

氯丁橡胶及其防霉性能应用研究

金冰, 向前

(陕西动力机械设计研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 结合产品研制与使用情况进行了氯丁橡胶及其防霉性能的应用研究。通过研究, 按照特定配方炼制的混炼胶 W460 与 G470 能够满足型号生产中的使用要求, 并且电缆产品中使用的 4150F、4172F 混炼胶防霉菌性能与其它物理机械性能均能够达到使用要求, 贮存和工艺性能好, 能够替代原来不防霉的胶料。

关键词: 氯丁橡胶; 防霉; 研究

中图分类号: TQ333.5

文献标识码: B

文章编号: (2005)05-0051-04

Application of neoprene and study on its anti-mildew properties

Jin Bing; Xiang Qian

(Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: Application of neoprene and study on its anti-mildew properties was introduced in this paper. The refined admixture rubbers W460-1 and G470-2 obtained from the study can meet the requirement of model product. In addition to this, the anti-mildew properties and other properties of the admixture rubbers 4150F and 4172F employed in cable products can meet the requirements. They have good reserving and technical properties and can substitute the original admixture rubbers which are not anti-mildew.

Key words: neoprene; anti-mildew; study

1 引言

随着航天技术的不断发展和国防装备要求的不断提高, 高可靠性、长寿命已成为当代航天器

及战略、战术导弹的发展趋势。在航天器及战略、战术导弹中, 采用橡胶等高分子材料进行密封结构设计占有非常重要的地位。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, 我们在进行密封结构设计时通常选用氯丁

橡胶等橡胶作为密封结构用材料。

2 结构与性能分析^[1,2,3]

氯丁橡胶是氯丁二烯经聚合而制得的聚合物，有四种不同的分子结构，分别将其命名为 α 、 β 、 μ 、 w 。其中 α 型指分子链为线型的聚合物，结构比较整齐，具有可塑性； β 型为环状结构的聚合物； μ 型为有支链或桥键的聚合物，无可塑性，类似于硫化橡胶； w 型为高度网状或体型结构的分子。工业上比较重要的是 α 型和 μ 型聚合体。通常所生产的固体氯丁橡胶属于 α 型聚合体，它在受热、光、氧作用而老化后，直链分子产生枝化或交联，变成硫化胶形态，即转化为 μ 型聚合体。

氯丁橡胶分子绝大多数由线型结构的 α 型聚合体组成，分子结构规整，分子链中含有极性氯原子，增加了分子间的作用力，在外力的作用下较易拉伸结晶（自补强性），分子间不易滑脱，而且分子量较大（2.0~20万），所以扯断强度较大；氯丁橡胶分子链的双键上连接有氯原子，使得双键和氯原子都变得不活泼，其硫化胶稳定性良好，具有优良的耐老化（耐臭氧、耐热等）性能；氯丁橡胶的耐燃性在通用胶中最好，不自燃，接触火焰可以燃烧，隔断火焰自行熄灭；氯丁橡胶的耐油性仅次于丁腈橡胶而优于其它通用橡胶，这主要是由于氯丁橡胶分子中的极性氯原子增加了分子的极性。氯丁橡胶溶解度参数的实验值为 $16.8\sim 18.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，根据相似相溶原理，一般碳氢化合物（油类）没有极性或极性很小，很难使氯丁橡胶溶胀或溶解。 H_2O 或1301灭火剂等作为弱极性有机化合物，其溶解度参数值与氯丁橡胶溶解度参数值相差较大，不能使氯丁橡胶溶胀。此外，氯丁橡胶的耐化学腐蚀性很好，除强氧化性酸外，其它酸、碱对其几乎没有影响，而且耐水性、透气性优于其它合成橡胶，贮存稳定性好，硫磺调节型(G型)氯丁橡胶在 30°C 时为10个月，非硫磺调节型(W型)为40个月。

3 氯丁橡胶在密封产品中的使用情况

在某型号产品中采用氯丁橡胶作为基体胶料进行配方研制，并进行了W型和G型氯丁橡胶在胶万方数据

料性能方面的各自优势的对比，具体对比情况见表1。

表1 W型与G型氯丁橡胶胶料性能对比

Tab.1 Property comparison of W and G neoprene

性能 \ 生胶分类	W型	G型
弹性	差	好
扯断伸长率	差	好
耐压缩永久变形	好	差
耐屈挠龟裂性能	差	好
扯断强度	好	差
粘合性	差	好
压延性	差	好

从表1胶料的性能结合产品各部位对材料性能的特殊要求分析，我们可以看出，W型氯丁橡胶适宜于产品嘴部混炼胶的研制；G型氯丁橡胶适宜于产品球形部分混炼胶的研制。通过对W型与G型氯丁橡胶配方及加工工艺的研究，我们确定出了适合于该产品用的氯丁橡胶专用配方W460-1与G470-2以及混炼胶混炼工艺和产品硫化工艺^[4,5,6]。

4 氯丁橡胶在电缆中的使用情况

根据用户需求，通过对电缆用氯丁橡胶等胶料进行试验箱霉菌试验、胶料物理机械性能对比试验、零件成型工艺对比试验、胶料贮存期试验和零件试验箱霉菌试验，实现了预期的研制目标。试验结果表明，4150F、4172F等防霉橡胶的防霉性能与其它物理机械性能均达到使用要求，贮存和工艺性好，能够替代原来不防霉的胶料^[7]。

4.1 耐霉菌试验结果与分析

试验的牌号有4172、4150，其加入防霉剂后物理机械性能与防霉性能分别见表2和表3。

试验结果表明，氯丁橡胶中加入防霉剂后，其物理机械性能变化趋势是强度降低、伸长率和扯断永久变形增加，硬度变化较小。相同用量时防霉剂A比防霉剂B的防霉效果好，但防霉剂的加入对其物理机械性能影响较大。两种防霉剂并用时防霉效果并没有明显提高。

综合防霉性能与物理机械性能可见,这两种胶料使用防霉剂 A(少量)比较合适。此时胶料性能满足标准 Q/Da1026-2003《防霉菌专用混炼胶》规定的指标,且与未加防霉剂的胶料相比,硬度变化为 0 度,扯断强度变化率为-3%~-3.4%,伸长率变化率为+2.9%~+4.5%,变化幅度很小。这种变化幅度小于或相当于原胶料批次之间的差

异幅度,有些甚至与测试误差相当,完全处于正常范围之内。

4172使用的是氧化锌+氧化镁硫化体系,4150使用的是氧化锌+硫磺硫化体系。从这两种胶料的试验结果可见,防霉剂对两种硫化体系均有效,由此表明类似硫化体系的氯丁橡胶均可采用防霉剂A(少量)来实现防霉要求。

表 2 4172 橡胶加入防霉剂后的性能

Tab.2 Properties of 4172 rubber with anti-mildew additive

项目	指标	未加防霉剂	防霉剂 A (少量)	防霉剂 A (多量)	防霉剂 B (少量)	防霉剂 B (多量)	防霉剂 A (少量) + 防霉剂 B (少量)
扯断强度/MPa	11	13	12.6	11.9	12.1	11.4	11.8
扯断伸长率/(%)	200	241	248	352	246	360	254
扯断永久变形/(%)	10	8	8.2	12.4	8	14.4	10.2
邵尔 A 硬度/度	78±5	77	77	78	77	77	76
防霉级别	2 级	3 级	2 级	1 级	2 级	1 级	2 级

表 3 4150 橡胶加入防霉剂后的性能

Tab.3 Properties of 4150 rubber with anti-mildew additive

项目	指标	未加防霉剂	防霉剂 A (少量)	防霉剂 B (多量)
扯断强度/MPa	10	11.8	11.4	12.3
扯断伸长率/(%)	630	752	786	820
扯断永久变形/(%)	25	17.6	20	21.2
邵尔 A 硬度/度	52±5	54	52	53
防霉级别	2 级	3 级	2 级	2 级

4.2 4172 绝缘性能的改进

用户要求 4172 胶料应该满足以下绝缘性能:在 500 伏电压下绝缘电阻不小于 500 兆欧。根据试验情况,原 4172 胶料不能满足要求。为此,我们对 4172 胶料进行了改进,同时加入防霉剂 A(少量)来实现防霉要求,其性能试验结果见表 4。

从试验结果可见,改进后的胶料绝缘性能满足要求,硬度、扯断伸长率、扯断永久变形也符合标准规定,但强度有所下降,满足不了标准规

定的要求。与未加防霉剂的胶料相比,加入防霉剂后胶料物理机械性能变化很小,这种变化幅度小于或相当于原胶料批次之间的差异幅度,有些甚至与测试误差相当,完全处在正常范围之内;击穿电压略有降低,而绝缘电阻大幅增加,远高于指标规定的数值。我们对其防霉性能虽然没有专门进行试验,但从绝缘性能改进前的胶料试验结果分析,在加入防霉剂 A(少量)后应该能够满足耐霉菌 2 级的要求。

表4 4172 绝缘性能改进后的性能

Tab.4 Properties of 4172 rubber with improved insulation property

项 目	指 标	未加防霉剂	防霉剂 A (少量)
扯断强度/MPa	11	9.5	9.2
扯断伸长率/%	200	258	240
扯断永久变形/%	10	8	8
邵尔 A 硬度/度	78±5	80	79
击穿电压/(kV/mm)		11.36	10.56
绝缘电阻/500V, Ωcm	500×10 ⁶	2.44×10 ¹¹	3.54×10 ¹¹
绝缘电阻/1000V, Ωcm		1.65×10 ¹¹	4.1×10 ¹¹

5 结论

按照 W460-1 与 G470-2 氯丁橡胶专用配方炼制的混炼胶适合于某型号产品生产使用, 能够满足技术条件规定的要求; 在电缆生产中通过按规定比例添加防霉剂后炼制的混炼胶性能符合标准 Q/Da1026-2003《防霉菌专用混炼胶》的规定, 满足了顾客的需求。

参考文献:

- [1] 谢遂志等编著. 橡胶工业手册第一分册, 生胶与骨架材料[M]. 化学工业出版社, 1989年.

- [2] 刘登祥译. 氯丁橡胶加工技术[M]. 化学工业出版社, 1980年.
 [3] 谭向东编译. 橡胶工业[J]. 1996, (10).
 [4] 缪桂韶. 橡胶配方设计[M]. 华南理工大学出版社, 2000年.
 [5] 梁星宇, 周木英主编. 橡胶工业手册第三分册, 配方与基本工艺[M]. 化学工业出版社, 1989年.
 [6] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 中国石化出版社, 1997年.
 [7] 谢忠麟, 杨敏芳编著. 橡胶制品实用配方大全[M]. 化学工业出版社, 1998年.

(编辑: 王建喜)

 (上接第 17 页)

5 结束语

在推进剂加注后的长期待机过程中, 利用本文提供的方法, 通过分析贮箱遥测数据的温度、压力参数, 可以有效判断贮箱是否发生泄漏, 确保飞行安全。

参考文献:

- [1] 戈肯 N.A. 推进剂中溶解氮对导弹性能的影响[R]. 万方数据

- AD-425476, 1963.
 [2] 郭霄峰等编. 液体火箭发动机试验[M]. 北京: 宇航出版社, 1990.
 [3] 朱宁昌等编. 液体火箭发动机设计[M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
 [4] 高思秘等编. 液体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1989.
 [5] 陈新华等编. 运载火箭推进系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

(编辑: 陈红霞)