硫脲（ETU或NA-22），三丁基硫脲，均苯二苯基硫脲（DPTU）]。氯丁橡胶也能与多胺类交联，也可用环氧树脂，水杨酯，有机过氧化物（DCP）和秋兰姆促进剂及硫黄作为促进剂系统。但必须用氧化锌和氧化镁作为硫化剂。现将各种类型的氯丁橡胶的特性分别介绍如下。

1.2.1 G型

硫黄调节型，包括GN、GNA、GW、GRT、GK；除GW外，其他生胶都要塑解（peptisable）。胶料特性：具有最好的粘接性；无促进剂也可快速硫化；贮存稳定性有限。硫化胶具有高撕裂强度；最好的抗屈挠龟裂和切口增长；中等耐热；中等抗压缩永久变形性能。

1.2.2 W型

非硫调节型，包括W、WM-I、WB、WRX、WRT、WD、WK，生胶不必塑解。胶料特性：具有优良的贮存稳定性；硫化需用促进剂。硫化胶具有优良的耐热性；最好的抗压缩永久变形和较低的定伸应力。

1.2.3 T 型

非硫调节型，生胶不必塑解，胶料特性：具有易加工的 W 型性能。硫化胶具有最小的弹性复原性。

1.2.4 其他型

A 型，粘接型氯丁橡胶；B 型，是特殊用途型氯丁橡胶；F 型，液体聚合物型氯丁橡胶。由 G 型与凯夫拉（Kevlar）纤维增强的氯丁橡胶 kevlar M/B 型也是一种专用聚合物胶料。该种胶料具有较高的生料强度，要求适当的纤维定向。硫化胶具有最好的耐热性；较高的刚度和硬度；较高的耐磨性和抗疲劳性；较低的扯断伸长率。其弹性体的组成：氯丁橡胶 GW 或 GRT 含有 23%kevlar 的浆料和各种配合剂。

2 氯丁橡胶的配合

2.1 基本配方

评价氯丁橡胶用基本配方国内外已经标准化，国内通常采用 5 份 ZnO 和 4 份高活性 MgO 作为硫化系统，而美国采用 ASTM 标准则在硫黄调节型中加入 0.5 份硬脂酸和 30 份半补强炉黑，非硫调节型中加防老剂 1 份并加促进剂 NA-22。美国氯丁橡胶的主要型号级别系列及特性见表 1，国产氯丁橡胶品种牌号和特性参数见表 2。美国的氯丁橡胶同样可采用国内外标准比较，也可采用 ISO 标准评价（详见表 3 和表 4）。

表 1 美国氯丁橡胶的主要型号级别系列及特性

型号	级 别	门尼粘度 (ML ₁₊₁₀₀ °C)	特 性	结晶 速度
G	GN GNA	50~62 42~59	通用型 较好的生胶稳定性	中等 中等
	GW	26~54	综合 G 型和 W 型共混的性能，不必塑解	慢
	GRT GK FB	30~45 (在 55°C 是液体)	抗高结晶/粘着型 需要塑解的 GW 型 可硫化不挥发不抽出的加工助剂	慢 慢
W	W	40~49	通用型	快
	WM-1 NPG6206	34~42 40~50	低粘度 W 型 硫化速度较快，提高了物理性能的 W 型	快快
	WHV	106~125	高粘度的 W 型	快
	WB	43~52	含凝胶易加工型	中等

续表

型号	级 别	门尼粘度 ($ML_{1+4}100^{\circ}C$)	特 性	结晶 速度
W	NPR9503	70~90	低模具污染型	慢
	NPR9327	45~55	优良的抗屈挠性能	慢
	WRX	42~51	抗结晶性的 GRT	慢
	WRT	41~51	最大的抗结晶性能	很慢
	WRT-MI	34~42	较低粘度的 WRT	很慢
	WD	100~120	高粘度的 WRT	很慢
	WK	48~79	理想的抗塌陷性	很慢
T	TW	42~52	比 W 有较好的加工性	快
	W-100	85~102	较高粘度的 TW 型	快
	TRT	42~52	比 WRT 有较好的加工性能	很慢

注：A 型和 B 型省略，详见本书第 6 章。

表 2 国产氯丁橡胶品种牌号和特性参数

牌号	原牌号	调节剂	结晶 速度	分散剂	防老剂 类型	门尼粘度 $ML_{1+4}100^{\circ}C$
CR1211	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	污染	20~35
CR1212	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	污染	36~60
CR1213	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	污染	61~75
CR1221	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	非污染	20~35
CR1222	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	非污染	36~60
CR1223	LDJ120 (通用型)	硫黄	慢	石油磺酸钠	非污染	60~75
CR1231	LDJ121 (通用型)	硫黄	慢	三苯基甲烷磺酸钠	污染	21~44

续表

牌号	原牌号	调节剂	结晶速度	分散剂	防老剂类型	门尼粘度 ML ₁₊₄ 100°C
CR1232	LDJ121 (通用型)	硫黄	慢	三苯基甲烷磺酸钠	污染	45~69
CR2321	LDJ230 (54-1 型)	调节剂 丁	中等	石油磺酸钠	非污染	35~45
CR2322	LDJ230 (54-1 型)	调节剂 丁	中等	石油磺酸钠	非污染	45~55
CR2323	LDJ230 (54-1 型)	调节剂 丁	中等	石油磺酸钠	非污染	55~65
CR2341	LDJ231 (54-2 型)	调节剂 丁	中等	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	35~45
CR2342	LDJ231 (54-2 型)	调节剂 丁	中等	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	45~55
CR2343	LDJ231 (54-2 型)	调节剂 丁	中等	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	55~65
CR2441	LDJ240 (66-1 型)	调节剂 丁	快	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	65~75
CR2442	LDJ240 (66-1 型)	调节剂 丁	快	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	76~90
CR2461	LDJ241 (66-2 型)	调节剂 丁	快	(中温聚合)	非污染	60~75
CR2462	LDJ241 (66-2 型)	调节剂 丁	快	(中温聚合)	非污染	76~90
CR2481	LDJ244 (接枝专用型)	调节剂 丁	快	(接枝专用)	非污染	60~75
CR2482	LDJ244 (接枝专用型)	调节剂 丁	快	(接枝专用)	非污染	76~90
CR3211	LDJ320 (21 型)	硫黄调节剂 丁	慢	石油磺酸钠	污染	21~44
CR3212	LDJ320 (21 型)	硫黄调节剂 丁	慢	石油磺酸钠	污染	45~69
CR3221	LDJ320 (21 型)	硫黄调节剂 丁	慢	石油磺酸钠	非污染	21~44