

CR 性能及加工技术研究进展

张泗文

(青岛化工厂 266042)

摘要 总结了国内外CR性能研究及其加工技术研究近年来所取得的进展。阐述了CR的溶胀特性、松弛特性、流变性、导电性、与纤维或织物的粘合特性、短纤维复合物的性能及硫化特性。列出了CR的21种新型配合体系。论述了CR与NR、环氧化NR、EPDM、PE、PVC等材料的并用情况。介绍了CR在橡胶工业、电缆工业、汽车工业、建筑工业及其它工业领域的用途。

关键词 CR, 加工技术

1 性能研究进展

1.1 溶胀特性

CR硫化胶在活性溶剂中的溶胀特性与其交联结构、分子间相互作用和链的取向关系不大,主要是由于溶剂使其交联网络中的物理交联受到破坏,导致材料的拉伸强度基本上随含胶量下降而下降^[1]。CR(Skyprene Y 31)在液压油中的溶胀特性表明^[2],胶料配方中亚乙基硫脲用量少(0.6份)时,硫化胶的平衡溶胀体积与试样压缩率有关,但在硫脲用量多(0.8份)时,压缩率对溶胀体积没有明显影响;在压缩率低的场合,永久变形与配方中亚乙基硫脲用量有关,但在压缩率高时,永久变形几乎不受亚乙基硫脲的影响。胶料配方中炭黑(HAF)用量的影响也同压缩率高低有关。在3%的低压缩率时,溶胀率随炭黑用量增大而下降;在10%,18%和35%的高压缩率时,溶胀率则随炭黑用量增大而稍有上升。在较高炭黑用量时也未见永久变形有明显变化,显然与未溶胀橡胶的永久变形性正好相反。

CR在溶液状态更易受臭氧破坏,降解产生的酰基氯相当于臭氧总耗量的大约60%。这种部分臭氧化的CR热稳定性极差^[3],与CR在干态非等温降解中存在补偿效应^[4]成鲜明的对照。值得一提的是,CR在25—60℃能够抵抗醛或酮的侵蚀,甚至能抵

抗在较高温度下会使NR降解的苯甲醛的侵蚀^[5]。

1.2 松弛特性和流变性

CR在-160—450℃下存在15个机械损耗最大值,低温范围的11个最大值是物理松弛造成的,其中处于中温度范围的3个最大值与分子间相互作用形成的物理交联点破坏有关,但在高温范围的4个最大值应归因于化学松弛,即主要由于C—Cl, C—C和C—O键断裂所致^[6]。

CR及其炭黑胶料显示假塑性流动特性,口型膨胀随剪切速度增大而增大至一个极限值,然后下降。口型膨胀也随炭黑填充量增加和温度上升而下降,并且与可复原变形之间存在一种衍生的线性关系^[7]。因此,可找出与最大可复原变形相应的操作条件,以确保CR挤出制品的质量。

1.3 导电性

CR直流导电遵循离子性机理。塑炼会降低导电性,但硫化能使导电性增强^[8]。CR因存在吸电子性的氯原子,即使掺杂碘也不大可能使导电性明显增强。但具有释电子性甲基的聚异戊二烯与碘之间易形成络合物,通过掺杂碘能使其导电性急剧增大^[9],故并用NR的CR能产生较强的导电性。

1.4 与纤维或织物的粘合特性

CR与纤维或织物的粘合会影响橡胶制

品的使用寿命,因此它是一个很重要的研究领域。影响粘合性的因素很多,粘接方法是其中一个重要因素。直接粘接法是把间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)配入CR的甲苯溶液,然后涂到尼龙织物上与CR粘接;浸渍粘接法则是把尼龙织物预先浸入上述RFL之后再涂CR的甲苯溶液,与CR粘接。180°剥离强度测定显示,浸渍法优于直接粘合法。RFL的组成和生产方法、涂胶量、在尼龙66帘线中的分布状况、浸胶后的热处理条件、贮存方法和CR胶料配方、硫化条件等都对粘合性能有影响。埃及N. A. Derwish等的研究结果表明^[10],尼龙66帘线浸渍RFL能使粘合强度提高1倍,而热处理条件只有中度影响,不过,在CR胶料中配入以间苯二酚/六亚甲基四胺为基础的粘合增进剂能明显改进粘合性能。

CR与芳族聚酰胺纤维粘合可在浸渍RFL之后用水溶性改性环氧树脂处理,然后进行部分硫化,也可用由50:50(质量比)环氧端基液态聚丁二烯橡胶(R-45EPT)和异氰酸酯端基液态聚丁二烯组成的液体(分子量为500—10000)处理、干燥后在250℃下硫化1min,再用含RFL和丁苯吡胶乳(丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物)的液体处理,在240℃下硫化2min。据称,这种帘线同CR硫化后形成的胶板有优良的抗疲劳性。

1.5 短纤维复合物的性能

棉短纤维及尼龙短纤维配入硫调节型CR中都能改进制品的应力-应变特性、抗疲劳特性,并减轻滞后损失。阪东化学工业公司N. Wada等对聚酰胺短纤维-CR复合物的性能进行了一系列研究,发现其摩擦^[11]和磨耗^[12]特性与表面粗糙度有关,只有在表面粗糙的场合,摩擦系数和磨耗速度才是在与纤维垂直的方向(N)比在纵向(L)和横向(T)时小,并且由于在L和N方向补强纤维易被切断或脱落,摩擦系数与所加负荷无关。但是在低负荷条件下这种复合物的摩擦系数会随

纤维直径减小而下降。显然,纤维在复合物表面的覆盖量和摩擦负荷在纤维和橡胶之间的分配能改变摩擦系数。这种复合物的磨耗速度在同金属丝网摩擦的场合与摩擦负荷的关系比单纯CR的强。摩擦滑动速度只是在同细砂纸摩擦时才对磨耗速度和摩擦系数有影响。进一步的研究显示,在同砂纸摩擦时,定向纤维与滑动表面呈105°角时磨耗速度最低,此时表面基本上都由纤维所覆盖。此外,聚芳酰胺短纤维比聚酰胺短纤维对复合物耐磨性的改进更为有效,且磨耗速度与纤维上涂覆的粘合剂量无关。显然,这种复合材料优良的耐磨性应归因于高压缩模量的短纤维使橡胶与金属丝网之间的接触面积减小,另外还归因于这种纤维本身很高的耐磨性。阪东化学工业公司在上述研究的基础上开发出填充20份3mm长间位芳香族聚酰胺纤维的CR环形摩擦垫,其中的纤维朝边缘取向,并且与表面呈15—75°角,因为在45°角时摩擦系数最高。

印度学者P. B. Jana一直在研究短碳纤维-CR复合物的性能。用浆料法制备的这种复合物有较高的纤维长径比($L/D \approx 100$),而用炼胶机混合法制得的复合物的纤维长径比仅为25^[13]。研究显示,长径比高的复合物有较好的应力-应变特性和较高的硬度及模量。这种复合物的导电性服从跃迁机理,电子跃迁的可能性随碳纤维浓度和纤维长径比增大而增大。导致复合物从绝缘转变为导电的临界碳纤维浓度在纤维长径比大时为1.5%—4.0%(体积浓度),在纤维长径比小时为7.0%—10.5%。P. B. Jana进一步研究发现,用铁酸钡硫化和用金属氧化物-亚乙基硫脲硫化的这类复合物的电磁干扰屏蔽效率与其导电性一样,在特定的频率范围也是随纤维浓度和纤维长径比增大而增大。尽管这类复合物的电阻与厚度无关,但电磁干扰屏蔽效率却随厚度增大而提高,纤维长径比大的复合物提高更明显。这很可能是由于厚度增加

引起复合物单位面积上碳纤维浓度增大和纤维无序性增强所致。这类复合材料能够吸收微波,故可用于消音室以及作为低频电子设备衬垫使用。

1.6 硫化特性

CR 在 γ 射线辐照下能产生交联,即使在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行辐照也会产生自由基阴离子、各式各样的氯烯丙基和多烯烃自由基,由此导致结构改变。核磁共振谱(NMR)分析表明,CR 的交联与 BR 和 NR 不同,不是通过产生线团化交联的链式反应进行的。Z. R. Haifa 等的研究也发现^[14],CR 的硫化特性与其它橡胶不同,交联速度随温度上升而增大的幅度比 Arrhenius 定律所预示的更大。硫调节型 CR 与硫醇调节型 CR 相比,其正硫化时间更短,加工安全性较高。这种 CR 的交联过程可由两种平行反应来描述,其中的快速交联是由烯丙基氯原子完成的反应,缓慢反应则是主链中的多硫链段参与的结果。这一发现对确定最佳加热时间有重要意义。由于快速反应对交联的贡献大,较短的加热时间就能获得比较高的物理机械性能。延长加热时间实际上只是进一步提高交联密度,有时反而会引起扯断伸长率下降。由烯丙基氯原子实现的交联,也只是部分发挥了作用,因为很多反应部位被形成分子内交联所消耗。Yong Pengxue 等用更活泼的碘取代 CR 中的烯丙基活性氯,充分发挥出了这种反应部位的交联功能。其方法如下:用含碘化钾的苯-二甲亚砷混合溶剂溶液处理($60\text{ }^{\circ}\text{C} \times 7\text{h}$)CR (10%顺式,85%反式, $\bar{M}_w = 2.9 \times 10^5$, $T_g = -48\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$, 密度 $1.23\text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 其 1,2-单元上的活性氯基本上被碘取代。由于乙烯基卤素反应性特别低,在这种温和处理条件下,主链双键上的氯原子不可能被碘取代。这样获得的碘化 CR 因烷基化碘具有大大低于烷基化氯的化学键离解能而能够轻而易举地与二胺类交联剂反应,全部参与有效交联。这些研究者采用商品名为

“DYTEK”(2-甲基亚戊基二胺,杜邦公司产品)的交联剂,获得了一种具有独特性能的交联 CR。这种 CR 的凝胶含量高达 95%,交联键之间的平均分子量 M_c 为 10.2×10^3 ,几乎不溶于氯仿或苯(只发生溶胀),稳定性大大高于在中等温度下由自由基交联反应获得的 CR 硫化橡胶。这一研究结果进一步证实,CR 在常规硫化条件下交联效率并不高,而且会发生氧化热降解等不良反应。但是通过采用上述温度比较低的充分交联法,有可能获得以 CR 为基础的高性能互穿网络材料。

2 加工技术进展

2.1 新型配合体系

近年来提出了不少新型配合剂或配合体系。现归纳如下。

(1)二丁基二硫代磷酸锌(ZDBP)-二丁基二硫代磷酸锌二胺(ZADP)或无锌硫化体系-二丁基二硫代磷酸胺(ADBP)。能替代二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)或硫脲,不产生 N-亚硝胺类有毒物质;ZADP 或 ADBP 被用于调整硫化速度。

(2)N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺或二硫化巯基苯并噻唑。使用 1 份可使调节剂丁-硫黄复合调节型 CR 硫化,不产生亚硝胺类有毒物质。

(3)RD 882A(一种二巯基噻二唑衍生物)。能改善 CR 胶料的贮存稳定性和硫化胶性能。

(4)噻二嗪硫酮(TAT)。用量低于 1 份且并用硫化延缓剂,比亚乙基硫脲硫化活性高。

(5)Sanfel BM-G(N,N'-间亚苯基(-双马来酰亚胺)-Sanceler TMU(三甲基硫脲)。用量分别为 0.4 份和 1 份,硫化特性好,硫化胶压缩永久变形小。

(6)1-(N-氧二亚乙基硫代氨基甲酰基)-2-(N-氧二亚乙基硫代)苯并咪唑(MBSPT)。其 2.376 份与 5 份氧化锌并用,优于亚乙基

硫脲-氧化锌-氧化镁体系,并兼有优于 MBI (2-巯基苯并咪唑)或 IPPD(N-异丙基-N'-苯基对苯二胺)的防老化功能。

(7)Accel 22 S(亚乙基硫脲)-过氧化二异丙苯-Antage OD-P(二苯胺衍生物)。用量分别为 0.5, 0.2 和 0.5 份,能改善压缩永久变形性,胶料适于制造汽车部件。

(8)甲基丙烯酸-Perbutyl P(一种有机过氧化物)。用量分别为 10 份和 1 份,能产生拉伸强度高的硫化胶。

(9)脂肪酸胺类阳离子表面活性剂。能产生加工安全性高、机械性能好的硫化胶。

(10)一种聚亚烷基二醇聚碳酸酯。使用 5—200 份,能产生既耐寒又耐热老化和耐天候的硫化胶。

(11)用亚乙基-双(二硫代氨基甲酸)铵改性的胶质硅石或同硬脂酸、硫化钡和炭黑(比表面积为 $90\text{--}100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)形成的体系。能使 CR 有较好的特性和耐热性,可缩短硫化时间,提高硫化胶的伸长率。

(12)Aerosil AM-175[用亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌和亚乙基双(二硫化秋兰姆)的络合物盐化学改性的二氧化硅]-硫化钡-高活性炭黑(K354)。用量分别为 10, 5 和 5 份,可替代氧化锌或氧化镁使 CR 硫化,加工安全性和流动性较好,硫化时间缩短 23%—50%;硫化胶的撕裂强度、耐磨性、抗屈挠特性、耐热性和耐油性均获得改善;机械橡胶制品的使用寿命可延长 3—7 倍。

(13)Gossypol[1,1',6,6',7,7'-六羟基-3,3'-二甲基-5,5'-双(1-甲基乙基)(2,2'-双萘)-8,8'-二甲酯]或其树脂。作为防老剂配入 CR 中,能抑制其在 $160\text{--}200\text{C}$ 的氧化。

(14)DCHP(邻苯二甲酸二环己醇酯)。用量 20 份,由氧化镁、氧化锌、Nocrac MB(1,3-二氢苯并咪唑-2-硫酮)硫化,可获得有良好减震性能的 CR(Skyprene B 30)胶料。

(15)在 $95\text{--}100\text{C}$ 水中缩聚制备的分子量为 $960\text{--}1300$ 的苯并三聚氰二胺-甲醛-苯

酚齐聚物。1—2 份作为改性剂使用,可使用 CR 制造的 V 带有更好的性能。

(16)由聚酰胺纤维和废橡胶粉组成的填料。能改善 CR 的物理性能。

(17)来自煤焦油提炼过程,主要成分为氢化芳烃的馏分。效果超过胺类防老剂,且能改善抗屈挠龟裂特性。

(18)由二次炼油副产物(平均沸点为 460C 的芳烃蜡油)、 N_{46} 机油和 2% 的 2,6-二叔丁基甲酚组成的软化剂。适用于 CR 胶料。

(19)烃油吸附精制过程产生的含烃 28%—32% 的废吸附剂油泥。以 29—36 份配入丁二烯-甲基苯乙烯橡胶-CR 并用胶料中,能改善其特性和低温性能。

(20)二胺-双(氰酰-N)锌(DBZ)。用量 0.0063 份,对偶氮二酰胺(AC)发泡剂有很强的活化作用,可使 AC 发泡剂的分解温度从 210C 降到 155C 甚至更低,由此开创了采用硫化/发泡一步工艺制造潜水服材料的前景。

(21)烟酰胺-2,4-二氯苯基异硫氰酸酯。用量分别为 12 和 22 份,是海洋生物和植物的驱逐剂,能制得在海水中 6 个月无结垢的 CR 硫化胶。

2.2 配合加工进展

炭黑会使 CR 硫化胶的复合模量增大、机械损耗($\text{tg}\delta$)减小。炭黑充填 CR 是高频声波衰减材料,而未填充 CR 是良好的低频声波衰减材料。填料种类对低模量泡沫 CR 的松弛特性有不同的影响,硅石和白垩性能最差,高岭土稍好,锌钡白或炭黑在填充 25—30 份时性能最佳。CR 胶料中不配入胺类防老剂反而具有良好的贮存稳定性。例如,由 Denka M40 100、炭黑 60、环烷类操作油

20、硬脂酸 1、氧化镁 4、氧化锌 5 组成的胶料,门尼粘度为 50;在温度为 40C 、相对湿度为 70% 的条件下存放 7 天后,门尼粘度为 52,存放 30 天后为 55。

CR 在用开炼机混炼时,胶料从前辊转

移到后辊容易发生故障,影响生产。但是,混炼胶料在一定辊速比和温度范围存在着发生上述转移的“临界辊距”,即能产生剧烈剪切作用的辊距。这种“临界辊距”会随辊速比上升和温度上升而增大;发生胶料从前辊转移到后辊所需要的时间也随辊速比增大和填充量增大而延长。由此,可以根据填充量调整操作参数,使混炼操作最优化。CR 在模压硫化中可使用下述水基脱模剂。这种水基脱模剂含有烷氧基硅烷、多官能二甲基硅氧烷、壬基或辛基酚衍生物、乙氧基胺类表面活性剂及乙醇。据称,在模具表面涂一次可连续使用 20 多次。CR 制品表面可以喷镀金属,喷镀前要用含 0.5%—1.0% 2,4-二羟基偶氮苯-4'-磺酸钠的 15%—20% 氢氧化钾水溶液侵蚀表面,以增大金属层与制品表面的粘合强度。

2.3 并用研究进展

并用能够克服各组成材料自身的缺点,发扬各自的优点,增大材料在应用领域的选择性。

2.3.1 与橡胶并用

(1) IR/CR 并用。IR/CR 并用胶可由热硫化或辐照硫化来交联,热硫化能产生更高的交联密度和更均匀的交联网络^[15]。在这种二元并用胶中加入少量第三组分(热塑性弹性体 HCT-30),能提高并用橡胶的强度,因为 HCT-30 中的苯乙烯嵌段在界面起交联点作用。

(2) 环氧化天然橡胶(ENR)/CR 并用。ENR 与 CR 的并用胶因存在环氧基团与氯原子的相互作用,无须用交联剂便能共硫化。其纯胶并用胶的两个玻璃化温度几乎相同,并且显示非常相似的链段动力学特性。动态力学测定表明,这种并用胶存在单一的机械损耗($\text{tg}\delta$)峰,出峰温度单纯随 CR 含量增加而下降。通过并用,CR 在较高温度的抗屈挠疲劳特性和 ENR 的耐油性均获增强。ENR 并用少量 CR(10%),其抗臭氧性便有明显改善^[16]。固特异轮胎和橡胶公司提出,由

25%—75% 的 CR 同 75%—25% 的 ENR 组成的并用胶料,可同其它橡胶复合,用于制造轮胎胎面。

(3) CR/EPDM 并用。CR 中并用 EPDM 能改善 CR 的耐热老化性,但这种改善同并用材料的相容程度有关,采取配入相容剂等措施会获得更好的耐热老化性能。例如,以 CPE 为相容剂,使 CR 同顺丁烯二酸二丁酯接枝的 EPDM 并用,并以母炼胶形式加入硫化剂,使这两种橡胶硫化速度之间的不协调减至最小,能获得一种相容的新型橡胶材料。用空气烘箱和空气弹进行的老化试验均表明,这种相容材料的耐热老化性明显优于普通 CR/EPDM 并用胶。以 Escor ATX350(2:24:74 的丙烯酸-甲基丙烯酸酯-乙烯共聚物)为相容剂能够产生又一种 CR/EPDM 相容胶料,CR (Neoprene GRT), EPDM (Vistalon 7000)和相容剂用量比为 70/30/10,其余组分为 70 份炭黑和 21 份其它助剂。据称,其硫化胶的动态抗臭氧性(ASTM D 3395-86)可达 400h,比单纯 CR/EPDM 并用硫化胶的长 103h;动态龟裂增长速度(ASTM D813-87,室温,120°角,12.7mm)为 $635\mu\text{m} \cdot (10^6 \text{ 次})^{-1}$ 比单纯并用胶的低 $12852.4\mu\text{m} \cdot (10^6 \text{ 次})^{-1}$ 。

(4) 其它。CR 同 NBR 之间的相容性较差。CR 同 25:75 的氯丁二烯-2,3-二氯丁二烯共聚物并用能产生硬度高、模量高的硫化橡胶。把 3.5—8 份 CR 掺入 IIR 胶料中,可改善 IIR 的抗拉伸疲劳性。把 6.7—47 份 CR 掺入到 SBR 胶料中,可改善 SBR 的耐煤油性能。

2.3.2 与塑料及其它高分子材料并用

(1) 与聚乙烯并用。CR 能降低高密度聚乙烯的结晶度,因为 CR 分子链的联系效应使并用物的无定形区得到增强,提高了对应力龟裂的抵抗性和拉伸特性。通过加入第三组分[氢化异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(如 Septon 2005)]和采用不饱和有机硅烷(如

SB6301, 乙烯基三甲氧基硅烷)-有机过氧化物[如 Percumyl D40, 双(1-甲基-1-苯基乙基)过氧化物]交联体系, CR(如 Neoprene W)同低密度聚乙烯(如 Shole XXM m-1)和粉状聚乙烯(如 Flothene G 201 SN)并用, 能产生适合制造电线-电缆护套及胶管的耐油胶料。

(2)与PVC及其它材料并用。PVC同CR不相容, 并用材料有2个玻璃化温度。但通过金属氧化物-有机硫促进剂使之共交联, 能够使经过物理改性的PVC获得进一步的化学改性, 明显提高其抗冲击性能。CR/NR/PVC三元并用胶料已用于制造阻燃胶管。

CR能够同不相容的聚丙烯酰胺并用, 因为这是一种自交联并用体系, CR中的氯原子能同聚丙烯酰胺中的酰亚胺基团发生交联反应, 形成相容的界面区第三相^[16]。

3 应用开发进展

3.1 在橡胶工业中的应用

3.1.1 胶带、胶管和胶辊

(1)胶带。CR在V带和输送带领域已应用多年。近年来新开发的成果有: 洛阳市橡胶制品厂研制的以IIR和CR为基础的V带硫化用胶套和用国产CR制造的耐久性优于进口产品的6种V带。日本三星胶带公司开发的高精度V带制造工艺, 采用边缘粘附了金刚石颗粒、带肋条和凹槽的研磨轮加工由帆布、尼龙或聚芳酰胺纤维补强CR和聚酯纤维补强CR构成的层合物。德国井下输送带补强材料广泛使用聚酯、芳族聚酰胺、聚酰胺、人造丝、醋酸化棉或混纺纤维以及钢丝等, 覆盖材料用得最多的是PVC, CR或聚氨酯橡胶。罗马尼亚M. Campeanu等通过在CR中配入3—20份BR来改善煤矿井下输送带贴面胶料的抗静电特性和加工性能。

(2)胶管。天津橡胶工业研究所用NBR/CR/BR并用胶料为耐油胶管内衬材料, 以聚酯纤维补强改性PVC为覆盖层, 开发出一种

液压彩色软管。上海橡胶厂采用全NBR内层和CR/NBR(70/30)并用胶料外层, 开发出一种煤矿用阻燃液压软管。该厂还选用NBR胶料为内层, 以聚酯纤维为补强层, 以CR/NBR并用胶料为外层, 开发出一种汽车空调系统用抗氟利昂橡胶软管。为了联接组合式驳船用CR软管, 日本阪东橡胶公司采用了使铝合金短管嵌入软管端, 外包胶料, 然后硫化的联接方法。

(3)胶辊。日本阪东化学工业公司研制出一种摩擦系数稳定的胶辊, 基本材质为含7份尼龙短纤维(长3mm, 长径比107)的CR炭黑胶料, 其中短纤维为径向取向, 通过打磨, 部分暴露在胶辊表面^[17]。为了确保胶辊尺寸精度, 该公司还采用了使含0.5份发泡剂和10份芳族聚酰胺纤维的CR胶料成为圆柱形, 包裹在芯模外面, 再置于圆柱形模具中硫化的生产工艺。

3.1.2 胶板、衬里和密封材料

(1)胶板。捷克M. Poděšva等采用配有PVC的CR/EPDM并用胶料和2-巯基咪唑啉-二硫化四甲基秋兰姆、硫黄、2-巯基苯并噻唑硫化体系和苯基β-萘胺、N-异丙基-N-苯基-对苯二胺防老剂体系, 制造出高度耐油、耐臭氧和耐候的防水胶板。罗马尼亚M. E. Dabalea采用丙烯腈含量为38%的NBR, 硫调节型CR和SBR(50:35.5:14.5)并用胶料, 开发出抗静电、耐油且阻燃的胶板。配方中硫化体系除氧化镁、氧化锌外还包括硫黄、二硫化四甲基秋兰姆和N-环己基苯并噻唑亚磺酰胺, 阻燃剂为液态氯化石蜡和三氧化二锑。这种胶板适合作为地板及防烟火的工作台使用。日本Nitto电工公司开发出一种由双面胶粘带粘贴而成的CR/铝复合板材。胶粘带的基片为聚酯薄膜, 一面涂有由丙烯酸-丙烯酸酯共聚物和三异氰酸酯构成的胶粘层, 另一面涂有由甲基丙烯酸甲酯接枝NR、松香改性酚醛树脂和聚酯组成的底涂层和由溴化IIR、液态聚异丁烯和一种石油树

脂组成的胶粘层。美国 Hercules 公司把 CR 溶解于环戊二烯中制造浇铸型装饰板,使这种板材的热弯曲温度增大到 97℃,抗冲击性能也得到改善。

近年来不少建筑用胶板采用由骨架材料粘结成型的方法来制造。例如,由 CA 544 (CR),Granulite(废轮胎胎面胶碎屑)和云母颗粒制成的建筑用板材,其耐磨性、耐化学药品性和耐候性均好^[18]。由包括 CR 在内的塑胶使吸热剂(如氢氧化铝)和骨架材料(如彩色砂石)粘结成型,能制得建筑装饰用阻燃板材。由 CR 胶乳粘结木质纤维制成的板材可作为铺地材料中隔音层板的中间层使用。

(2)密封材料和衬里。日本吴羽橡胶公司对 1mm 厚的 CR 薄膜进行 45kV 电晕放电处理,获得了对双面胶粘带有良好粘附性的橡胶密封材料。据称,用胶粘带贴到金属辊上的这种密封垫的剥离强度比未处理垫提高近 76%。CR 胶料也适合制造电绝缘的接缝凹槽阻燃密封材料。一种 NBR/CR 硫黄硫化胶料已成功地应用于龙羊峡水轮机轴的密封。

以 CR 为基础的遇水膨胀密封材料近年来得到了很快发展。日本电气化学公司开发的这种密封材料,基本成分为 CR(如 Denka DCR 32)和遇水会膨胀的聚氨酯,第三种高分子组分为 EPDM(如 EPTO 045)^[19]、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯共聚物橡胶^[20]或液态聚合物(如低分子量的聚丁烯、聚异丁烯或 CR)^[21]。上述组分加入填料和其它配合剂混合后挤出、硫化,即获得适合作为弓形密封、隔板、填充密封或止水板的遇水膨胀性材料。前苏联研究者曾在 CR 中配入用氯醚-乙二醇加合物交联的羧甲基纤维素钠来制造这种密封材料。德国 A. Weiss 使 Resicat GH90(二异氰酸酯预聚物)同三乙酸丙三醇酯混合、再混入配有丙烯酸铵、二羟甲基丙酮酰胺、硅石和过硫酸铵的羧基化 CR 胶乳,在产生一种强韧的弹性材料之后,在 80℃ 下硫化 30min 也获得了遇水可膨胀的密封材料。

Ribason 公司和阪东化学公司通过使配有皂化的醋酸乙烯酯-乙烯基苯乙烯磺酸钠共聚物(50 份)和其它配合剂的 CR(Neoprene WRT)同聚氧亚丙基丙三醇醚-乙烯化氧-丙烯化氧共聚物和 TDI(亚甲基苯二异氰酸酯)的预聚物(5 份)混合、共硫化,同样制造出遇水膨胀的密封材料。

在衬里领域,拜耳公司已成功地将 CR 或 CR/卤化 IIR 并用胶料应用于火电厂烟道气脱硫设备衬里,这种衬里具有良好的耐化学药品性和耐溶剂、耐介质性能^[22]。德国橡胶衬里与金属基材粘接仍然广泛使用以 CR 为基础的溶剂型胶粘剂。

(3)水下声学装置用材料。日本 Ngk 火花塞公司开发出一种水下拾音器用弹性压电材料。他们首先配制出由 3 种粒径不同的钛酸铅(PT)粉末和一种具有相同粒径的锆钛酸铅(PZT)粉末组成的混合物,使之同 CR 胶料混合,PT, PZT 含量为 72%—78%(体积百分比)的这种胶料随后在高电压下被极化,再逆向极化,便形成压电常数为零的弹性压电材料。R. P. Tandon 使上述 PZT 和 PT 粉末分散到配有 1%载体用碳粉的 CR 甲苯溶液中也获得了类似的水下拾音器用材料。据称,它比陶瓷水下拾音器有更好的压电性能。美国海军研究实验室和美国工业界在水下声学装置上广泛使用 CR 胶料 5109。近年因一种享有专利权的工业助剂 TE70 很难购得,为此,海军研究实验室的 J. L. Merryfield 对这种胶料重新进行了研究,开发出若干不使用 TE70 的新配方^[23]。

3.2 在电缆工业中的应用

CR 或 CR/SBR 并用胶料在矿用电缆领域已应用多年,目前仍在广泛使用。这种胶料主要使用氢氧化铝、氯化石蜡、氧化铋及硼酸锌等阻燃剂。日本古河电气公司近年对 CR 电缆护套胶料进行了一系列开发研究,基本配方主要是采用 CR(Skyprene E 33)、平均粒径 $\leq 85\text{nm}$ 的炭黑(如 Asahi 55,用量 25

份)、硬质陶土(如 Dixieclay)和 Kenflex A(甲醛-二甲基萘共聚物树脂)填充体系、促进剂 NA-22(0.5 份)/Nocceler TT(四甲基硫代过氧化二碳酸二酰胺)(0.75 份)硫化体系和防老剂 Nocrac NBC(N,N'-二正丁基二硫代氨基甲酸镍)(2 份)。在这种基本配方中配入超高分子量聚烯烃粉末(如 Mipelon XM210 聚乙烯,10 份),聚四氟乙烯树脂粉末(如 KTL450,10 份),间规立构 1,2-聚丁二烯(如 JSR BR 820,53.8 份),从碳纤维、陶瓷纤维及聚芳酰胺纤维中选出的至少一种纤维(如 Granoc 碳纤维,1 份)或聚降冰片烯(如 Norsoxex,43 份),都能获得具有良好挤出性能、抗焦烧、机械强度高、耐磨和电绝缘性明显改善的轿车用耐用电缆护套胶料。

为了对橡胶电缆进行热修补,可采用由炭黑填充 CR 内层和两个阻燃自硫化 CR 外层构成的带式弹性电热器。为使由 CR 制成的插头套与电缆外护套的聚氨酯表面粘接,可用酸洗涤聚氨酯表面,涂上胶粘剂之后贴上一块 CR 薄膜,再使之同 CR 插头套接触,加热、加压,使之粘接在一起。废弃的 CR 电缆绝缘套,可在玻璃化温度下将其粉碎后作为橡胶改性剂使用。

3.3 在汽车工业中的应用

CR 已开始进入轮胎生产领域。例如,匈牙利的 Taurus 橡胶厂开发出由 EPDM/CR/氢化丁腈橡胶(HNBR)并用胶生产的轮胎,并已对其性能进行了鉴定。罗马尼亚研究者通过在 IIR 胶料中配入 CR(M40)和一种可交联的酚醛树脂来延长轮胎生产用隔膜的使用寿命。CR 在汽车防尘套领域得到了更多的应用,如 NOK 公司通过在 CR(Denka DCR31)胶料中配入一种具有甲基基的硅氧烷油(如 KF54,5 份)获得了对金属粘合性好、硫化胶表面摩擦系数低的球形联轴器用模压防尘套胶料^[24]。汽车保安气囊是 CR 的一个新的应用领域。横滨橡胶公司已开发出这种气囊的涂胶工艺。他们首先在不低于

1000r·min⁻¹间歇搅拌下制得总固含量≥40%的不含硫化剂的 CR 胶浆,然后在混合含硫化剂的溶液之后立即将其涂覆到织物上硫化。由于炭黑分散均匀,因此产品外观很好。汽车底涂是 CR 的又一个应用领域,B. Balazs 等开发的一种可喷涂的汽车底涂剂的基本组分为氯磺化聚乙烯、CR、聚硫橡胶和(或)聚异丁烯以及与其总量相同的其它合成树脂(如氯化 PVC),溶剂为甲苯、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯、石油醚等,其它配合剂包括若干再生胶粉和阻燃剂。此外,改性的 CR 或氯磺化聚乙烯涂料,能改善轮胎的耐老化性能,延长轮胎使用寿命。

汽车内装饰往往需要粘贴微孔聚烯烃装饰板。日本积水化学公司开发出主要由羧基化 CR 胶乳(Neoprene 115)、一种聚酯改性聚烯烃乳液(Patelacol A704)和聚氨酯胶乳(Hydran AP60)以及一种以氢化松香酯为基础的增粘剂(Selosol D188)组成的水基胶粘剂底涂剂。据称,这种底涂剂能有效地把微孔聚乙烯板粘贴到有丙烯酸类塑料涂层的钢板上。另外值得一提的是,日本 Keiichi 公司在 CR 泡沫胶料中配入 30 份锆络合物细粉和 3 份氧化亚铜细粉,研制出一种能发出波长为 0.3—15nm 的电磁波的磁性弹性泡沫。将这种弹性泡沫置于汽车燃料箱之中,能产生燃油细雾,从而提高燃油效率。

3.4 在建筑业中的应用

CR 在桥梁支座领域得到了广泛应用,但是在中高纬度地区的冬季,这种橡胶的结晶危险性很高,因此应采用高度抗结晶的生产配方。常熟市橡胶制品厂采用 CR 和 EPDM 并用胶料研制出桥梁和公路用 BF 系列平板式缓冲接头便是一例。为了防止铁路道碴散落,日本电气化学公司提出了把 CR 胶乳涂到道碴路基上的办法。地基用条石也可用配有 5 份氧化锌的以聚乙烯醇为分散剂的羧基化 CR 胶乳来粘贴,据称,粘贴 7 天后,80℃下的剪切强度可达 588kPa。波兰 P.

Penczek 等开发出一种可使 PVC 塑料地板粘贴到潮湿混凝土上的耐水胶粘剂。其基本组分为 CR 胶乳和环氧树脂(Epidan 5), 交联剂为含液态聚酰胺-多元胺(Versamid 140)的 CR 胶乳, 两种组分混合后可在 8h 以内使用。混凝土废水管道接缝, 可采用配有水泥的 CR 胶乳密封剂。

3.5 在其它工业领域的应用

CR(Neoprene GK)已用于同氟聚合物复合使用制造耐化学腐蚀的泵用隔膜。CR 薄膜可作为隔离层用于模具的上下表面, 制造人造大理石制品, 减少模压过程的龟裂。CR(HAIPIIT KP50)泡沫材料中填充中空的聚(4-甲基-1-戊烯)纤维之后, 其导热率随纤维含量增大而下降, 由此开创了将这种材料用于制造水上运动服的前景。硫调节型 CR(Skyprene R-22)胶料中配入少量(5%)IIR 也能制出适合制造泳装的泡沫材料。耐化学腐蚀的手套基本材质可为 CR, 面层为氯磺化聚乙烯。

不含硫的玻璃制品在运输过程中常需使用不会留下迹印的抽吸皮碗。这种皮碗可由包括 CR 在内的各种 SR 来制造。CR 胶料中填充 10 份皮革粉末(如 Anglene K 100P)能制得有类似皮革的外观、手感和不透水性的鞋大底材料。用包括 CR 胶乳在内的胶乳胶粘剂粘结皮革纤维, 能制得鞋内底用材料。低结晶速度 CR 中掺入 BR(10 份以下)制成的抗静电阻燃胶料, 适合制造以织物为基础的人造革。NBR 和 CR 并用制成的耐油、耐磨胶料, 适合制造以织物为基础的高压液体钢瓶用衬垫。

CR 溶液(Sundine 201A)可用于配制与聚乙烯泡沫板有良好粘附性的印刷用油墨。在屏蔽光线的胶卷遮盖膜中使用配有 CR 的松脱层可改善其松脱特性。在导电的 CR 涂膜上施加相当于饱和甘汞电极 1.2V 的电位, 能有效杀灭海洋中的革兰氏阴性杆菌。这种不含有毒物质的海洋涂料可使海洋生物污

垢大大减少, 其应用前景十分光明。另外值得一提的是, 日本积水化学公司开发出一种衬塑料金属管的制造工艺。他们在塑料管外表面上涂上由 NBR、酚醛树脂、环氧树脂、羧基化 CR 等组分构成的胶粘剂, 将其插入金属管, 然后通过塑料管膨胀或金属管收缩, 使之结合成为一个整体。

参考文献

- 1 Prygiel A *et al.* Interaction in the elastomer-solvent systems and its effect on the mechanical properties of polymers. *Polimery (Warsaw)*, 1991; 36(4): 143—149
- 2 Lawandy S N *et al.* Effect of vulcanizing agent concentration on the swelling behavior of chloroprene rubber under compression strain. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1993; 32(3): 223—235
- 3 Anachkov M P *et al.* Ozone degradation of polychloroprene rubber in solution. *Polym. Degrad. Stab.*, 1993; 41(2): 185—190
- 4 Budrugaec P *et al.* The compensation effect in the non-isothermal degradation of polychloroprene rubber. *Thermochim Acta*, 1993; 221(2): 211—228
- 5 Aminabhavi T M *et al.* Sorption and diffusion of aldehydes and ketones into elastomers. *Polym. Int.* 1993; 32(1): 61—70
- 6 Бартецев Г. М. и др. Relaxation properties of polychloroprenes. *Высокомолекуляр. соедин. сер. А, сер. Б.* 1993; 35(12): 1971—1977
- 7 Kumar N R. Rheological behavior and processability of neoprene and acrylic rubbers. *Polym. Eng. Sci.*, 1993; 33(15): 1002—1008
- 8 Abeshashem A. The d. c. conduction in chloroprene rubber. *Polym. Degrad. Stab.*, 1993; 40(3): 379—384
- 9 Im Seung Soon *et al.* The effect of substituents and blends on the conduction behavior of iodine-doped polydienes. *Pollimo*, 1993; 17(5): 561—568
- 10 Derwish N A *et al.* Evaluation of the adhesion between nylon 6,6 cord and chloroprene rubber. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1994; 33(4): 465—476
- 11 Wada N *et al.* Effect of abraded surface roughness and load on the friction of short fiber reinforced rubber composites. *日本ゴム協会誌*, 1993; 66(3): 189—198
- 12 Wada N *et al.* Effect of surface roughness and fiber diameter on the abrasive wear of short fiber reinforced rubber composites. *日本ゴム協会誌*, 1994; 67(1):

64—77

- 13 张泗文·国外氯丁橡胶加工应用研究进展·橡胶工业,1994;41(1):48—53
- 14 Haifa Z R *et al.* Scorch/cure time relationships. Kautsch. Gummi Kunstst., 1994;47(4):268—270
- 15 Милин А П др. Crosslinking in binary blends of polyisoprene with polychloroprene or polybutadiene. высокомоп. соедин. сер. Б., 1993;35(6):319—322
- 16 Kole S *et al.* Studies on a selfcrosslinking blend system based on neoprene and polyacrylamide. Polymer, 1993;34(17):3732—3737
- 17 Fukunaga K *et al.* Short fiber-filled rubber rolls with good retention of friction coefficient independent of shape and temperature changes. (日)特开平 04339832, 1992
- 18 Crivelli H A. Incorporation of rubber tire crumbs and siliceous crystalline grains in construction products. USP 5258222, 1993
- 19 Saito M *et al.* Water-swellaable rubber and polyure-

thane composites for use as seals. (日)特开平 04304251, 1992

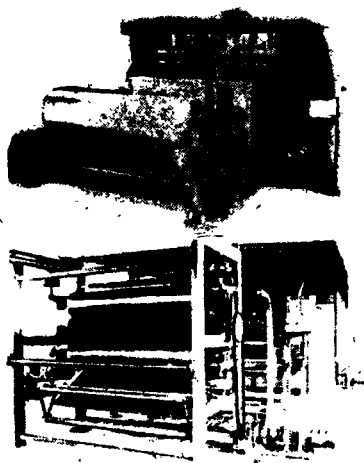
- 20 Saito M *et al.* Chloroprene rubber-based water-swellaable sealing compositions. (日)特开平 04304262, 1992
- 21 Saito M *et al.* Elastomer based water-swellaable sealing compositions. (日)特开平 04304263, 1992
- 22 Matenar G. Corrosion protection of flue gas desulfurization in hard coal-fired power stations; long-term experience with soft rubber linings. Rubb. Chem. Technol., 1994;67(1):174
- 23 Merryfield J L. Comparison of process and ingredients in a water-resistant neoprene. Report, NRL-MR-6940, Order No. AD-A 250310, 1992;22
- 24 Shinoda G. Chloroprene rubber compositions useful for molding dust covers incorporated in ball joints. (日)特开平 05339425, 1993

收稿日期 1996-01-04

无锡振华干燥设备厂 为您提供

※ G242B 帘子布织机:适用于织造棉、涤纶、芳纶等各种轮胎用帘子布、子口布、织物工艺特征为金属型两页综框织物组织。

※ J1800-D 帆布浸胶机:是浸胶、烘干、定型、卷布为一体的生产设备,帆布浸胶后广泛用于橡胶行业。



厂址:无锡市西门外阳山镇
厂长:杨国社 手机:9606732
车站接待处:交运大厦 301 室

邮编:214155
电挂:9244
电话:2300321-4301

电话:(0510)6711758 6711767
传真:(0510)6711767