

CR 加工技术及应用进展

张泗文

(青岛化工厂 266042)

摘要 总结了 1995 年以来在 CR 硫化机理、新型配合剂及配合体系、特殊配方设计、提高硫化胶耐老化性、电性能和减震性、并用改性及应用开发等方面的研究进展; 简单介绍了 CR 在胶粘剂、密封剂和涂料等领域的应用。

关键词 CR 加工技术, 应用

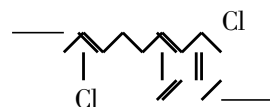
1 加工技术进展

1.1 硫化机理研究

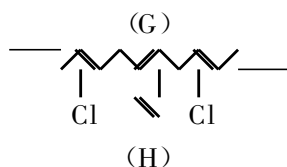
1.1.1 金属氧化物/促进剂硫化

Musch R 等^[1]利用模型化合物研究了 CR 的金属氧化物/促进剂硫化机理。结果表明, 在 42 °C 下聚合的通用型 CR, 反式-1, 4-结构质量分数为 0.925, 顺式-1, 4-结构质量分数为 0.052, 1, 2-结构质量分数为 0.012, 3, 4-结构质量分数为 0.011。采用 4-氯-反式-4-辛烯(A)模拟反式-1, 4-结构, 4-氯-顺式-4-辛烯(B)模拟顺式-1, 4-结构, 2-氯-3-丙基-1-己烯(C)模拟 3, 4-结构, 3-氯-3-丙基-1-己烯(D)模拟 1, 2-结构, 1-氯-3-丙基-2-己烯(E)模拟异构化 1, 2-结构。这些模型化合物在模拟硫化条件(150 °C×1 h)下与氧化镁、氧化锌和亚乙基硫脲(ETU)的反应显示, A、B 和 C 都未发生反应, 唯有 D 和 E 表现出强烈的反应倾向。这说明 CR 中仅 1, 2-结构(包括异构化 1, 2-结构)在硫化中起交联作用。进一步研究表明, ETU 与 D 或 E 要在不低于 150 °C 条件下才反应生成一种异硫脲盐(F), 因此, ETU 在硫化体系中起着延长反应时间的作用, 使在 CR 中的交联反应只能在不低于 80 °C 的温度下才会发生。这也表明, ETU 在较低的温度下配炼比较安

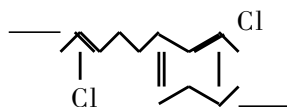
全, 形成的胶料贮存稳定性也较好。硫化体系中氧化锌最活泼, 氧化锌与 D 在室温下就会反应; D 也易发生分子重排, 转变为 E; 反应产物主要是二烯丙基醚(收率 51%, 相当于 CR 中的醚交联)和二烯烃(收率 22%, 脱氯化氢产物)。D 和 E 与氧化镁的反应值得注意, 因为氧化镁表面呈碱性, 由脱氯化氢形成的二烯烃结构占统治地位, 这种结构在上述反应产生的微酸性氯化镁的催化作用下, 进一步形成相当于 CR 中 C—C 交联的大量二聚产物。显然, 在 CR 中, 氧化镁与 1, 2-结构中的氯原子和氢原子反应生成的二烯烃, 很可能与相邻的反式-1, 4-单元共轭形成三烯结构:



或



G 易发生分子内环化形成



H 则可能通过双分子反应(类似于模型化合物反应生成二聚物), 产生 C—C 交联。

综合研究表明, D 和 E 与氧化镁和氧化

锌复合物的反应,在同样温度下比单独同氧化锌的反应慢得多,产物中醚的质量分数较低(仅 0.20)、二烯烃质量分数只有 0.06,主产物是相对分子质量较高的二次反应产物。在 D 和 E 与氧化镁、氧化锌、ETU 复合物的反应中,占优势的交联结构是含 ETU、硫醚和醚的结构,氧化锌表面的 Lewis 酸基团($-O-ZnCl$)受 ETU 的阻隔而使醚交联的形成大大受阻;但是,由于氧化镁的作用,二烯烃(在 CR 中为三烯烃结构)仍然是这一复杂反应的主要产物。这种三烯烃结构(如 H)虽对交联有贡献,但随着反应温度上升, G 结构的形成和环化将增大,因此,硫化温度太高,交联效率会下降。另外,这类三烯烃结构对 CR 的耐老化性有不良影响,因此,减小硫化体系中氧化镁用量,可获得有良好的物理性能和优异的耐动态疲劳的 CR 硫化胶^[2]。值得一提的是,南非 Mallon P E 等^[3]研究了非硫调节型 CR 的氧化锌、氧化镁交联,发现反应中存在两种交联过程,快反应与 CR 中的 1,2-结构有关,慢反应涉及异构化 1,2-结构。在混炼和硫化时生成的氯化锌有催化快反应的作用,氧化镁则通过吸收氯化氢抑制氯化锌产生而使焦烧时间延长。

1.1.2 过氧化物硫化

因过氧化物硫化 CR 的硫化胶物理性能低劣,故工业上一般不采用。但是,日本 Kureha Erasutomaa 公司称^[4],已开发出一种用过氧化物硫化的密封用 CR 胶料,其硫化胶拉伸强度达 19.2 MPa,在 120 °C 下老化 70 h 后强度仍保持 80%。其配方为:WRT 型 CR 100;炭黑(SRF) 35.0;炭黑(MT) 30.0;滑石粉 1.0;Percumyl D(过氧化物二异丙苯) 1.0;硬脂酸钙 1.5;Nocrac NBC[双(二丁基二硫代氨基甲酸)镍] 1.0;氧化镁 4.0。

1.1.3 辐射硫化

许云书等^[5]的研究表明,多官能团不饱和度高的单体敏化效应较高,但拉伸强度不

理想;由双键之间存在较长柔顺碳链的四甘醇二甲基丙烯酸酯或六亚甲基二异氰酸酯敏化的辐射硫化 CR,有较好的物理性能(最高拉伸强度可达 20 MPa)。与过氧化物硫化类似,辐射硫化也易形成不均匀网络结构。

1.2 新型配合剂及配合体系

1.2.1 硫化剂

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)的络合物化学改性的二氧化硅],可代替金属氧化物单独使用,使 CR 硫化时间缩短 55%~60%,且物理性能较好,与硫复合使用后效果更好。2-巯基苯并咪唑或 2-巯基咪唑啉对 W 型 CR 起助促进剂和防老剂作用。用 2-巯基咪唑啉/二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆/氧化镁/氧化锌(配比 0.8/0.4/4/5)硫化体系硫化的 CR,适用于制造电缆及汽车部件,硫化中无亚硝胺释出。2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑多硫化物衍生物 $HS(ZSS_x)_nH$, Z 为 1,3,4-噻二唑-2,5-二巯基, $x=1\sim10$, $n=2\sim1\,000$,由 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑与 ClS_xCl (如 ClS_2Cl)在 0~100 °C 强碱性水溶液中反应制备,可用于 W 型 CR 硫化,贮存性能和物理性能有所改进,老化后制品外观平滑、干爽。其它硫化剂有:聚硫橡胶、对-六亚甲基-N, N'-双(过氧氨基甲酸叔丁酯)。

1.2.2 防老剂

防老剂 350 同其它胺类和酚类防老剂配合用于 CR 胶料,能增强防护作用。性能优于防老剂 4010NA 和 BLE 的防老剂 ODA,能改进 CR 胶料的焦烧性能、耐热性和粘附性。咸阳三精科工贸有限公司生产的非污染型防老剂——PTNP[三(壬基苯基)亚磷酸酯复合物]在 CR 中的效能是防老剂 D 的 2 倍,可防止浅色 CR 制品变色,减少炼胶时粉尘飞扬。以环缩醛为基础的高效、非污染型抗臭氧剂——Vulkazon AFS,特别适合 CR 或 CR 与 NR 和 SBR 的并用胶料,也适用于 IIR/CR(并用比 95/5)并用的轮胎内胎胶料的防

护(用量 0.5~1 份);用量为 2 份时,可使 CR 炭黑胶料的抗臭氧性大大超过同量污染型抗臭氧剂的效果。硝基苯胺对 CR 有塑解作用,用它处理的老化 CR 纯胶,物理性能和电性能可接近新鲜 CR 水平。硫代膦酸二己醇-4(苯基氨基)苯酯也适用于 CR。

1.2.3 加工助剂

WB 16 可改进 CR 胶料的流动性和粘度对温度的敏感性。大连轻化工研究院生产的 PDM 是多功能橡胶助剂,可使 CR 焦烧时间延长、性能改善,并有增硬效果,推荐用量为 1.0 份。

1.2.4 其它助剂

日本 Tokai 炭黑公司生产的胶体炭黑,适合配制 W 型 CR 耐用胶料(配方中包括菜籽油 20 份)。利用压延或成型过程产生的废帘布、废胶帆布及边角料等制得短纤维-橡胶复合物母炼胶,可用于橡胶补强,其中含聚酯纤维的母炼胶性能最好,可用于 V 带、软管和输送带胶料。低相对分子质量聚膦酸酯作为阻燃剂适用于 CR 胶料。CR 胶料用发泡剂有:苯磺酰叠氮化物、甲苯磺酰叠氮化物、4,4'-氧-双(苯磺酰肼)。

1.3 特殊配方设计

1.3.1 耐老化

由于配有抗臭氧剂和石蜡油的 CR 制品室外老化 7 年不发生龟裂,因此预测这类制品在静态使用条件下使用性能可保留 50 多年。非硫调节型 CR 的静态抗臭氧性优于硫调节型 CR。并用饱和高分子材料能显著提高 CR 制品的耐老化性和抗臭氧性。如硫化体系采用氧化锌-氧化铅或四氧化三铅 20 份,促进剂 NA-22 和促进剂 TMTD 或促进剂 DM1~2 份,防老剂采用防老剂 4010NA 和防老剂 A2.0~2.5 份的 CR/CSM 并用胶,有优良的耐老化性和耐水性^[9]。CR 与 10 份聚丙烯酸丁酯(数均相对分子质量 70 万)并用后,对其橡胶特性无影响,而抗臭氧性却显著提高。这种胶料适合制造汽车防尘罩、

软管或衬垫^[7]。

1.3.2 电性能

在 CR 和 NBR 并用胶料中配入磁铁矿或铁酸钡($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$),可制得具有良好物理性能的导电橡胶制品。氧化锌晶须可使 CR 乳胶膜的表面电阻下降,在外加电场作用下可被极化,且由于氧化锌晶须的针尖在外电场消失时会释出电子,静电也会随之消失。高耐磨炉黑配入无定形 CR 胶料中,在其质量分数超过临界炭黑质量分数但低于 0.43 时,导电性会随炭黑质量分数增大而呈指数增大(指数与炭黑聚集体大小有关)。在低于临界炭黑质量分数时,CR 的导电性受热活化,即温度上升能使之具有一定的导电性。在高于临界炭黑质量分数时导电性随温度变化是由于炭黑聚集体破坏和重新形成所致。快压出炉黑能使结晶性 CR 导电,炭黑质量分数超过 0.20 导电性就急剧增大;在不超过 0.34 的质量分数范围,导电性同样随着炭黑质量分数上升而呈指数增大。这种胶料的导电性在一定温度范围随着温度上升而下降,除了炭黑聚集体随温度上升从破坏状态转向重新形成的因素以外,还与 CR 结晶有关,随着 CR 结晶熔融,导电性又会随着温度上升而增大。这类特性为开发挠性温控开关创造了条件。为了获得电阻较高的绝缘胶料,可选择氯质量分数极低(≤ 0.01)的硫化剂,日本钟渊化学公司用这种硫化剂[如 LS 8600(一种硅烷偶联剂)与 1,9-癸二烯的加成产物]6 份,使液态 CR 在聚四氟乙烯板上浇注成型硫化,制得体积电阻率为 $8.2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚度为 2 mm 的绝缘胶膜。这种胶膜对水汽和氧的渗透率都很低。

1.3.3 减震

近年国外制造商很注意开发减震专用 CR 品种。如昭和电线电缆公司^[8]用黄原酸调节相对分子质量合成的 CR 填充 5 份 HTC20(炭黑)及其它配合剂制得了减震橡胶制品。在最佳填充量时,铁酸盐的减震作

用高于云母和中空玻璃微珠。一种含 200 份石墨粉的 CR 胶料 [$\text{热导率 } 2.97 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$] 与镀铬钢板热压合形成的复合板, 适用于步进电机防震, 并能使之保持较低的操作温度。填充酚醛树脂的 CR 胶料与钢板层合形成的夹心层板, 在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围有良好的减震特性, 其结构损耗因子 > 0.05 , 最大值 $> 0.35^{[9]}$ 。液态 CR 不仅能改进 NR 的耐化学性, 也能增强其减震性能, 使结构损耗因子达到 0.31。

1.3.4 其它性能的改进

采用亚乙基硫脲/二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆/氧化锌/氧化镁(配比 1.0/1.0/5/4)硫化体系, 可制得具有抗焦烧性的(抗结晶型 CR)胶料, 硫化胶具有优良的抗压缩永久变形性。Skyprene B30(CR)胶料中配入平均挤压强度 $\leq 98 \text{ MPa}$ (例如 49 MPa)的颗粒状氧化锆(TZ3Y)20 份, 可制得耐磨的浅色橡胶制品。日本横滨橡胶公司^[10]开发出一种对镀锌钢丝帘线有优良粘合性、适合制造输送带和软管等制品的 CR 胶料, 胶料配方为: CR(WRT 型) 100; GMA-L10(有机酸的钴盐) 0.2(以钴元素计); 硫黄 1.0; 氧化锌 5; 2-巯基咪唑啉 1.0。此胶料硫化后, 即使在 50°C 、相对湿度 95% 的条件下贮存 21 d, 对镀锌钢丝帘线仍有良好粘合性。该公司还开发出一种用于水下设施的抗污垢 CR 胶料, 主要配合剂配方: Sanceler 22(促进剂) 1; 4,5-二氯-2-辛基异噻唑啉-3-酮 3; 促进剂 DM 1。据称^[11], 硫化试样在水中 6 个月无污垢。普利司通公司开发出一种抗海洋生物粘附、抗污垢的胶布, 其胶料配方: CR 60; SBR 20; NR 20; 碳酸钙 40; 二氧化硅 25; 吸水膨胀性材料 Aqualic CS(丙烯酸钠-乙烯醇共聚物) 30; 硫黄 0.2; 氧化镁 2.5; 二甲苯胍 0.5; 二硫化四甲基秋兰姆 1.0。用其制成的聚酯帆布胶布浸于海水中 14 个月无甲壳鱼、海草及海藻粘附。

1.4 并用改性

1.4.1 与其它橡胶并用

Herd Ch R 等^[12]指出, 为使并用物中使用的各种橡胶保持自己的特性, 有必要保留某种程度的微观多相性(即非完全混合)。几种橡胶/CR(并用比 25/75)纯胶并用后测得的其它橡胶分散相平均面积(μm^2)如下: NR 45, BR 4.5, SBR 2.7, NBR 1.3, EPDM 75, IIR 15, CIIR 25。并用比为 25/75 时, CR 分散相在 NR, BR, SBR, NBR, EPDM, IIR 和 CIIR 中的平均面积分别为 35, 4.0, 2.5, 1.5, 25, 20 和 $15 \mu\text{m}^2$ 。显然, CR 同 NBR, SBR 和 BR 混合较好。

(1) 与 EPR 并用。为了改进饱和橡胶(如 EPR)与不饱和橡胶的相容性, Ikeda Y 等^[13]通过端羟基 EPR 化学改性, 合成出链端有偶氮二羧酸酯单元的桥接网络交联体系。这种大分子交联剂在 60°C 甲苯中与 CR 反应 24 h, 浇注成型 72 h 不成膜, 故认为 CR 反式构型造成的位阻和吸电子性的氯不利于这种交联剂与 CR 的烯烃桥接反应。但是, 其它官能化 EPR 可促使极性的 CR 与非极性的 EPR 相容^[14]。如采用 20 份甲基丙烯酸甲酯接枝的 EPR 可增进 CR(70 份)与 EPDM(10 份)并用材料的相容。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物在 CR/EPDM 并用体系中也起相容剂作用。EPDM 能明显改进 CR 的耐热老化性。

(2) 与 NR 和 IR 并用。CR 与 NR 相容性较差, 其复合胶乳膜中 CR 质量分数增大导致拉伸强度下降, 胶膜表面出现相分离。但是, 在 IR/CR 并用时配入 3~7 份聚苯乙烯/聚异戊二烯三嵌段共聚物, 能够明显改善并用胶的相分散性、提高物理性能^[15]。NR 环氧化后与 CR 在热力学上是相容的, NR 的环氧基与 CR 的烯丙基氯之间可发生交联反应, 是一种在高温下可自行硫化的并用体系^[16]。炭黑能改善该并用体系的工艺特性,

扩大减震范围。印度 Bandyopadhyay S 等^[17]证明, CR/ENR-50 (环氧化程度为 50% 的 ENR) (并用比 30/70) 并用胶不仅相容, 而且不受炭黑配入的影响, 但 CR 成分增大到 50 或 70 份, 该体系的相容性会急剧减弱, 加入炭黑则引起相分离。研究者认为, 这是高温硫化时 CR 释出的氯化氢诱导 ENR 分子链氧杂茂化(呋喃化)所致, 炭黑对 CR 释出氯化氢有催化作用。不过, CR/ENR-25 (环氧化程度为 25% 的 ENR) 并用体系的相容性受并用比和炭黑的影响较小, 因为 ENR-25 中两相邻环氧基团存在的可能性较小。

(3) 与 NBR 并用。虽然 CR 和 NBR 都是极性橡胶并且混合较好, 但埃及 Mansour A A 等^[18]用介电法进行的考察表明, 它们并不相容。低相对分子质量的齐聚 NBR 能在 CR 中溶解, 溶解特性与 NBR 中结合丙烯腈的质量分数有关, 结合丙烯腈的质量分数低于 0.18 的齐聚 NBR 在 CR 中的溶解度随着温度上升而增大; 结合丙烯腈的质量分数高于 0.30 的齐聚 NBR 在 CR 中的溶解度随温度下降而增大, 且临界溶解度低^[19]。NBR 羧基化后与 CR 并用在热力学上是相容的。ENR-50 在 XNBR(羧基化丁腈橡胶)/CR 并用体系中起反应性相容剂作用^[20]。并用 NBR 可增强 CR 的耐油性。

(4) 与 BR 和 IIR 并用。CR 与 BR 相容性较好, 能形成准互穿聚合物网络。由于 BR 的作用, 并用胶在掺杂碘以后导电性有大幅度提高, 为 CR 在导电橡胶制品领域的应用创造了更好的条件。EVA 能改善 GRT 型 CR 与溴化丁基橡胶新品种(溴化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物)的相容性, 三者的并用硫化胶(并用比 10/60/30)有优良的耐热老化和抗臭氧性。印度 Singh Kalpanapandey K N 等^[21]正在开发 IIR/CR 并用胶在国防工业的应用。

1.4.2 与塑料并用

(1) 与 EVA 并用。印度 Kundu P P

等^[22]证实, CR 与 EVA 相容很好, 不仅显示单一玻璃化温度, 而且相互分散, 因为极性的醋酸乙烯酯基团与氯原子之间存在偶极相互作用。对其进行的差示扫描量热法(DSC)和动态力学分析(DMA)研究显示, VA 质量分数为 0.45 的 EVA 中存在大量小结晶, 而 CR [WM1 型, 门尼粘度 ML(1+4) 120 °C 为 40] 中存在少量大结晶, 随着 CR 质量分数增大, EVA 的结晶度和结晶熔融温度均下降。这进一步证实它们是相容的。对该并用胶的宽角 X 射线散射法研究表明, 有新的无定形相产生。沉淀法白炭黑对 EVA/CR(并用比 50/50)并用胶补强性比炭黑大。EVA 与 CR 相容使其适合作为相容剂用于 CR 与饱和高分子材料(如 EPR)并用。

(2) 与 PVC 并用。青岛化工学院研究了用动态硫化法制备 PVC/CR 共混型热塑性弹性体, 可配入适量(如 5 份)相容剂 NBR 或该院自制的 CPE-g-AN(丙烯腈接枝氯化聚乙烯), 配入后者, 共混物的外观更光滑。前苏联也开发了一种 PVC/CR 并用材料, CR 用量为 5~20 份, 并且配有稳定剂和酯类增塑剂, 其模制品表面质量很高, 且不易结污垢。

(3) 与阳离子聚合物并用。CR 与聚丙烯酰胺能形成自交联体系, 其共混物在 140~190 °C 模压后的应力-应变曲线证实, 它们之间存在着化学键。电镜观察结果表明, 大部分聚丙烯酰胺微粒上覆有一层 CR。CR 能提高聚丙烯酰胺的耐水性, 但这种复合材料在水的作用下仍会降解。聚乙二醇钠离子聚合物与结晶性 CR 中的活性氯反应, 能形成聚乙二醇(PEG)接枝 CR。吉林大学将相对分子质量为 600 和 2 000 的 PEG 与 CR 接枝, 开发出接枝率为 24.8% 的两性聚合物, 它可作为相容剂改进弹性体与吸水性树脂的相容性。

(4) 与其它塑料并用。WM1 型 CR 与乙烯-丙烯酸甲酯共聚物并用, 极性的氯原子和

丙烯酸甲酯基团之间存在偶极相互作用, 只显示单一玻璃化温度, 具有相容性, 且相互分散很好, 随着 CR 质量分数增大, 结晶度和结晶熔融温度均下降。CR 与聚丙烯酸之间在热力学上也是相容的, 并且是一种自交联体系。CR 与聚苯乙烯(PS)能形成互穿聚合物网络(IPNs)。CR/PS 共混物在规定条件下在苯乙烯单体中溶胀, 随后引发单体聚合, 可形成半互穿聚合物网络(SIPNs), 在苯乙烯单体中加入少量二乙烯基苯, 则能形成全互穿聚合物网络(FIPNs)。

1.5 纤维补强

1.5.1 高性能合成纤维

阿克苏·诺贝尔公司^[23]推出一种高性能合成纤维 Twaron(聚对亚苯基对苯二甲酰胺)。这是一种短纤维浆料, 可改进包括 CR 在内的各种橡胶的拉伸强度、定伸应力、耐磨性和热稳定性, 使冲击能量损失减少 30%~60%, CR 胶料中配入 7.5 份即有改性效果。由 Twaron/炭黑/低门尼粘度 CR(配比 40/40/20)构成的母炼胶, 适合制造软管、传动带等制品。日本阪东化学工业公司把这类短纤维配入含炭黑和癸二酸二辛酯的 Skyprene R-10(相当于 GRT 型 CR)胶料中, 使纤维取向与表面垂直, 开发出一种弹性摩擦材料, 适合在接触压力低于 1 MPa, 摩擦速率为 1~1 000 mm·s⁻¹的条件下使用。Teijin 公司近年开发出一种对橡胶有良好粘附性的环氧化聚酯纤维帘线, 推荐用含有以下关键成分的处理剂在 130~210 °C 下处理纤维: Sumikanol 700S(间苯二酚-甲醛共聚物胶乳)、氢氧化钠水溶液、氨水、甲醛、LT50(CR 胶乳)、Nipol LX1562(NBR 胶乳)、DM 6011(活性基受保护的多异氰酸酯)和 Denabond E(对-氯苯酚-甲醛-间苯二酚共聚物)。

1.5.2 尼龙及维尼纶纤维粘合性能改进

横滨橡胶公司开发出一种处理剂用于改进尼龙 66 帘线与 CR 胶料的粘合性能。这种处理剂配方如下: 氢氧化钠 0.07; 间苯二

酚 0.90; 37% 甲醛 0.79; 50% CR 胶乳 10.80; Elastron(活性基受保护的异氰酸酯化合物) 16.67。在该处理剂中浸渍处理并经过 140 °C×2 min 热处理的帘线, 配入 W 型 CR, 在 150 °C 下硫化 45 min, 粘合强度可达 3.88 kN·m⁻¹。该公司进一步发展了该处理剂的应用, 尼龙 66 帘线经浸渍处理、干燥、不低于 150 °C 温度下首次热处理后, 再次浸渍处理、干燥、低于 130 °C 温度下热处理。这种帘线配入 W 型 CR/SBR(并用比 60/40)炭黑填充胶料后, 其硫化胶粘合强度可达 2.82 kN·m⁻¹, 适于制造软管、输送带及传动带等制品。罗马尼亚等国家开发的聚酯帘线处理方法可使帘线与橡胶的粘合强度达到 25.48~44.1 kN·m⁻¹。处理分两步进行, 首先用间苯二酚-甲醛树脂、乙烯基吡啶胶乳和 SBR 胶乳在 220 °C 下热处理 150~180 s, 再浸入 CR/氯化聚乙烯溶液, 在 30~150 °C 干燥 1~10 min。维尼纶纤维可用含甲醛-间苯二酚树脂、CR 胶乳、SBR 胶乳和(或)CSM 胶乳的处理剂处理后, 160 °C 下热处理 1 min, 用于 CR 补强, 粘合性好, 适合轮胎、软管及胶带制造, 制品有较好的耐水性。

1.6 应用开发进展

1.6.1 橡胶工业

(1) 胶带。日本三星胶带公司开发出一种有良好耐疲劳性的传动带用 CR 胶料。硫化体系配方为: 氧化锌 4; 氧化镁 5; 亚乙基硫脲 0.5; 双马来酰亚胺 2; 芳烃油 5。埃克森公司^[24]已将 CR/EPR 相容并用胶料应用于制造传动带。近年我国在此方面也进行了开发: 上海胶带公司以 CR 为主要橡胶成分, 配入适当填料和软化剂, 以玻璃纤维为骨架材料, 尼龙弹性织物为包布, 开发出桑塔纳轿车适用的同步传动带。青岛第六橡胶厂选用掺有棉短纤维的 CR 胶料为底胶和缓冲胶, 采用新工艺, 开发出切边 V 带, 已研制出两种汽车风扇带、一种无级变速带和一种发电机皮带, 并推广应用。另外, 一种采用 CR

胶料, 表面电阻为 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega$ 的传动带, 已由日本理光公司应用于图像上色装置。

CR 在输送带领域的应用已被广泛开发, CR 主要用于面层。德国 Phoenix 公司^[25] 1995 年推出一种有中间层的煤矿用高强度织物芯输送带。这种 PVC 输送带由聚酯-尼龙帘线、PVC 和 CR 构成, 粘合强度 $\geq 3.15 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 具有阻燃、耐磨、经久耐用的特点。波兰开发的输送带中间层为阻燃 PVC 材料, 面层为 NR/CR/NBR 并用胶料, 也有的在阻燃 PVC 层和面层之间再加一层由 10~30 份 CR, 10~25 份 SBR, 10~25 份 NBR 和 1~10 份 NR 组成的粘接层, 最后压延由炭黑填充阻燃 CR 胶料构成的面层。捷克开发的输送带, 以粘性织物骨架 PVC 层为基础, 采用 1 mm 厚的 NBR 粘接层和 2 mm 厚的 CR 面层, 其补强层和面层之间的粘合强度可达 $1.7 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2) 胶管、胶辊。日本东海橡胶工业公司近年开发出一种内衬聚烯烃-聚酰胺并用材料的多层汽车燃料软管, 其内层以 ϵ -己内酰胺为增塑剂, 由顺丁烯二酸酯化 EPR 和尼龙 6 并用制成, 外层为 CR 胶料。横滨橡胶公司开发出一种适用于制造 NBR, CR 橡胶胶管的芯棒, 它由 4-甲基-1-戊烯聚合物树脂和增塑剂(如己二酸二辛酯)制成。据称, 该芯棒不易变形且经久耐用。CR 软管可由一段插入管来联接, 用可发泡的塑料填缝, 发泡产生的压力足以使插入管密封。发泡塑料可以由 30% 玻璃纤维补强、含 1.3% 偶氮二碳酸胺的尼龙 66。

日本瑞翁公司开发出一种电子摄影复印机及印刷机胶辊适用的面层胶料。这种胶料包括 CR、亚烷基氧共聚物、卤代环氧丙烷和烯丙基缩水甘油醚等, 特别适合制造显影辊及进纸辊。阪东化学工业公司开发出一种电子摄影印刷用胶辊的制造方法, 即首先将含电阻调节剂(炭黑)和发泡剂(AIBN)的 GS 型 CR 胶料制成直径大于芯但小于胶辊成品

的圆柱形制品, 使之在模具中硫化, 因胶料发泡而成型为尺寸合格、电阻均匀的胶辊, 最后涂上一层含炭黑的热塑性聚氨酯橡胶涂料。

(3) 胶板、密封件。日本古河电气公司开发出一种防水、隔热用层合板。它由聚乙烯泡沫板和 CR 防水胶板热熔胶合而成, 泡沫板的两侧预先热熔粘贴有聚乙烯薄膜, 由此防止微孔板破裂及脱离 CR 胶板。三井石油化学等三家日本公司联合开发了一种汽车内饰材料用聚烯烃胶合板, 其表层由聚酯或聚酰胺和微孔聚氨酯构成, 内层是由 100 份聚烯烃和 0.01~30 份改性聚烯烃蜡制成的模压板, 它们之间为 CR/氯化聚烯烃[(99~80)/(1~20)]并用材料粘层。

德国 Phoenix 公司开发出一种窗户玻璃板用 CR 密封件, 其特点是内侧有两道中空凸起和两道实心凸起(以形成紧密封)。波兰研究者开发出可代替氟聚合物的氯碱电槽密封件用抗氯胶料。这种胶料配方为: CR、SBR、IIR 及聚环辛烯之类橡胶 100; 高岭土、硅石及滑石粉之类填料 60~90; 硬脂酸 0.5~3; 聚(2, 2, 4-三甲基-1, 2-二羟基喹啉)防老剂 0.5~5; 氯化石蜡及脂肪族油类增塑剂 5~17; 硫黄 0.5~3; 氧化镁 2~6; N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺硫化促进剂 0.5~3。同时开发的另一种抗氯的微孔橡胶材料有着类似的配方, 不同的是含有 20~60 份炭黑、3~10 份偶氮双甲酰胺和对-甲苯磺酰肼发泡剂。有人在开发海绵密封条过程中曾研究了几种纯胶的发泡效果, 认为: $\text{CR} > \text{NR/SBR}; \text{NR/CR}(\text{并用比 } 70/30) > \text{NR/BR} > \text{NR/SBR}$ 。

(4) 海绵制品、胶布及薄膜。CR 泡沫材料已用于深海潜水设备。资生堂等三家日本公司^[26] 联合开发出可作敷贴料使用的弹性开孔泡沫模制品, 其中包括含质量分数大于 0.05 的聚丙烯酸酯-硅氧烷的泡沫 CR 模制品。据称, 这类制品有良好的耐磨性和物理性能。加拿大学者近年研究了爆震波通过由

CR 及聚乙烯泡沫构成的可变形层的传递,使 CR 泡沫可用于重要设施隔爆。

胶布(包括人造革)是 CR 又一个重要应用领域。镇江市橡胶厂将导电炭黑配入 CR 和 BR 制造阻燃抗静电胶布用胶料。德国 Mehler 工业纺织品公司开发出一种适合制造帐篷的阻燃胶布,其骨架材料为聚酯织物,一侧涂覆约 $350 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 PVC 彩色配合料,再涂刷约 $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 聚甲基丙烯酸甲酯保护性清漆;另一侧涂覆约 $45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 阻燃 CR 胶料。华南理工大学^[27]已开发生产双层聚酯/CR 阻燃胶布,并且用这种胶布制成了 D-112 缉私气垫船围裙,这种胶布制品耐水性、耐候性、耐透气性较好且阻燃,在生产过程中免除了对聚酯织物的一次或二次浸渍处理过程。罗马尼亚研究者开发的结合丙烯腈质量分数为 0.33 的 NBR/CR 并用胶料,适合浸渍聚酯织物,用于制造飞机用挠性油箱,耐寒性和耐油性优于单纯 NR 或 CR。该国研究者还以聚酰胺和聚酯纤维为基础,采用包括 SBR, CR 和 NBR 的胶料,制成一种卫生特性好、适合制造便鞋的多孔人造革。俄罗斯由氯丁二烯-丙烯酸酯共聚物处理纤维制造人造革。该国开发的潜水服采用炭黑和白垩填充 CR 胶料。美国 JPS Elastomerics 公司近年推出一种计算机键盘用 CR 薄膜,这种薄膜起垫片作用,能消除键盘的“咔嗒”声,可使接触点保持清洁以延长键盘的使用寿命。

(5)其它橡胶制品。美国学者考察了各种鞋底材料在军舰甲板(不锈钢、铝、打磨过的镀锌钢板以及新的镀锌钢板等)上干、湿或油污状态之静态摩擦特性,发现鞋底为 NBR 的海军标准安全靴和 NBR/CR 多用途超长统靴性能最好,认定这两种胶料适合制造化学战剂防护鞋及要求具有抗滑性和牵引性的鞋底和鞋类。日本 Asics 公司开发出一种耐磨的鞋底,中底为 EVA 泡沫、外底为橡胶(如 NR)或树脂,它们之间的粘接层为聚酯纤维非织造布-CR 复合材料,由模压成型。

日本冈本公司和旭电化学公司联合开发出用陶土(15 份)填充 CR 胶料制成的耐用模具,用于把巧克力状胶体、蜡状物或唇膏制成各种形状。据称,这种模具拉伸 200%,可使用 1 300 次,减压下体积膨胀小。近年又开发一种弹性模制品生产用模具,首先使 CR 胶料在初级制品(如玫瑰花形瓷器)上成型、脱离该制品后,用硫酸处理表面、涂底浆、再覆上聚氨酯表层。

日本 Rondetsukusu 公司在 NR 胶乳中掺混大约 10% 的 CR 胶乳,开发出一种耐老化的胶丝,其拉伸强度可达 41.65 MPa,在 80 °C 老化 70~120 h 后强度只下降 8%。印度国家物理实验室^[28]近年仍在开发以 CR 为基料的水下拾音器,证明以钛酸铅陶瓷-CR 复合物为基础的水下拾音器声学灵敏度与陶瓷粒径成反比。

1.6.2 汽车工业和电缆工业

Enichem Elastomer 公司^[29]在法国生产的 CR 主要用于汽车工业领域,制造汽车用软管、橡胶套、传动带和保安气囊等橡胶零部件;近年又开发了 Butaclor MC30 和 SC202(分别相当于 W 型和 GN 型)在汽车发动机支座上的应用。英国 GKN Technology 公司和德国 Konzern Bereich Contitech 公司^[30]都在批量生产以 CR 为基础的汽车恒速联轴器橡胶套。为确保质量达到 ISO 9000 系列标准,后者在配方设计中采用了统计实验设计法。前者开发出一种由环氧树脂预聚物、丙烯酸酯单体、硬化剂、催化剂和接枝聚合引发剂等组成的反应性涂料,用于在橡胶套的 CR 表面产生接枝聚合的保护性涂膜。日本 Keeper 公司由配有 0.5 份硅油(KF 96H-6000)的炭黑填充 CR 胶料制造耐磨、耐用的汽车防尘套。梅赛德斯-奔驰公司即将推出的“样板”汽车就是从质量和性能上考虑将使用 CR,而不是 TPE(热塑性弹性体)制造防尘套。发达国家广泛采用 IIR/CR(抗结晶型)(95/5)并用胶料制造轮胎内胎。

CR在电线电缆工业主要用于制造橡胶电缆外护套。日本古河电气公司^[31]开发出一种电阻率较高的CR胶料,使CR也可作为绝缘材料使用,其关键成分是Skyrene E33(CR新品种)和平均粒径为 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 的聚硅氧烷树脂粉末(Torefil R900 10份),硫化体系除氧化锌、氧化镁外,还包括促进剂NA-22(0.5份)和TMTD(0.75份)等。填充体系配方:炭黑(Asahi 55, 平均粒径 $\leq 85 \text{ nm}$) 25;硬质陶土(Dixieclay) 30和烷基萘(Kenflex A) 20。该胶料的体积电阻率可达 $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。该公司还开发一种电线电缆穿墙孔密封用阻燃密封膏,其主要成分是端羟基液态BR(Polybd R 45HT)、端羟基液态CR(Denka LCR X050)和 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (如Moshige)。

2 在胶粘剂、密封剂和涂料领域的应用

2.1 胶粘剂和密封剂

2.1.1 溶剂型胶粘剂和密封剂

CR非常适合配制压合型胶粘剂,但粘接件使用5年以上粘合强度会下降。Ohhi T等^[32]对已使用5~10年的中结晶CR-烷基酞醛树脂胶粘剂和快结晶CR-耐热烷基酞醛树脂胶粘剂的考察说明,粘合强度下降是CR硬化和树脂分解造成的。因此,在配制胶粘剂时采取防止CR硬化的措施,并对树脂种类和用量加以优选,能够延长粘接件的使用寿命。增粘树脂用量不宜太大。西班牙一家制鞋研究所对SBR/CR粘接用CR胶粘剂的研究表明,芳烃树脂用量大于50份时树脂与CR相容性较差,由此引起粘合性和内聚能恶化、粘合强度下降;而用量小于50份时树脂有很好的增粘效果。溶剂型CR胶粘剂正向高效、低毒方向发展,更多地采用甲苯/己烷/乙酸乙酯(配比1/1/1)或环己烷/庚烷/甲乙酮(配比1/1/1)低毒混合溶剂。近年主要围绕以下几方面开展研究、开发:

(1)高性能胶粘剂。日本日立化学公

司^[33]开发出一种粘合性能好、抗高温变色的CR胶粘剂。主要措施是采用了一种特制的浅色酞醛树脂(其50%甲苯溶液加德钠颜色指数 ≤ 2)。制备过程如下:将300 g对-叔丁基苯酚、324 g 甲醛和6 g 氢氧化钡在 95°C 下反应2 h,再混合2 g 乙酸、0.2 g 磷酸、3 g ADK Stab AO-330[1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯,一种高相对分子质量防老剂]和0.3 g Tinuvin P[2-(2'-羟基-5'-甲基苄基)苯并三唑,一种紫外线吸收剂],在 $13.3 \sim 66.7 \text{ kPa}$ 压力下加热到 110°C ,酸性条件下进一步缩聚,可制得加德钠颜色指数为1的浅色酞醛树脂。在配有胺类防老剂(如Nocrac PA)的AD型CR胶粘剂中混入45份这种树脂,可制得在 20°C 下1个月不分层,在 $80^\circ\text{C} \times 7 \text{ d}$ 条件下粘合不变色的高性能胶粘剂(耐热可达 86°C 、帆布-不锈钢板的粘合强度 $4.7 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$)。日本Cemedine公司^[34]近年开发一种耐热的单包装CR胶粘剂,采用了一种特制的酮亚胺(即300 g 甲基异丁基甲酮、57 g 硫酸镁和268.5 g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷在室温下反应5 h的产物),将10份这种酮亚胺配入CR(AF型,羧基化氯丁橡胶)-蒽烯酞醛树脂(50份)胶粘剂即可。大日本油墨化学品公司^[35]开发一种在湿气作用下可硫化的单包装AC型CR胶粘剂,其关键成分是可以水解的叔二元胺[如四乙基2,2'-(1,4-二亚乙基二胺)双(1-环己烯)-1,3-二丙酸酯],其用量可为11份,防老剂采用Nocrac NS。据称,这种胶粘剂在室温下贮存3个月无变化,用于帆布粘合,粘合强度在室温下为 $5.88 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 80°C 时仍可达 $2.74 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2)甲基丙烯酸甲酯接枝CR胶粘剂。这种胶粘剂适合粘接PVC合成革等含酯类增塑剂的材料。为此,生产厂家推出了可接枝的CR,如杜邦公司的ADG型CR、长寿化工总厂的CR244和青岛化工厂的CR248。长寿化工总厂还推出了浅色CR,可直接配

制接枝 CR 胶粘剂。

(3) 鞋用胶粘剂。日本月星化学公司开发了鞋帮与鞋底包边胶带及鞋帮与外底粘接用胶粘剂和粘接方法。在涂有聚四氟乙烯 (PTFE) 的鞋帮底边上粘贴 NR/SBR 包边胶带, 并使用 AD 型 CR/NR (并用比 50/50) 并用胶粘剂。在胶粘剂配制前, NR 与不含硫的助剂一起混炼, 结晶性 CR 与不含氧化锌的助剂一起混炼, 将其溶解到有机溶剂中形成总固形物质量分数为 0.50~0.70 的溶液后配入硫黄和氧化锌, 再用溶剂稀释至粘度为 2~10 Pa·s, 也可使用 CR/NR (并用比 30/70) 胶粘剂, 使用前配入三(4-异氰酸酯基苯基)硫代膦酸酯。在粘接涂有 PTFE 的鞋帮与外底时, 首先配制结晶性 CR 的稀溶液(粘度为 50~150 mPa·s) 将其涂到这种鞋帮的底部, 再配制浓度较高的 CR 胶粘剂(粘度为 2~4 Pa·s) 和浓度更高的 CR 胶粘剂(粘度 5~7 Pa·s), 分别在混入三(4-异氰酸酯基苯基)硫代膦酸酯后进行二次和三次涂胶, 由高苯乙烯/NR (并用比 60/100) 并用制成的外底, 在预热后同样涂胶三次, 即可粘合。据称, 鞋帮与鞋底的粘合强度在干燥状态可达 $3.53 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 在潮湿状态仍能达到 $2.74 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。山东诸城橡塑股份有限公司利用处理剂 SP-8, 以 NR 和接枝 CR 为胶粘剂, 以多异氰酸酯为活化剂, 解决了 PU 革和 PVC 革与橡胶部件的热硫化粘合问题, 已应用于胶鞋生产。俄罗斯研究者用 PU 胶粘剂或 PU/CR 复合胶粘剂处理鞋帮, 用 CR 胶粘剂处理鞋底, 解决了人造革鞋帮与 PU 鞋底的粘合问题。

(4) 防水卷材及电气用胶粘剂。无锡第二橡胶厂以 CSM 和 CR 并用制成了彩色防水卷材用胶粘剂。日本 Cemedine 公司用湿气可硫化的单包装胶粘剂(包括 CR 胶粘剂) 粘贴 PVC 及 EPDM 防水卷材, 这种胶粘剂涂胶后放置一定时间即可粘贴。俄罗斯开发出以聚丙二醇丙三醇醚己二酸酯为助剂的多

异氰酸酯/CR 胶粘剂, 用于粘接无线电零部件。日本信越聚合物公司开发出一种适用于连接液晶显示器接线端与电路的导电胶粘剂, 其基料是 CR、饱和聚酯和增粘剂等, 其中填充 10 体积份特制的导电微粒(由有机物烧结、粉碎后镀镍和金制得)。

(5) 胶粘带及胶合板用胶粘剂。CR 胶粘剂可用于抗污垢的外层、IIR 中间层和聚氨酯内层三层之间的粘贴, 制造可传声的水下密封材料, 还用于粘贴 PTFE 纤维板与铝板以及粘接石棉板。日立化成聚合物公司开发一种装饰板粘贴用双面胶带, 带基为织物, 热敏性胶粘层含 CR。积水化学公司开发的压敏胶带适合粘贴挠性 PVC 板。这种胶带的涂胶配方为: 接枝 CR (80 份甲基丙烯酸甲酯和 20 份醋酸乙烯酯在 100 份 CR 上接枝制得) 100; Super Ester A115 (一种增粘剂)

30; 邻苯二甲酸二丁酯 30; 硫化剂 TDI 2。该公司还开发了一种汽车或建筑用内饰板(PP 泡沫板与 PVC 板的胶合板, 其中 PP 泡沫板经过电晕放电处理并涂有 CR 的甲苯溶液)。

(6) 密封剂等。沈阳工学院开发一种以 CR 为基础的密封剂, 适用于汽车、建筑、机械、化工和交通运输等行业的弹性密封。以 CR 为基础的可膨胀密封剂, 特别适合汽车车身堵缝密封。以改性 CR 为基础的阻燃密封剂适用于空调器控制板的密封。液态 CR 可用于聚氨酯胶粘剂改性, 其最大用量可达 30 份, 该胶粘剂可用于螺栓紧密封。

2.1.2 水基型胶粘剂

美国 Pierce and Stevens 公司、英国 Evode 公司等^[39]都在生产以 CR 胶乳为基础的压合型胶粘剂。后者新开发的发泡胶粘剂配方为: CR 胶乳 70; 松香酯增粘剂 20.6; 两性表面活性剂 1.8; 发泡剂 1.2; 其它助剂 5.7。配制好后加入附有刮片式起泡罐的贮罐中, 使用时将其挤到粘接面用毛刷平整, 反复刷至产生凹槽, 干燥 5~20

min即可压合粘接。据称,此胶粘剂干燥时间较短,粘合强度较高。日本电气化学工业公司和 Shii Aarukei 公司联合开发一种遇水可膨胀的防水密封用水基胶粘剂,含 100 份 CR 胶乳和 4 份 Primal GS(增稠剂)的这种胶粘剂(总固形物质量分数为 0.477)将 EWK3B(CR/PU 型止水带)粘贴到砂浆混凝土上,粘合强度可达 $0.5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 120 h 后上升到 $2.685 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,并且有良好的耐水性。波兰皮革工业广泛使用以 NBR 胶乳为基础的胶粘剂,改性剂采用 NR 胶乳和 CR 胶乳等。

2.2 涂料

2.2.1 溶剂型涂料

CR 涂料适用于金属管防护。日本研究者对若干钢管用涂料的考察表明,CR 涂料抗气蚀性最好,优于 PE、聚酯、环氧树脂和焦油/环氧树脂涂料。英国 Carl Baxter and Associates 公司考察了钛质竖管用特殊涂料的摩擦性和耐磨性。结果表明,CR 涂料和面层为 PTFE 的 CR 涂料都有令人满意的性能。

CR 的另一项用途是配制耐火涂料。如液态 CR 同环氧树脂胶粘剂一起可用于配制钢结构用膨胀性耐火涂料(可抵抗 1200°C 火焰)。BTR 公司开发了一种耐火涂料,在燃烧温度下起粘结剂作用的基料(如 CR)首先炭化或降解,但在丧失粘性之前一种可熔化的固态无机成分熔化,使热稳定性高的固态无机成分仍旧牢固地附着在钢结构上,继续起隔热作用。

2.2.2 水基型涂料

CR 胶乳在我国涂料领域获得了广泛应用,最典型的是 CR 胶乳改性沥青防水涂料正有效应用于屋面防水及沼气池防渗漏。近年开发出一种适合地面及墙壁防护的以 CR 胶乳或 SBR 胶乳为基础的防水阻燃涂料。太仓甲板装饰厂开发一种船甲板用含 CR 胶乳的浅色涂料。以 CR 胶乳为基础的 CLV

型防水涂料,防护寿命可达 18~20 年。CR 胶乳质量分数为 0.05~0.12 的一种沥青乳液已被应用于防水材料涂覆用辊筒适用的竹片上。日本中央理化工业公司和金大三洋公司^[37]联合开发一种改性水泥砂浆涂料,其改性剂是丙烯酸酯和(或)甲基丙烯酸酯与丙烯酰胺共聚制得的阳离子性树脂乳液同 CR 胶乳的共混液。以 100 份水泥(干基)计,将 5~25 份改性剂掺入水泥砂浆,能使之有良好的附着性、耐候性、耐热性和耐化学性。

3 结论

(1)硫化是一种复杂的化学反应,应确保形成均匀的网络结构,尽量避免产生三烯结构,以获得性能更好的 CR 制品。

(2)近年新出现的新型配合剂及配合体系,有助于进一步改进 CR 制品的性能或降低生产成本。

(3)通过配方设计,CR 制品在老化性能、电性能、减震性能等方面可获得进一步改进。

(4)CR 与其它橡胶、塑料并用,或通过合成纤维补强,能进一步提高材料的综合性能,扩大应用范围。一些带酯基或羧基的塑料有助于 CR 与其它饱和橡胶或塑料并用。

(5)CR 在胶带、胶管、胶辊、胶板、密封件、海绵制品、胶布、薄膜等领域的应用开发取得一定进展,从成本-性能关系考虑,CR 仍然是汽车橡胶零部件首选的橡胶材料。

(6)CR 在胶粘剂、密封剂和涂料领域的应用有新进展。这一领域继续向低毒、高效转变。

参考文献

- 1 Musch R, Rohde E, Casselmann H. Polychloroprene crosslinking for improved aging resistance. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1996, 49(5): 340~348
- 2 Musch R. Durch den Austausch von MgO gegen einen Hitzestabilisator zu optimieren. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1996, 49(9): 563

- 3 Mallon P E, McGill W J, Shillington D P. ADSC study of the crosslinking of polychloroprene with ZnO and MgO. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 55(5): 705~721
- 4 Nakabayashi N. Nonsulfur - modified chloroprene rubber compositions vulcanized with organic peroxides. JAP, JP07 145 269. 1995
- 5 许云书, 孙颖, 傅依备, 等. 多官能团不饱和单体对 CR 辐射硫化的敏化效应. 合成橡胶工业, 1996, 19(4): 210~212
- 6 陈经盛. 氯丁橡胶耐水性和耐老化性配方研究. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 174~176
- 7 Tsuji T, Oba H, Watanabe K, *et al.* Ozone-resistant chloroprene polymer compositions and their manufacture. Eur Pat, Appl EP683 202. 1995
- 8 刘英, 涂明京, 陈嘉昭, 等. 新型无机填料对氯丁橡胶减震性能的影响. 工业材料, 1995, 26(增刊): 521~522
- 9 王成国, 宋熙泰. 复合阻尼钢板的振动阻尼特征的温度依赖性. 金属学报, 1995, 31(10): B541~B544
- 10 Onoi S. Chloroprene rubber compositions with excellent adhesion to zinc. JAP, JP0 859 896. 1996
- 11 Yura I, Matsuo Y, Takeyama S. Antifouling rubber compositions for structures in water. JAP, JP06 256 586. 1994
- 12 Herd Ch R, Bomo F. Phase distribution analysis and properties of carbon black filled elastomer blends. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995, 48(9): 588~599
- 13 Ikeda Y, Okuno T, Kohjiya S. Elastomeric hybrid networks from rubbers and bifunctional polyolefins. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995, 48(8): 503~508
- 14 Arjunan P, Kusznir R B, White D A. Compatibilization of polar and nonpolar elastomer blends using functionalized ethylene-propylene copolymers or ethylene-propylene diene terpolymers. PCT Int. Appl. WO9 502 011. 1995
- 15 廖明义. 关于聚苯乙烯-聚异戊二烯-三嵌段共聚物/IR/CR 并用物的研究. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(1): 46~49
- 16 Alex R, Mathew N M, De P P, 等. Studies on carbon black filled self-vulcanizable epoxidized natural rubber/polychloroprene blend. Indian J. Nat. Rubber Res., 1993, 6(1~2): 163~167
- 17 Bandyopadhyay S, De P P, Tripathy D K, *et al.* Dynamic mechanical spectroscopic studies on the miscibility of polychloroprene epoxidized natural rubber blend in presence of carbon black filler. Polymer, 1995, 36(10): 1979~1984
- 18 Mansour A A, Elsabagh S, Yehia A A. Dielectric investigation of SBR-NBR and CR-NBR blends. J. Elastomers Plast., 1994, 26(4): 367~378
- 19 Chalykh A E. Solubility and diffusion of nitrile rubber oligomers in chloroprene. Vysokomol. Soedin. Ser. A., Ser. B., 1996, 38(2): 297~303
- 20 Rzymiski W M. Self-vulcanizing mixtures of elastomers. Polimery(Warsaw), 1994, 39(7, 8): 422~428
- 21 Singh K, Pandey K N, Debnath K K, *et al.* Development of elastomer blends for specific defense application. Bull. Mater. Sci., 1996, 19(3): 587~600
- 22 Kundu P P, Banerjee S, Tripathy D K. IH-NMR and FTIR spectroscopic studies on the blends of polychloroprene with polyethylene vinyl acetate. Int. J. Polym. Mater., 1996, 32(1~4): 125~134
- 23 Vander Pol J F, Devos L J. Verstärkung von Elastomeren durch Kurzfasern. Gummi Fasern Kunstst., 1995, 48(6): 379
- 24 Arjunan P, Kusznir R, Dekmezian A H. Compatibilization of neoprene and ethylene-copropylene rubber blends for power transmission belt application. Rubber World, 1996, 214(6): 47
- 25 Tonn H. High-strength textile-reinforced conveyor belts with intermediate layer for coal mining. Guckauf., 1995, 131(10): 491~497
- 26 Hakamata S, Matsumoto K, Jo M, *et al.* Elastic open-cell foam moldings for make up applicators. JAP, JP07 250 710. 1995
- 27 缪桂韶. 阻燃 CR 与未处理聚酯布粘合的研究. 橡胶工业, 1997, 44(2): 80~82
- 28 Tandon R P, Swami N N, Soni N C. Particle size dependence of piezoelectric and acoustical response of a composite hydrophone. Ferroelectrics, 1994, 156(1~4): 1945~1950
- 29 Meyers G, Cocatelli J L, Andreussi P. Developments in special elastomers polychloroprene nitrile and acrylic elastomers. Ind. Gomma., 1996, 40(1): 21~25
- 30 Strothenk H. Compounding-ingenious or statistical design of experiments. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995, 48(11): 806~810
- 31 Takano K. Polychloroprene rubber compositions and electric wires and cables insulated by these compositions. JAP, JP06 271 708. 1994
- 32 Ohki T, Ohnishi K, Sato A. Durability of chloroprene rubber solvent type adhesives. Koen Yoshishu-Nippon

- Setchaku Gakkai Nenji Taikai, 1996, 34th: 197~198
- 33 Sato K, Tashiro F, Inoe Y. Rubber adhesive compositions. JAP, JP0 873 825. 1996
- 34 Harada Y, Ooshima J, Endo I, *et al.* Storage-stable heat-resistant chloroprene adhesives. JAP, JP0 827 447. 1996
- 35 Kunugiza M. Storable moisture-curable chloroprene rubber compositions. JAP, JP08 208 891. 1996
- 36 Ward D, Morris J. Foamed aqueous contact adhesives and

- application method. PCT Int. Appl., WO9 614 366. 1996
- 37 Yokoe S, Takahashi K. Polymer dispersions containing (meth) acrylate for polymer cement mortar compositions and polymer cement mortar compositions containing them. JAP, JP08 120 121. 1996

收稿日期 1998-01-09

热塑性弹性体 SIS 开发成功

由吉林化学工业公司研究院承担研制的热塑性弹性体 SIS 开发成功, 并于 1998 年 4 月 3 日正式通过吉林省科委组织的专家技术鉴定。

热塑性弹性体 SIS 是苯乙烯类热塑性弹性体中比较重要的胶种之一, 广泛应用于医疗、电绝缘、包装、保护、固定、标志以及复合材料的层间粘合等方面。80% 的热塑性弹性体 SIS 用于配制各种热熔压敏粘合剂。在我国主要用于包装带、遮盖带、表面保护膜、双面胶带、压敏标签、卫生巾用压敏胶、高弹性保护、塑料改性及其它日常生活用品。在欧、美、日等经济发达国家和地区, SIS 系列粘合剂在上述领域已完全取代了 SBS 系列粘合剂, 现在正逐步被国内用户接受, 成为我国粘合剂行业的新一代产品。

目前, 该院开发的热塑性弹性体 SIS 及粘合剂项目, 已形成了三大品种和 8 个系列的粘合剂产品, 其中玩具胶、热熔压敏胶、阻染胶、泡沫转移压敏胶、耐候汽车用压敏胶、耐高温压敏胶、纸袋中缝胶和皮肤胶等产品, 已在国内 20 多个省、市的厂家应用, 反响很好。据有关专家预测, “九五”期间, 国内 SIS 需求量将达 $5\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。随着商品经济的飞速发展及日常人民生活水平的提高, 加之 SIS 在汽车工业、材料改性等特殊行业的进一步应用, SIS 的应用市场将以更快的速度增长。

专家鉴定认为, 吉林化学工业公司研究

院在 $200\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 装置的基础上, 成功地开发了以正丁基锂为引发剂的合成 SIS 新工艺, 技术成熟可靠, 稳定性好, 特别是原料精制及聚合物相对分子质量控制技术简捷方便, 易于实施, 其整体技术处于国内领先水平。开发工作完成了从原料精制、聚合工艺、胶液凝聚、挤出干燥、熔剂回收利用及“三废”处理等全部过程研究, 并完成了 $3\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 基础设计及技术经济评价。开发的 SIS 产品性能稳定, 产品质量与国外同类产品相当, 应用效果良好, 完全可以替代进口产品, 满足国内市场的需求。

(吉林化学工业公司研究院 张晓君供稿)

1998 年世界橡胶需求量将下降 2%

美国《橡胶和塑料新闻》1998 年 2 月 9 日 3 页报道:

据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)预测, 1998 年世界 SR 需求量增长率将降至 2% 这一较正常的速度, 而 1997 年的增长率为 4.4%。预计未来 5 年世界生胶消耗量的年平均增长率为 2.3%, 其中 SR 的平均年增幅为 2.7%。1997 年生胶总需求量为 1 670 万 t, 其中 SR 为 1 060 万 t, NR 为 610 万 t。此数据高于一年前预测的估计数据。

就各胶种而言, 1997 年 BR 增幅最大, 为 5.8%, 其次是 NBR, 为 4.8%, 以下依次是: EPR 为 4.2%, CR 为 3.5%, SBR 为 2%。IR 和 IIR 分别增长 2.7%。

(涂学忠摘译)