

氯丁橡胶

加工与应用

LÜDING XIANGJIAO
JIAGONG YU YINGYONG

许建雄○等编著



化学工业出版社

氯丁橡胶

加工与应用

LÜDING XIANGJIAO
JIAGONG YU YINGYONG

许建雄◎等编著 (115) 日 1994.12.1



化学工业出版社

· 北京 ·

前 言

氯丁橡胶是合成弹性体中最早开发的生胶之一，也是一种多能橡胶，具有优异的耐热性、耐候性、耐磨性、耐燃性，用途十分广泛。主要用作电线电缆护套、胶管、耐油橡胶制品、耐热传送带、印刷胶辊、建筑密封条、公路填缝胶、桥梁支座、阻燃橡胶制品、各种密封垫圈和氯丁橡胶胶黏剂等。

随着现代工业的发展和技术进步，氯丁橡胶的用途越来越广泛，用户的要求越来越苛刻。国内使用氯丁橡胶的单位，多为民营企业，虽有一些产品的检测手段，但对加工和应用领域缺少深度的研究和相互沟通。为此，邀请一些橡胶行业的专家和同行，编写《氯丁橡胶加工及应用》一书，主要对氯丁橡胶的配合、加工、并用，及其在电线电缆、胶带、胶管、桥梁、水工、地铁、汽车配件、化工衬里、胶黏剂、胶乳等领域的应用进行系统介绍。

该书第1~7章由上海电缆厂许建雄高工编写；第8章由上海彭浦橡胶制品有限公司蒋兆芬高工编写；第9章由上海橡胶制品研究所王兆东高工编写；第10，11章由天津橡胶工业制品研究所郭济中高工编写。尽管编者力求向读者提供尽可能详细的数据、结论等信息，但由于知识和经验有限，书中存在许多不足，恳请广大读者批评指正。

本书的出版得到了作者现所在单位杭州临安沪科橡塑材料有限公司的大力支持。

编者

2011年9月

目 录

第一章 概论	1
第一节 氯丁橡胶的发展及品种	1
第二节 氯丁橡胶的一般性质	3
第三节 氯丁橡胶的应用	5
一、电线电缆	5
二、胶管和胶带	5
三、汽车零配件	5
四、橡胶制品	5
五、胶黏剂	5
六、胶乳	6
七、其他制品	6
第二章 氯丁橡胶的配方	7
第一节 基本配方	7
一、硫化系统配合	7
二、氯丁胶的焦烧	22
三、防老剂	32
四、补强剂和填充剂	38
五、增塑剂和软化剂	43
六、其他	45
第二节 特性配方	45
一、耐候性	45
二、耐臭氧	46
三、耐热性	51
四、耐压缩永久变形	55
五、耐屈挠龟裂性（或称耐疲劳性）	58
六、耐低温性	60
七、耐燃性	65
八、耐水性	67
九、耐油、耐化学药品性	71
十、电性能（绝缘与导电）	74
十一、其他	77
第三章 氯丁橡胶的加工方法	85

第一节 生胶贮存	85
第二节 塑炼	86
第三节 混炼	89
一、开炼机混炼	91
二、密炼机混炼	92
第四节 压出	96
一、配方方面的影响	97
二、设备方面的影响	97
三、挤出工艺	98
四、挤出机设备	101
第五节 压延	105
第六节 一般硫化方法	107
一、平板硫化机硫化	108
二、模压硫化黏合	113
三、直接蒸汽硫化	114
四、热空气硫化	115
第七节 特殊硫化方法	115
一、加热室硫化	115
二、高压蒸汽硫化	116
三、液体硫化床硫化 (LCM)	116
四、固体硫化床硫化 (FBV、PCV)	117
五、超高频硫化 (UHF 硫化)	118
六、螺旋管硫化 (Helicure)	119
第四章 氯丁橡胶的并用	120
第一节 氯丁橡胶之间的相互并用	120
第二节 氯丁橡胶与天然橡胶的并用	120
第三节 通用型氯丁胶与顺丁胶的并用	124
第四节 通用型氯丁胶与丁苯胶的并用	128
第五节 氯丁橡胶与三元乙丙橡胶的并用	130
第六节 氯丁橡胶与极性橡胶的并用	131
一、通用型氯丁胶与丁腈胶的并用	131
二、氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶的并用	134
三、氯丁橡胶与氯化聚乙烯橡胶的并用	135
第五章 氯丁橡胶在电线电缆中的应用	137
第一节 概述	137
第二节 低压电线的绝缘层	139
第三节 在电线电缆护套中的应用	140

一、通用不延燃电缆护套	140
二、野外电缆护套	140
三、矿用电缆护套	142
四、船用电缆护套	144
五、其他	145
第六章 氯丁橡胶在胶带工业中的应用	148
第一节 氯丁橡胶在输送带上的应用	148
第二节 氯丁橡胶在传动带上的应用	149
一、平型传动胶带	149
二、三角传动胶带	149
第三节 配方特点及要求	150
一、配方设计原则	152
二、配方举例	152
第七章 氯丁橡胶在胶管工业中的应用	155
第一节 概况	155
一、夹布胶管	155
二、编织胶管	155
三、缠绕胶管	155
四、针织胶管	156
五、其他胶管	156
六、胶管的结构	156
第二节 氯丁橡胶在普通胶管中的应用	159
一、胶管用胶料的使用要求	160
二、胶管用胶料的制造工艺要求	160
三、普通胶管配方设计要求及举例	160
第三节 氯丁橡胶在特种胶管中的应用	161
第四节 几种使用氯丁橡胶胶管的性能要求	161
第五节 胶管用氯丁并用胶的加工要求	163
第六节 汽车用胶管配方	164
第七节 非汽车用胶管	166
第八章 通用型氯丁橡胶在工程中的应用	168
第一节 通用型氯丁橡胶在桥梁工程中的应用	168
一、桥梁橡胶支座	168
二、桥梁橡胶伸缩装置	181
三、桥梁减震橡胶挡块	195
第二节 通用型氯丁橡胶在水工、地铁工程中的应用——各类止水橡胶构件 (橡胶止水带)	199

一、橡胶止水带的类型及其特点	200
二、橡胶止水带橡胶材料的选择及配方设计	207
三、橡胶止水带制造工艺	209
四、橡胶止水带性能测试与检验	210
第九章 氯丁橡胶在工业橡胶制品的应用	216
第一节 汽车用橡胶零配件	216
一、橡胶软管	216
二、汽车用皮套	217
第二节 密封制品	218
第三节 减震橡胶制品	219
一、橡胶减震垫	219
二、建筑隔震支座	220
三、橡胶轨枕垫	221
四、橡胶化工衬里	221
五、海绵橡胶制品	222
第十章 氯丁橡胶胶黏剂	224
第一节 概述	224
第二节 氯丁胶黏剂特性	224
一、粘接胶膜特性	224
二、粘接性能	224
三、其他方面	225
第三节 氯丁胶黏剂的基本配合	226
一、氯丁橡胶品种的选择	226
二、溶剂的选择	229
三、氧化锌、氧化镁及防老剂	234
第四节 氯丁橡胶-酚醛树脂胶黏剂	235
一、酚醛树脂在氯丁胶黏剂中的应用	235
二、烷基酚醛树脂的结构与特性	236
三、含叔丁基酚醛树脂胶黏剂配合与实例	241
四、萘烯改性酚醛树脂结构与特性	243
五、含萘烯改性酚醛树脂胶黏剂配合与实例	244
第五节 硫化型氯丁橡胶胶黏剂	245
一、加热硫化型氯丁胶黏剂	246
二、室温硫化型氯丁胶黏剂	246
第六节 特种氯丁橡胶胶黏剂	250
一、羧基化氯丁橡胶胶黏剂	250
二、溶剂分散型氯丁橡胶胶黏剂	254

三、凝胶型氯丁橡胶胶黏剂	254
四、氯丁二烯-丙烯腈共聚型氯丁橡胶胶黏剂	255
第七节 氯丁胶黏剂用填充补强材料	256
第八节 甲基丙烯酸甲酯接枝氯丁橡胶胶黏剂	256
第九节 液体氯丁橡胶胶黏剂	257
第十一章 氯丁胶乳	260
第一节 氯丁胶乳的品种	260
一、氯丁胶乳品种划分的基础	260
二、国产氯丁胶乳的品种	261
三、美国杜邦公司的氯丁胶乳品种	263
第二节 氯丁胶乳的基本特性	265
一、氯丁胶乳聚合物的基本特性	265
二、氯丁胶乳的特性及调节	265
第三节 氯丁胶乳的应用	269
一、浸渍制品	269
二、胶乳海绵	269
三、胶黏剂	270
四、氯丁胶乳水泥及氯丁胶乳沥青	270
五、造纸工业中的应用	272
六、涂料及其他方面应用	272
第四节 氯丁胶乳的配合材料及配合胶乳的制备	273
一、硫化体系的选择	273
二、防老剂	274
三、填充剂	274
四、软化（增塑）剂	274
五、其他配合剂	274
六、配合胶乳的制备	275
第五节 氯丁胶乳浸渍制品的制备	277
第六节 胶乳海绵的制备	280
第七节 胶黏剂的配制及粘接操作	283
第八节 氯丁胶乳水泥的制备	288
第九节 氯丁胶乳沥青的制备	290
第十节 氯丁胶乳涂层的制备	291
第十一节 氯丁胶乳与其他胶乳的并用	292
参考文献	295

第一章

概 论

第一节 氯丁橡胶的发展及品种

在 20 世纪 20 年代后期乳液聚合的方法开始出现, 氯丁橡胶开始有少量生产。1931 年由美国杜邦公司命名为“杜普莱恩”进行销售, 后又改名为“奈奥普莱恩”。长期以来, 这种橡胶的供应, 基本上为杜邦公司垄断。到 50~60 年代, 德国、英国、亚美尼亚、中国、日本和法国也开始生产氯丁橡胶。由于聚合条件, 所用调节剂和稳定剂的用量和性质不同、共聚单体的配比和性质不同以及共聚物的组成不同, 生产的氯丁橡胶在贮存稳定性、结晶能力、制造着色橡胶的可能性、黏度和工艺性能等方面也各不相同。

氯丁橡胶是由氯丁二烯 (2-氯丁二烯-1,3) 单体聚合而得的一种通用特种合成橡胶。除具有一般橡胶的优良物性外, 还具有耐候、耐油、耐化学品等优良的特性, 因此, 在各种合成橡胶中占有特殊的地位。现将美国氯丁橡胶的主要型号和特性列于表 1-1。国产氯丁橡胶品种牌号和特性列于表 1-2。同时将国产氯丁橡胶的物性质量检验配方列于表 1-3。

表 1-1 美国氯丁橡胶主要型号、级别及特性

型号	级别	门尼黏度[ML (1+4)100℃]	特 性	结晶速率
G	GN	50~62	通用型	中等
	GNA	42~59	较好的生胶稳定性	中等
	GW	26~54	综合 G 型和 W 型共混的性能, 不必塑解	慢
	GRT	30~45	抗高结晶/黏着型	慢
	GK	(在 55℃是液体)	GW 型	慢
	FB		可硫化不挥发、不抽出的加工助剂	
W	W	40~49	通用型	快
	WM-1	34~42	低黏度 W 型	快
	NPG6206	40~50	硫化速率较快, 提高了物理性能的 W 型	快
	WHV	106~125	高黏度的 W 型	快
	WB	43~52	含凝胶易加工型	中等
	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-M1	34~42	较低黏度的 WRT	很慢
	WD	100~120	高黏度的 WRT	很慢
	WK	48~79	理想的抗塌陷性	很慢

续表

型号	级别	门尼黏度[ML (1+4)100℃]	特 性	结晶速率
T	TW	42~52	比 W 有较好的加工性	快
	W-100	85~102	较高黏度的 TW 型	快
	TRT	42~52	比 WRT 有较好的加工性能	很慢

表 1-2 国产氯丁橡胶品种牌号和特性

牌号	原牌号	调节剂	结晶 速率	分散剂	防老剂 类型	门尼黏度[ML (1+4)100℃]
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
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	LDJ-231(54-2 型)	调节剂丁	中等	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	55~65
CR2441	LDJ-240(66-1 型)	调节剂丁	快	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	65~75
CR2442	LDJ-240(66-1 型)	调节剂丁	快	三苯基甲烷磺酸钠	非污染	76~90
CR2461	LDJ-241(66-2 型)	调节剂丁	快	中温聚合	非污染	60~75
CR2462	LDJ-241(66-2 型)	调节剂丁	快	中温聚合	非污染	76~90
CR2481	LDJ-244(接枝专用型)	调节剂丁	快	接枝专用	非污染	60~75
CR2482	LDJ-244(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
CR3222	LDJ320(21 型)	硫黄、调节剂丁	慢	石油磺酸钠	非污染	45~69
SCR2121	LBJ211(氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	35~45
SCR2122	LBJ211(氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	45~55
SCR2123	LBJ211(氯苯橡胶)	调节剂丁	微	石油磺酸钠	非污染	55~65

表 1-3 国内标准规定的氯丁橡胶基本配方

单位：质量份

配方成分	硫调节型 CR1211	非硫调节型 CR2321	混合调节型 CR3211
标准	HG2-735-81	长寿化工厂企标	山西化工厂企标
氯丁橡胶	100	100	100
氧化锌 ZnO	5	5	5
轻质煅烧氧化镁	4	4	4
促进剂 Na-22	—	0.5	—
合计	109	109.5	109

注：以上基本配方为生产企业和用户共同执行的检验氯丁橡胶性能的标准配合。

根据用途和调节分子量的方法，各类生胶可分为五大种。

(1) 硫黄改性的通用型氯丁胶，国外称为 G 型胶，是用硫黄和秋兰姆调节氯丁胶的分子量。有 GN-A、GRT 和 GT 等主要品种，国内称为 CR1212 型，还有后来发展的 G 和 W 型聚合而成的 GW 型，国内称为 CR3212 型。

(2) 硫醇调节通用型氯丁胶（不含硫黄），国外称为 W 型胶，国内称为 CR2321 型胶，根据用途有 Wm-1、WHV、WRT、WX、WD、WXJ、WB、WK 等类型。

(3) 用于胶黏剂的专用型氯丁胶，主要品种有 AC、AD、HC、CG 以及 AF 型等，国内称为 CR2441 型。

(4) 特殊用途的氯丁胶，这类胶多为膏状聚合物，适用于制备膏状制品，也可作为氯丁胶的软化剂，国外有 KNR、FB、FC 等。

S 型氯丁胶黏度很高，具有很大的刚韧性，Q 型氯丁胶相当于国产的氯丙胶，具有很好的耐油性能。

(5) 氯丁胶乳，由于特性和用途不同大致有十多类。我国也制出了适合各方面要求的氯丁胶乳（详见第十二章）。

第二节 氯丁橡胶的一般性质

硫黄和硫醇调节的通用型氯丁胶结构和性能上差别很大。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，随单体的分子组成和配比而变化。在测定氯丁胶结构的工作中，查明了聚氯丁二烯有三种类型： α 型聚氯丁二烯是一种可溶的线型聚合物； ω 型是一种硬质不可溶、高度结构化的聚合物； μ 型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

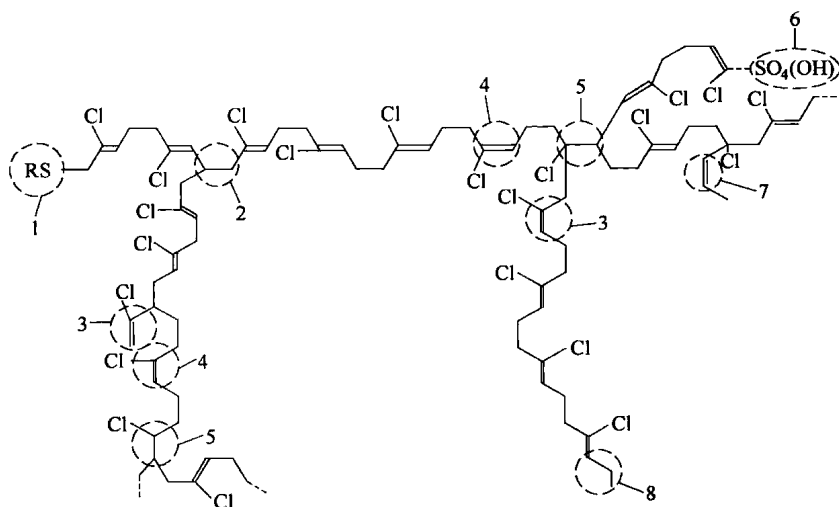
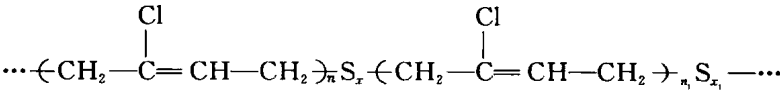


图 1-1 硫醇调节聚合氯丁胶分子结构单元示意图

1—调节剂结合链段；2— α 碳原子的支化；3—3,4 结构链节；4—顺式-1,4 结构链节；
5—沿双链的支化；6—引发剂结合链段；7—1,2 结构链节；8—分子端基

意式表示。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下制备的均聚物中相同。

用硫黄调节聚合时，硫黄成为聚合物的组成，根据莫歇里（Моцеллb）和克里彭斯基及同事的资料，这一独特结构形式的共聚物为：



式中， $n=80\sim110$ ； $x=2\sim6$ 。

表 1-4 列出了聚合温度 40℃ 时，氯丁胶的微观结构数据。

表 1-4 四种成批生产的氯丁胶的微观结构

胶 种	聚合物中所含链节/%			
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2-结构	3,4-结构
纳依里特 CP(相当于 CR120 型)	11.8	87.0	0.7	0.5
纳依里特 KP(相当于 CR320 型)	11.9	86.8	0.1	1.2
纳依里特 II(相当于 CR230 型)	11.7	87.2	0.5	0.5
尼奥甫冷 W(相当于 CR230 型)	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。

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，硫黄调节氯丁胶的分子量分布曲线近似于塑炼过的天然胶，但不同点是具有更多的高分子级分。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，即使一种生胶也能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。

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。反式聚氯丁二烯是结晶速率相当快的弹性体。因此，一些生产厂家将它反映在生胶的商品牌号上。

由于 1,2 结构分子的侧链上有较大的氯原子，容易在光、热的作用下生成氯化氢，而使分子链产生结构化，使氯丁橡胶的贮存稳定性不好。国产 CR1211 型氯丁胶分子链中含有少量双硫和多硫链节，容易断链，使分子产生交联而变质，影响氯丁胶贮存稳定性。

氯丁橡胶分子结构比较规整，容易伸长结晶，因此纯氯丁硫化橡胶的强度很高，与天然橡胶近似，而远优于丁苯橡胶。补强炭黑对氯丁胶的最大强度没有什么帮助，但可以增加定伸应力，改善磨耗、撕裂强度等性能。

由于氯丁分子链上氯原子的存在，保护了双键，使之活性减小，因此，氯丁胶具有良好的耐老化性，尤其是耐候及耐臭氧性。由于氯原子的存在，氯丁胶阻燃性也比较好。极性氯原子使氯丁胶具有良好的耐油性与耐溶剂性能。除氧化性很强的酸以外，几乎不受腐蚀，因此有较好的耐化学药品性。

综上所述，氯丁胶具有很多优良性能。作为通用胶广泛用于橡胶工业各种领域，在国民经济中发挥巨大的作用。

第三节 氯丁橡胶的应用

氯丁橡胶是一种多功能的通用型合成橡胶，用途非常广泛，主要用途如下。

一、电线电缆

氯丁橡胶具有优良的物理机械性能，尤其是耐候及耐臭氧性优异，有一定的耐油和阻燃性，特别适用于矿用电缆、船用电缆、通用橡套电缆（YZW）、野外电缆等的保护橡套。也可以与天然胶、丁苯胶三者并用作低压电缆的绝缘层，如农村用电线，特别在广大北方地区，塑料线耐寒性不好，所以用橡皮线外加编织涂蜡等工艺作保护层。还可以做半导电橡皮，深水密封电缆用氯丁胶浆堵塞其全部空隙，外挤包一层氯丁护套，用于军舰上。电缆行业用氯丁橡胶仍然占有比较大的比重。

二、胶管和胶带

氯丁橡胶特别适用于多层胶管的中层和外层胶。中层胶与各种纤维和金属编织层的黏合比较好；外层胶的耐气候和耐一般机油，耐一般酸碱和化学药品都可以，内层胶与丁腈胶并用作内层输油胶管，非常普遍。无论是通用胶管还是特别用途胶管，均使用一部分氯丁胶。

作为矿山运输带需要很好的耐热、耐候、耐磨、耐割、耐油、阻燃等性能，运转过程中要求消除静电，避免在煤矿井下产生电火花，避免瓦斯爆炸。这些情况下使用氯丁橡胶是最适合的，均能满足上述要求。还有传动带、三角带、同步带等用氯丁橡胶或者并用胶，其性能非常良好。

三、汽车零配件

氯丁胶在汽车工业中也有很大的用途，用作传动带及牙轮皮带、汽车风雨板与门窗密封条等。

四、橡胶制品

（1）橡胶密封制品 静态和动态密封用油封、O形圈、隔膜、垫片等。

（2）橡胶减震制品 圆形、方形、圆筒形等各种形状的橡胶减震器；橡胶桥梁支座；橡胶空气弹簧；橡胶轨枕垫等。

（3）胶布及胶布制品 防水胶布，用于制造雨衣、帐篷和化学防护服等胶布制品，有大型水坝用胶布；救生筏的外层胶，耐候好，与织布的黏合性好。

五、胶黏剂

氯丁胶能很好地黏合金属、皮革、木材、纤维、橡胶等材料，非常适合作胶黏剂（详见第十一章）。

六、胶乳

氯丁胶生产厂家，除供应干胶（固体片状和块状）外，还供应氯丁胶乳。胶乳主要用作氯丁胶乳沥青、氯丁胶乳胶布，氯丁胶乳涂料，氯丁胶乳水泥，氯丁胶乳海绵等许多产品（详见第十二章）。

七、其他制品

耐热、耐酸碱等化工设备的密封垫，耐热、耐油、耐化学腐蚀的胶辊等。

第二章

氯丁橡胶的配方

根据配合剂在氯丁胶中的性质，在配方中的作用，可分为硫化系统、防护系统、补强与填充系统、增塑与软化系统等四大类。现详细分述如下。

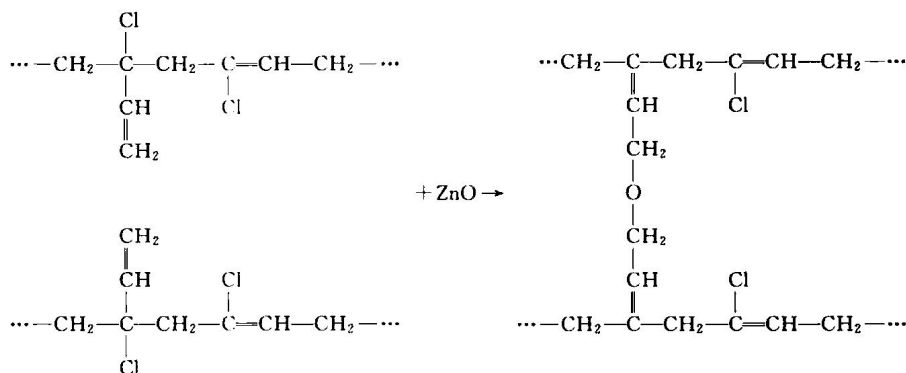
第一节 基本配方

一、硫化系统配合

氯丁胶与天然胶不同，常用的硫化剂是某些金属氧化物，而不是硫黄。配用硫黄只是为了改善胶料的某些性能，如低温压缩变形，定伸应力与硬度，但同时将影响硫化胶的耐热老化与抗撕性能，故一般不常使用。

(一) 金属氧化物

由于氯丁胶分子中含有氯，所以广泛采用以金属氧化物作为酸接受体的配方体系。由于氯的存在，使双键部位的活性下降，因此硫黄硫化的方法受到限制。换句话说，氯丁胶硫化时的主交联反应是由顺式 1,2 结合产生的叔烯丙基氯引起的。该量约占全部的 1.5%，或者说，67 个氯丁二烯单元中存在一个活性氧。假定氯丁胶的平均分子量为 20 万，则每一个分子中应存在 34 个交联点，使用金属氧化物时的化学反应如下：



硫化过程中氧化锌与氯丁胶分子链反应，形成醚键而完成氯丁胶的交联，即通常讲的硫化。金属氧化物根据对硫化速率的影响可分为四类。

(1) 高活性氧化物 氧化镁、氧化锌、氧化汞和氧化铅。

(2) 中等活性氧化物 氧化锑、氧化钡、氧化镉、氧化铝、氧化锰、氧化钙、氧化铁和氧化铍。

(3) 中性氧化物 氧化铜、氧化铬、氧化钒、氧化钨和氧化钛。

(4) 硫化缓慢的氧化物 氧化砷、氧化铈和三氧化二铁。

早期试验采用了氧化锌和氧化镁，特别是二者并用，研究了二者的用量和对比对氯丁胶硫化的影响，见表 2-1。

表 2-1 ZnO 和 MgO 用量对氯丁硫化胶性能的影响

ZnO 用量/份	MgO 用量/份	加工与物理性能
5	1	易焦烧,硫化程度不够
5	4	不焦烧,硫化程度适宜,耐热性能良好
5	8	加工安全,定伸应力与硬度高
1	4	加工安全,硫化胶耐热性能降低
10	4	易焦烧,硫化平坦,耐热老化性能良好

从表 2-1 可以得出用 5 份氧化锌与 4 份氧化镁有比较满意的硫化效果，加工安全，硫化胶的性能良好。

氧化镁的质量对混炼胶的稳定性以及硫化胶的物理性能有很大的影响。氧化镁在加工温度下起稳定剂的作用，是有效的稳定剂，在 100~110℃ 以下能防止胶料加工过程中和存放期间的焦烧，而在硫化温度下，则起硫化和促进硫化的作用，保证胶料达到足够的硫化程度；同时具有吸酸性能，在制品中能吸收并中和氯丁胶内分解出来的微量氯化氢，使胶布制品中的纤维材料免受腐蚀，提高氧化镁的用量，可增加胶料的塑性和贮存稳定性；硫化胶的硬度与定伸应力亦随之增加。

氧化镁的活性对硫调节型氯丁胶（CR1211 型和 CR3211 型）的门尼焦烧影响非常大。氧化镁活度是指和其他物质的反应性。例如和氯丁胶分解产生的酸之间反应能力的指标。这种能力的大小，将显著影响加工安全性、硫化速率和硫化状态。活度是表面积和表面状态的因数，常用碘吸附值来进行测定。即以一克氧化镁所吸附的碘毫克数表示。两种方法的关系是吸附碘的毫克数用 1.27 去除即得碘值。吸碘量多则活度高；吸碘量少，则活度低。一般根据氧化镁的活度大小，可将其分为三类：高活性，碘值 100~140；中活性，碘值 40~60；低活性，碘值 25 以下。

氧化镁的特性值与硫黄调节型氯丁胶硫化特性的相关性列于表 2-2 和表 2-3。

纯胶基本配方（质量份）：氯丁胶（GN-A 或 CR1211 型）100；硬脂酸 0.5；防老剂 D 2；氧化锌 5；氧化镁（不同活性）4；合计 111.5。

表 2-2 氧化镁在纯胶配方中的作用

编 号	1	2	3
氧化镁(4 份)	高活性	中活性	低活性
焦烧时间 MS t_{10} (121℃)			
刚混炼之后	39'31"	21'41"	11'10"
38℃×14d 后	25'19"	5'47"	3'56"
硫化胶物性(153℃)			
硬度(JIS)			
10min	36	38	36
20min	40	39	38
300%定伸应力/MPa			
10min	1.57	1.67	1.67
20min	1.86	1.67	1.67
600%定伸应力/MPa			
10min	4.41	4.71	4.80
20min	5.98	4.90	5.10

续表

编 号	1	2	3
拉伸强度/MPa			
10min	34.2	32.75	31.86
20min	33.14	32.55	32.45
扯断伸长率/%			
10min	1050	1030	960
20min	970	980	940
压缩永久变形(153℃)			
(100℃)			
15min	49.6	46.1	48.6
45min	23.4	25.5	27.4

基本配方(质量份): 氯丁胶(GN-A或CR1211型) 100; 硬脂酸 0.5; 防老剂 D 2; 氧化锌 5; 半补强炉黑(SRF) 29; 氧化镁(不同活性) 4; 合计 140.5。

表 2-3 氧化镁在炭黑配方中的作用比较

编 号	4	5	6
氧化镁(4份)	高活性	中活性	低活性
焦烧时间 MS t_{10} (121℃)			
刚混炼之后	33'41"	18'34"	9'25"
38℃×14d后	21'38"	3'12"	不能测定
硫化胶物性(153℃)			
硬度(JIS)			
10min	55	56	55
20min	55	55	55
300%定伸应力/MPa			
10min	7.65	7.84	7.65
20min	9.22	8.33	7.75
600%定伸应力/MPa			
10min	17.75	16.76	16.08
20min	19.41	17.35	16.76
拉伸强度/MPa			
10min	20.98	19.71	21.57
20min	22.45	20.88	20.29
扯断伸长率/%			
10min	790	770	850
20min	720	790	800
压缩永久变形(70℃×22h)/%			
15min	41.7	40.0	43.4
45min	22.7	24.1	28.7
压缩永久变形(100℃×70h)/%			
15min	89.5	90.9	91.7
45min	73.1	76.1	77.6
吸水率(70℃温水中×168h)/%(重量)			
15min	13.1	11.6	11.6
45min	8.1	7.3	7.8

表 2-2 和表 2-3 可以十分清楚地看到, 硫黄调节型氯丁胶特别易受氧化镁活性度的影响。含高活性氧化镁的胶料, 在 38℃下放置两周(相当于混炼胶在夏季高温放置两周)后, 仍具有相当的加工安全性, 比含中活性氧化镁刚混炼完的胶料焦烧时间还长。而含低活性氧化镁的胶料, 在刚混炼完时, 胶料的焦烧时间却只有 10min 左右, 停放两周后, 便不能加工。高碘值氧化镁略微延迟硫化起步, 但能提高硫化胶的硫化程度, 在硫化温度下, 氧化镁极大地延迟了生胶脱氯化氢的作用。因而提高了耐热老化性能。含颗粒最小的特轻活性氧化镁的胶料的稳定性最高。当平均细度相同时, 增高细分散部分的组成, 可改善其分散性, 增强胶料的耐早期硫化及硫化胶的耐老化性能。

高活性氧化镁因富于反应性, 故在空气中放置时, 其对二氧化碳(CO₂)的吸附量