

橡胶配合加工技术讲座

第 7 讲 氯 橡 胶 (CR)(续 一)

周 琼
(青岛化工学院 266042)

(接上期)

将表 2 配方中炭黑 30 份改为白色填料 50 份,其它条件不变,其物理性能见表 3。

表 3 几种白色填充补强剂对 CR 物理性能的影响

性 能	杭州 陶土	苏州 陶土	硫酸 钡	碳酸 镁	碳酸 钙
拉伸强度/MPa	10.0	12.6	10.9	11.7	7.8
扯断伸长率/%	876	853	878	824	805
邵尔 A 型硬度/度	50	56	50	68	64
300%定伸应力/MPa	2.4	3.3	2.0	3.4	2.2
扯断永久变形/%	41	57	41	104	50
回弹值/%	44	42	39	31	32
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	42	39	39	26
100℃高温强力损失率/%	85	80	84	93	78

3.1.4 加工助剂

CR 用的加工助剂有软化剂、增塑剂、润滑剂和增粘剂,其品种、用量、作用及优缺点见表 4。

3.1.5 其它助剂

其它助剂还有着色剂和发泡剂等。白色胶料用钛白粉作着色剂,红色胶料用氧化铁红等耐候、耐氧着色剂。发泡剂主要有 AD-CA、PT 和 OBSH。

3.2 非硫调节型 CR 的配合

非硫调节型 CR 与硫调节型 CR 比较,具有加工安全性好、不易粘辊、硫化胶耐热性好、永久变形小的特点,但必须加入促进剂才能硫化,因而它的配合体系与硫调节型 CR 基本相似,只是为了取得硫化速度和加工安全性的平衡在促进剂的选择上有所不同,另外补强体系在 W 型胶中的作用较大。

3.2.1 硫化体系

(1)金属氧化物

和硫调节型 CR 相似,非硫调节型 CR 的硫化体系可用氧化镁/氧化锌并用体系。氧化镁的活性对非硫调节型 CR 硫化的影响小,但采用迟延硫化体系时,高活性的氧化镁

表 4 各种加工助剂的品种、用量、作用及优缺点对照

加工助剂	品 种	用量/份	作 用	优 点	缺 点
石油系	石蜡	5	软化	浅色、无污染	易渗出
	环烷系	20~25			
	芳香系	> 50			
不饱和植物油	亚麻油	—	增塑	无污染、耐臭氧、耐热	易发霉
硫化油膏	硫化油膏	—	增塑	减少粘辊和收缩、挤出性好	制品软
润滑油	石蜡、凡士林、硬脂酸	< 2	润滑	减少粘辊	用量过多降低硫化速度
增粘剂	聚乙烯蜡	< 5	提高低温压延中贴胶粘合强度	改进压延工艺	—
	古马隆树脂、松香、酚醛树脂	5~10			

的加工安全性好。

耐水胶料的配方用铅丹代替氧化镁和氧化锌并用,铅丹的用量一般为 10~20 份,但分散困难,胶料强度、压缩永久变形及耐热性

均较差。

(2) 硫化促进剂

非硫调节型 CR 硫化一般需要促进剂,常用的促进剂的用量及特点见表 5。

表 5 非硫调节型 CR 的促进剂作用效果比较

硫化体系	用量/份	优 点	缺 点
促进剂 NA-11	1.0	硫化速度快、加工安全	硫化平坦性差
促进剂 NA-22	0.25~1.0	硫化速度快	加工不安全、易焦烧
硫黄/促进剂 TMTD/促进剂 DOTG	1.0/0.5/0.5	操作安全、硫化速度适中	耐老化性能差
硫黄/促进剂 TMTD/促进剂 DOTG	1.0/0.5/3.0	操作安全、硫化速度快	耐老化性能差
促进剂 DM/促进剂 NA-22	1.0/1.0	操作安全	硫化速度缓慢
硫黄/促进剂 TMTD/NA-22	1.0/0.5/0.25	硫化速度快、程度深	易焦烧
硫黄/促进剂 DOTG	1.0/0.5	硫化程度高、加工安全	扯断永久变形大
硫黄/促进剂 M	1.0/0.75	—	硫化程度不高

3.2.2 补强填充体系

各种炭黑在非硫调节型 CR 中的补强效果均比在硫调节型 CR 中好,而硬质陶土、硅酸钙、二氧化硅、碳酸镁和硫酸钡等可作为它的非补强填料,大多数的无机填料都有延迟硫化的倾向,以陶土最为显著,故应增加促进剂的量,沉淀法白炭黑为填料时可配合适量的乙二醇或 2~4 份三乙醇胺,而含有 NA-22 的胶料,无机填料对硫化延迟作用很小。

3.2.3 防护体系

与硫调节型 CR 类似,非硫调节型 CR 常用防老剂 A, D, 4010 和 NA 及非污染的 WSP 和 2246 等,用量一般为 2~4 份。用防老剂 MB,耐屈挠龟裂性能好。用抗臭氧防老剂时,一定要并用石蜡,硫化胶的表面形成有效的保护膜,增大防护作用,且动态抗臭氧性能较好。

3.2.4 加工助剂

非硫调节型 CR 的软化剂与硫调节型的类似。

非硫调节型 CR 结晶性大,粘性小,要用增粘剂如松香、松焦油、古马隆树脂和酚醛树脂等,用量一般为 10 份左右。

润滑剂一般可不用,但使用后可改善挤出性能,促进填料分散,如硬脂酸,但用量应小于 0.5 份,过大会降低硫化速度。

4 加工

4.1 生胶的贮存

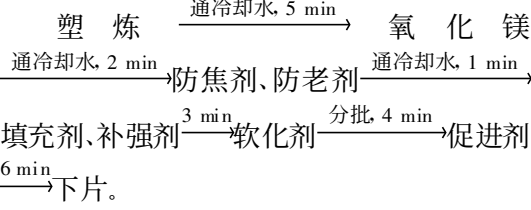
非硫调节型 CR 的贮存稳定性较好,但硫调节型 CR 容易发生焦烧,长期贮存会降低其性能,应注意在低温下贮存。入库前登记,先入库者先用,如时间过长就需测定焦烧时间,发现焦烧应掺用新鲜胶料。

4.2 混炼

CR 的玻璃化转变温度为-40℃,在 90℃以上发生粘流化转变。混炼温度过低不易分散。CR 在混炼时生热,在加入硬质填料前应通冷却水,在弹性状态下加料,但氧化镁在辊温过低时结块。辊温以 50℃为宜,温度过高则容易粘辊和焦烧,填料的分散也不好。在高弹态下加料,胶料的弹性好,强度高,分散均匀,且无焦烧的危险。因此,合理选择混炼工艺非常重要。常用的混炼方法有开炼机混炼和密炼机混炼。

4.2.1 开炼机混炼

开炼机混炼工艺如下:



4.2.2 密炼机混炼

CR 的生热大, 要控制在低温下混炼, 装料系数一般为 0.60, 根据含胶率的不同, 密炼工艺有所差别。

(1)高含胶率配方。工艺基本和开炼机混炼类似, 由于生热大, 填充剂只能分批加入, 混炼时间稍长。

(2)低含胶率配方。由于体系中的弹性材料减少, 生热小, 填充剂可同时大量投入, 且装料系数可以提高。

无论是开炼机还是密炼机混炼, 都要注意以下几点:

(1)氧化镁加入温度不能太高(50℃左右), 否则易结块, 氧化镁和防老剂、防焦剂要先加, 防止焦烧;

(2)填料和防老剂不能同时加入, 否则容易结块;

(3)为防止焦烧, 氧化锌和促进剂应最后加入;

(4)硫调节型 CR 易焦烧, 必须使混炼温度控制在 90℃以下。

4.3 挤出

要使挤出生产高效, 挤出物表面光滑、挤出膨胀比小, 可采取如下措施:

(1)提高塑炼效果, 使相对分子质量下降, 门尼粘度值降低, 这样低温下的粘度较低, 弹性效应较小, 挤出制品表面光滑, 否则需在高温下挤出, 此时挤出物的膨胀比往往较大。

(2)掺用挤出改良型 CR(WB), 这种胶相对分子质量低, 相对分子质量分布宽, 加入后门尼粘度值下降, 但加入过多, 胶料的强度下降。

(3)加入适量的填料, 虽然提高了胶料的粘度, 使阻力上升, 但可以降低挤出胶料的弹性, 使挤出物表面光滑, 膨胀比减小, 特别是添加快压出炭黑, 效果显著。

(4)加入适量的软化剂, 可使门尼粘度降低, 挤出容易, 挤出物表面光滑, 但软化剂的

用量过大时胶料的挺性下降, 此时若并用相对分子质量大的高粘度 CR, 在满足制品性能的前提下加入一定的补强填充剂, 可解决这个问题。

(5)从加工工艺上考虑, 热喂料可改进胶料的流动性, 挤出温度一般为: 螺杆、机筒 50~60℃(温度高时剪切力小, 胶料分散不均, 且易焦烧); 机头 70~80℃(温度过高容易焦烧); 口型 90℃(高温有利于高分子链在口型中松弛, 弹性下降, 使挤出膨胀比减小)。

另外, 增大螺杆的长径比可使混炼均匀, 弹性下降, 挤出物的膨胀比减小。

转速高, 挤出效率高, 但容易出现不稳定流动; 转速过低, 生产效率太低, 在满足制品性能的前提下, 要尽可能提高转速。

4.4 压延

压延可用于出片、擦胶及贴胶等。含胶率低的配方易于出片, 低温下即能制得优质胶片; 反之, 含胶率高的配方必须在较高的温度下才能顺利出片。

出片的各个辊温一般如下:

	CR(G)	CR(W)
上辊温/℃	70~80	95~100
中辊温/℃	50~60	60~65
下辊温/℃	冷却至 40	冷却至 40

提高中辊温, 胶片性能较好, 若使用 4 份聚乙炔蜡则可防止粘辊, 胶片更好。

擦胶选用含胶量高、抗结晶性强的硫调节型低粘配方, 如: CR(G) 100, 防老剂 PA

2, 氧化镁 4, 易混炭黑 25, 芳烃油 10, 古马隆(固) 5, 古马隆(液) 5, 氧化锌 15。3 个辊温分别为: 上辊 90~120℃, 中辊 70~90℃, 下辊 温度可调, 渗入不佳时, 升高温度; 反之降低温度。

4.5 硫化

CR 可以采用和其它通用橡胶相同的方法进行硫化, 但其硫化温度要稍高于 NR, 最好在 150℃以上。CR 因不存在硫化返原现

象,实际操作中可稍许过硫,特别是对压缩永久变形要求较高的垫圈类制品,稍过硫一些较好;但过硫会使撕裂强度、耐屈挠龟裂性能下降,因此隔膜类制品则应稍欠硫好。

长件挤出制品如胶管、密封胶条等,可用直接蒸汽硫化,该法包括包布硫化、包铅硫化和滑石粉硫化等。为防止硫化时塌边变形,应提高胶料的粘度,并加快硫化速度。

如果对制品的外观质量要求很高,可用热空气硫化,其特点是不残留水滴痕迹,但硫化效率低。CR 也广泛采用注压硫化,特别是汽车配件及有关弱电制品等,由于其形状均一,体积较小,数量也多,因此多采用注压成型方法生产。此时 CR 应采用非硫调节型聚合物,配用高活性的氧化镁和非焦烧性防老剂,还应避免挥发性大的操作油和易发泡的无机填料。

在选择硫化条件时,应考虑到主要的工艺因素,即硫化介质的性能、温度和压力对硫化过程的影响。CR 常用的硫化方法有硫化罐硫化法、平板硫化法(模压硫化法)、连续硫化法、高频硫化法及个体硫化机硫化法等。

(1)硫化罐硫化法。用蒸汽、空气或蒸汽和空气的混合介质硫化橡胶制品,一般是在加压的硫化罐中进行的。例如在蒸汽介质中硫化是在关闭罐盖后,向罐内输入蒸汽。蒸汽要经过专用管路送入硫化罐,管路位于硫化罐的上部,在管路上部有一排或两排排气孔。在 130~150℃蒸汽介质中硫化时,一般 15 min 送完气,硫化一定时间后,逐步放汽(一般 10 min 内放完气)。

(2)平板硫化法(模压硫化法)。制造致密而精度高、构型复杂的橡胶制品时用平板硫化法。采用这种方法可同时进行两个过程:胶料在专用模型内加压成型,然后在压力下进行硫化。在一些场合下,两个过程也可以单独进行。由于胶料具有粘流性质,因此

应在压力下充满模型。为改进胶料的流动性,可将胶料预热,胶料一般是装入热模中。注意在成型过程中尚未完全流动之前,应避免发生早期硫化。

(3)连续硫化法。连续硫化是指用连续硫化装置在模型中硫化或在鼓式硫化机上硫化。在大批生产同一规格或尺寸相近的制品时,建立流水作业线和连续硫化装置,可以使硫化过程机械化和自动化。而厚度不大的输送带、平带、胶板、地毯及橡胶油毡等长度大的平面制品,可以在鼓式硫化机上连续硫化。

(4)大长度挤出制品的连续硫化。采用挤出和硫化的连续过程生产长的橡胶密封制品时,不需贮存和运送半成品,可以较经济地利用热能,也可不用粉状的隔离剂,因此可改善劳动条件和制品的外观。但此过程只能在大气压下进行。为防止胶料硫化时起泡,在挤出过程中应将胶料在真空挤出机上进行抽真空处理。此外,胶料需含有能与水化学结合的配合剂,例如细粒子氧化钙。为了进行连续硫化,必须采用能在高温下有效传热的热载体。硝酸钠和硝酸钾及亚硝酸钠的低熔盐是好的热载体,其熔点为 142.5℃。

5 并用

CR 具有优良的耐热、耐燃、耐候和耐溶剂等特性,但也存在不足之处,与 NR, BR, NBR, EPDM 和 PVC 等并用,可得到性能更加优异的产品。

5.1 CR/NR并用体系

CR 存在加工性能不好的缺点,制品的粘合性及耐屈挠和耐撕裂性能都较差,这恰是 NR 的优点,但 NR 属于非极性橡胶,耐油、耐燃性不好。

注意氧化镁有促进 NR 焦烧的作用,在并用体系中,用量不宜过多。

(未完待续)