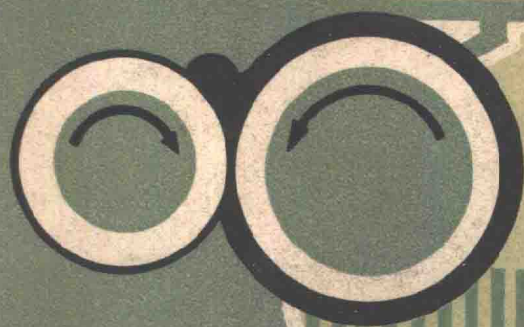


82.125
1134

氯丁橡胶应用技术

天津橡胶工业研究所編



燃料化学工业出版社

氯丁橡胶应用技术

天津橡胶工业研究所 编写

燃料化学工业出版社

本书主要根据国产氯丁橡胶十多年来的使用经验编写而成。全书共分四章，第一章概述氯丁橡胶的制备、品种、一般性质与应用范围。第二章通用型氯丁橡胶共分五节，除叙述该胶的分子结构、贮存稳定性以及物理机械、耐老化、耐油等性能外，按硫化、防护、补强、增塑等系统地介绍了通用型氯丁胶的配合，并附特殊性能氯丁胶配合要点与应用配方示例。此外，还介绍了通用型氯丁胶加工工艺、硫化条件的选择以及与天然胶、顺丁胶、丁腈胶的并用情况。第三章54-1型氯丁胶采用与通用型氯丁胶比较的形式，叙述其物化性能与工艺。配合方面重点介绍“配方设计法”的应用与结果，并附应用配方示例。第四章特殊性能的氯丁胶共分氯丙、氯苯、粘接型氯丁胶、氯丁胶乳与氯丁废胶再生五节，分别介绍各种特殊氯丁胶的性能与应用。

本书可供从事橡胶工业的工人、技术人员、中等专业学校师生参考。

氯丁橡胶应用技术

天津橡胶工业研究所 编写

只限国内发行

燃料化学工业出版社出版（北京安定门外和平北路16号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米^{1/32} 1971年10月北京第1版

印张：5^{1/16}

1971年10月北京第1版第1次印刷

字数：110千

印数：1—11500

定价：0.45元

书号：15063·内420

前 言

伟大领袖毛主席亲自发动和领导的震撼世界的无产阶级文化大革命，有力地促进了人的思想革命化，正如我们伟大领袖毛主席指出的“**革命就是解放生产力，革命就是促进生产力的发展。**”我国广大工人、农民和革命知识分子在无产阶级文化大革命中所焕发出的革命精神有力地推动了我国社会主义生产力的飞跃发展。我国橡胶工业战线的革命职工也和全国一样，在无产阶级文化大革命中，在“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”方面取得了很大成绩。为了及时总结交流橡胶行业广大革命职工在氯丁橡胶的研究和应用方面所取得的成果和经验，我们特编写了“**氯丁橡胶应用技术**”一书。

氯丁橡胶是一种多能的橡胶，不但适用于一般橡胶制品，也适用于某些特殊性能的橡胶制品，如耐油、耐燃、耐天候老化等。制造氯丁橡胶的原料不但价廉易得，而且完全立足于国内。因此，虽然我国在氯丁橡胶的生产和应用方面仅有十多年的历史，但其发展速度是惊人的。目前我国氯丁橡胶的品种型号日益增多，在国防、工业、农业、人民生活等方面的使用范围正在迅速扩大。为了贯彻伟大领袖毛主席的“**独立自主**”，“**自力更生**”的伟大方针，进一步广泛地推广应用氯丁橡胶不但有着重大的经济、政治意义，而且还有着重大的战略意义。我们希望“**氯丁橡胶应用技术**”一书的出版能使氯丁橡胶在社会主义建设中发挥更大的作用，提供一些有益的参考。

本书的编写受到了天津市化工局各级领导的关怀和支持。

本书中氯丁胶乳一节特请天津乳胶厂编写。

在本书编写中还得到其他兄弟单位的指导和帮助，谨此致谢。

由于我们水平所限，在书中一定有不少缺点和错误，希广大读者批评指正。

天津橡胶工业研究所

毛主席語录

我国有七亿人口，工人阶级是领导阶级。要充分發揮工人阶级在文化大革命中和一切工作中的领导作用。工人阶级也应当在斗争中不断提高自己的政治觉悟。

备战、备荒、为人民。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

第一章 概论	1
一、氯丁橡胶的制备	1
二、氯丁橡胶的品种	2
三、氯丁橡胶的一般性质	3
四、氯丁橡胶的应用	7
第二章 通用型氯丁橡胶	12
一、通用型氯丁橡胶的制备	12
1. 通用型氯丁胶的制备	12
2. 分子结构	14
3. 贮存稳定性	15
二、通用型氯丁橡胶的性能	16
1. 物理机械性能	17
2. 耐老化性能	18
3. 温度特性	19
4. 耐油、耐溶剂及化学稳定性	20
5. 其他性能	21
6. 国产通用型氯丁胶技术指标	22
三、通用型氯丁胶的配合	22
1. 硫化系统配合剂	23
2. 防护系统配合剂	29
3. 补强填料系统配合剂	30
4. 塑化系统配合剂	34
5. 特殊性能配方	37
6. 氯丁橡胶胶粘剂	46
四、通用型氯丁胶加工工艺	50

1. 塑炼	50
2. 混炼	52
3. 压出	55
4. 压延	56
5. 通用型氯丁胶的硫化	58
五、通用型氯丁橡胶与其他橡胶的并用	62
1. 通用型氯丁胶与天然胶的并用	63
2. 通用型氯丁胶与顺丁胶的并用	69
3. 通用型氯丁胶与丁腈胶的并用	77
第三章 54-1型氯丁橡胶	79
一、概述	79
二、54-1型氯丁胶的基本性质	81
1. 化学成分与物理特性	81
2. 生胶的热稳定性	82
3. 生胶的结晶性质	82
4. 54-1型氯丁胶暂定指标	83
三、54-1型氯丁胶的加工工艺性质	83
1. 塑炼	83
2. 混炼	86
3. 压延工艺	87
4. 压出	88
5. 模压	89
四、54-1型氯丁胶配方	89
1. 54-1型氯丁胶配合剂	89
2. 采用“试验设计法”研究54-1型氯丁胶配方	93
3. 54-1型氯丁胶实用配方示例	107
第四章 特殊类型的氯丁橡胶	113
一、氯丙橡胶	113
1. 氯丙-10橡胶	113
2. 氯丙-20橡胶	118

二、氯苯橡胶	120
1. 氯苯橡胶的基本性质	120
2. 氯苯橡胶的工艺性质	121
3. 氯苯橡胶配方	124
三、粘接型氯丁橡胶	128
1. 粘接用氯丁胶	128
2. 粘接型氯丁胶的结晶	129
3. 粘接型氯丁胶溶剂的选择	130
4. 粘接型氯丁胶浆与粘合试验	132
5. 氯丁—树脂胶浆	133
6. 氯丁—列克纳特胶浆	137
7. 填料粘接胶配方	138
四、氯丁胶乳	138
1. 氯丁胶乳的基本性质	139
2. 氯丁胶乳制品工艺	141
3. 氯丁胶乳胶粘剂	146
五、氯丁再生胶	149
1. 油法再生	149
2. 水油法再生	151

第一章 概 論

橡胶是重要的战略物资，对国防、工业、农业、交通运输国防工业和人民生活都有着密切的关系。由于现代科学的发展，天然橡胶已远不能满足客观的需要。因此，大力发展合成橡胶工业，对我国社会主义革命和社会主义建设具有重大的战略意义。

氯丁橡胶是合成橡胶的重要品种之一。它的技术性能与天然橡胶比较接近，又具有天然橡胶所没有的耐天候老化、耐油、耐燃、耐化学腐蚀等性能。一般皆称氯丁橡胶为“多能橡胶”，既可作通用橡胶使用，又可作特殊橡胶使用。

一、氯丁橡胶的制备

氯丁橡胶是氯丁二烯的线型聚合物。生产氯丁橡胶的主要原料、价廉易得。目前生产氯丁橡胶的方法，主要有以下几种路线。

1. 天然气 $\rightarrow$ 乙炔 $\xrightarrow{\text{二聚}}$ 乙烯基乙炔 $\xrightarrow{\text{加HCl}}$ 氯丁二烯。
2. 电石 $\rightarrow$ 乙炔 $\xrightarrow{\text{二聚}}$ 乙烯基乙炔 $\xrightarrow{\text{加HCl}}$ 氯丁二烯。
3. 石油 $\xrightarrow{\text{裂解}}$ C₄ 组分 $\xrightarrow{\text{加氯}}$ 二氯丁烷 $\xrightarrow{\text{脱HCl}}$ 氯丁二烯。

采用电石作为原料的路线，工艺比较简单。制备电石的原料、煤和石灰石，遍布全国。我国的水力电能贮藏丰富。随着社会主义工业的发展，且已大力开发利用，为采用电石路线制备氯丁橡胶，提供了有利的条件。因此我国的氯丁橡胶，首先采用电石路线上马。

采用天然气和石油作原料的路线，成本比较便宜。我国天然气与石油的贮存量非常丰富。天然气的利用，我国已有悠久的历史。解放以来天然气的开采不断增多，用途日益扩大，譬如利用天然气制造橡胶工业用的重要配合剂炭黑，就是一个例子。采用天然气制造氯丁橡胶，我国也正在进行研究。近年来祖国各地已相继发现大量油田，用洋油的时代已一去不复返了。随着石油工业的发展，采用石油裂解制造氯丁橡胶，也是一条广阔的途径。

二、氯丁橡胶的品种

氯丁橡胶虽有很多优良的性能，但也有不足之处。例如氯丁橡胶容易自硫，贮存稳定性不好，容易结晶，低温性质不好。为了适用特殊用途或改善贮存加工等性质，国外氯丁橡胶已经发展了许多品种，其牌号、特性、用途等如表1。

表内品种大量生产与使用的只有GN-A型与W型两种通用氯丁橡胶。这两种类型的氯丁橡胶我国早已先后大量生产使用。国产通用型氯丁橡胶，相当于GN-A型氯丁橡胶。国产54-1型氯丁橡胶，相当于W型氯丁橡胶。特殊类型的氯丁橡胶，我国也正在发展中。国产氯丙橡胶相当于ILA型氯丁橡胶；国产氯苯橡胶相当于WRT型氯丁橡胶；国产粘接型氯丁橡胶，则相当于AC型氯丁橡胶。从表中品种来看，资本主义国家的氯丁橡胶品种好象很多，但真有实际价值的并不太多。伟大领袖毛主席教导我们说：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”无产阶级文化大革命的伟大胜利，必将激励全国人民的冲天干劲，祖国社会主义建设，必将以更更新的姿态跃进。随着我国工业的飞速发展，根据我国的具体情况，赶上并超过世界

先进水平，为期是不远了。

三、氯丁橡胶的一般性质

氯丁橡胶为 α -氯丁二烯的聚合物，其分子结构有四种形式。1,4顺式结构只占10%左右，1,4反式结构占81~86%，此外有小部分1,2结构与3,4结构。

由于1,2结构分子的侧链上有活性较大的氯原子，容易在光、热的作用下生成氯化氢，而使分子链产生结构化，致使氯丁橡胶的贮存稳定性不好。国产硫黄调节通用型氯丁橡胶，分子链中含有少量多硫链，容易断链，也将使分子产生交联而变质，影响胶料的贮存稳定性。此外，乳化分散剂的选择，也影响氯丁橡胶的稳定性。国产硫黄变性通用型氯丁橡胶，初期采用二苯基甲磺酸钠($\text{H}\Phi$)作分散剂，贮存稳定性不好。改用石油磺酸钠后，质量已有显著改进，贮存稳定性已由原来的三个月提高到一年以上。

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力很高，与天然橡胶近似，而远优于丁苯橡胶。补强炭黑对氯丁橡胶的最大强力没有什么帮助，但可增大定伸强力，并可改善磨耗、撕裂等性质。一般言之，氯丁橡胶的物理机械性能与天然橡胶近似。表2是各种通用橡胶纯胶配合以及炭黑配合的物理机械性能范围。

由于氯丁橡胶分子链上氯原子的存在，保护了双键，使之活性减小，因此，氯丁橡胶具有良好的耐老化性，尤其是耐候及耐臭氧性见表3。氯丁橡胶的耐臭氧龟裂，仅次于丁基橡胶，而远优于其他通用橡胶，氯丁橡胶的耐臭氧龟裂时间为天然胶的14倍。

氯丁橡胶分子结构比较规整，且有极性较大的氯原子存

国 外 氯 丁 橡 胶

类 别	项 目		生 产 牌 号				污 染 性
			苏 联	美 国	西 德	日 本	
通 用 型 氯 丁 橡 胶	硫黄变性氯丁橡胶	中低结晶	A B K	GN GN-A		PM-40	无 有 有 有
		低 结 晶	C	GR-T			有
	非硫变性氯丁橡胶	中 结 晶	极高塑性 高 塑 性 低 塑 性	W-MI W HHV	C-210 C-230	M-40 M-120	无 无 无 无
		中低结晶	高 塑 性 易 加 工	WX WB		M-30 EM-40	无 无
		低 结 晶	高 塑 性 低 塑 性	WRT WD	C-110	S-40	无 无
	高 结 晶	硫黄变性 非硫变性 非硫变性 改 进 型		CG AC AD	电中1111 黄红批美 C-320 C-330 C-321 C-331	A-90	有 无 无
专 用 型 氯 丁 橡 胶	膏状氯丁	硫黄变性 非硫变性		KNR FB FC	2-4 3-3	2-4 3-3	— — —
	刚性氯丁		JIF	S			无
	耐油氯丁		H-3	ILA			
	古塔波氯丁		H-10	HC			

的 种 类 及 特 性

表 1

门尼 粘度	结 晶 性	比 重	加 工 注 意 事 项	主 要 用 途
>54	中小	1.23	无防老剂, 稳定性差 有污染性防老, 较 GN 稳定 灰分低, 电缆专用品	一般橡胶制品, 电线
52±8	小		稳定性好, 为氯丁二烯与苯乙 烯共聚胶	混炼胶粘着保持性好
48±5 120±5	中	1.23	适于压出加工 永久变形小, 贮存稳定性好 高粘度, 可多混填料	同 上
47±5 42±5	中小		兼有W性能, 比WRT 经济 加工性良好, 易压出压延	
48±5 120±5	小	1.25	贮存稳定性好 耐寒性好	
	大	1.23	贮存稳定性差 稳定, 粘着性大, 可低温硫化 不易变色, 稳定性较AC好	粘着剂, 胶液
	小 中 小 小 极大	1.20 1.20	贮存稳定性差, 溶液粘度低 具有流动性 加工稳定性比FB好, 结晶稍大 韧性很大, 宜并用 含丙烯腈共聚胶 兼有古塔波及氯丁胶特性	氯丁胶软化助剂 氯丁胶软化助剂 密封材料衬里 氯丁胶硬化助剂, 坚韧鞋底 各种耐油垫圈, 皮碗 高尔夫球皮, 热敏性粘着剂

三种通用橡胶的物理机械性能比較

表 2

	純胶 配合 (定温)		炭黑 配合 (定温)	
	扯 断 力 (公斤/厘米 ²)	伸长率(%)	扯 断 力 (公斤/厘米 ²)	伸长率(%)
天然橡胶	175~245	780~850	245~315	550~650
丁苯橡胶	14~21	400~600	175~245	500~600
氯丁橡胶	210~280	800~900	210~245	500~600

各种橡胶的臭氧老化

表 3

橡 胶 种 类	产生龟裂的时间	試 验 条 件
天然橡胶	1.5小时以下	臭氧浓度0.017% 温度22.2℃ 試样在伸长25%的情况 下試驗
丁苯橡胶	1.3小时	
丁腈橡胶	4 小时	
氯丁橡胶	21 小时	
丁基橡胶	35 小时	

在，因此氯丁橡胶容易于低温结晶；且其脆化温度也较高；低温性质不好。然而氯原子有保护双键降低其活性的作用，因此氯丁橡胶有比较好的耐热性见表4，使用温度可高于天然胶30~50℃；短时间使用可达150℃，在90~110℃下可使用四个月。由于有氯原子的存在，氯丁橡胶的防燃性也比较好。

各种橡胶的允許使用温度

表 4

橡胶种类	使用温度 界限(℃)	最高使用 温度(℃)	脆化温度 (℃)	低温使用 界限(℃)	耐 燃 性
天然橡胶	130	70~80	-67~-73	-70	差
丁苯橡胶	140	80~100	-52	-66~-70	差
丁基橡胶	150		-79		差
氯丁橡胶	160	120~150	-40	-32~-42	良
丁腈橡胶	170	100~120	-26	-32~-42	差

极性氯原子的存在也使氯丁橡胶具有良好的耐油性与耐溶剂性。氯丁橡胶耐脂肪油类性能良好，但不耐芳香油与氯化溶剂。氯丁橡胶的化学稳定性也较好，除氧化性很强的酸以外，几乎不受腐蚀。

氯丁橡胶是一种半极性橡胶，适用于电缆半导层胶，更由于氯丁橡胶优异的耐候性，耐臭氧性，适用于电缆外皮胶。因此氯丁橡胶主要用途之一是用来制做电缆。

综上所述，氯丁橡胶具有很多优良性能。表5定性地比较氯丁橡胶和其他橡胶的一般性质，在选用时可供参考。

四、氯丁橡胶的应用

氯丁橡胶是一种多能的通用型合成橡胶，不可能一一列举其用途。然而根据它最重要的特性，也有其最适宜的用途。

电缆 电缆是氯丁橡胶主要用途之一，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，适宜作电缆外皮胶。氯丁胶有优良的阻燃性，在煤矿、船舶、航空等电缆中，也就成为重要的原料。氯丁橡胶是一种半极性橡胶，电绝缘性能虽然不好，但适用于电缆的半导层胶，以改善电场的分布。由于这些原因，氯丁橡胶在电缆中的用量日益增多，现在已有50%左右的氯丁橡胶用作电缆。

胶管 氯丁橡胶制造与使用的最初目的，是作耐油制品。虽说目前已有90%的氯丁橡胶不是用作耐油制品，但石油工业用油管仍然经常用氯丁胶制造。

氯丁胶耐化学试剂性能良好，也广泛地用作输酸等化工胶管。很多的胶管系在室外使用，须要很好的耐候、耐磨、耐割等性能，氯丁胶用作胶管外皮胶则非常适宜。

胶带 矿山运输带需要很好的耐候、耐磨及耐割性能，

表 5

氯丁橡胶和其他橡胶的一般性质比较

	天然胶	丁苯胶	氯丁胶	丁基胶	丁腈胶	乙丙胶	硅橡胶	聚硫胶
比重	0.92	0.93~0.94	1.15~1.25	0.91~0.93	1~1.2	0.86~0.87	0.95~0.98	1.34~1.41
JIS 硬度	10~100	30~100	10~90	20~90	15~100	30~90	30~90	30~90
强力(公斤/厘米 ²)	30~300	50~300	50~250	50~150	50~250	50~200	40~100	30~150
回弹性	优	良	优	中	良	良	优	中
抗撕性	优	中	良	良	良	中	中劣	中劣
耐磨性	优	优	良、优	良	优	良	中劣	中劣
耐曲挠性	优	良	良	优	良	良	中良	劣
最高使用温度(°C)	120	120	130	150	130	150	280	80
脆性温度(°C)	-50~-70	-30~-60	-35~-55	-30~-55	-10~-20	-40~-60	-70~-120	+10~-40
耐老化性	良	良	优	优	优	优	优	良
耐光性	良	良	良	优	良	优	优	优
耐臭氧性	劣	劣	优	优	劣	优	优	优
耐燃性	劣	劣	良	劣	中劣	劣	中劣	劣
电绝缘性欧·厘米	10 ¹⁰ ~10 ¹⁵	10 ¹⁰ ~10 ¹⁵	10 ¹⁰ ~10 ¹²	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸	10 ² ~10 ¹⁰	10 ¹² ~10 ¹⁵	10 ¹¹ ~10 ¹⁵	10 ¹⁵