

氯丁橡胶

胶料配制原理及其加工工艺

〔美〕 N·L·凱 頓 著

中国工业出版社

氯 丁 橡 胶

胶料配制原理及其加工工艺

〔美〕 N·L·凱 頓 著

化学工业部橡胶工业研究设计院 譯

中 国 工 业 出 版 社

本书原系 Neil L. Catton 著的 The Neoprenes—Principles of Compounding and Processing, 1953年由 Rubber Chemicals Division E. I. Du Pont De Nemours & Co. (INC.) Wilmington, Delaware 出版。该书已由苏联国立化学科技书籍出版社翻译出版, 中译本系根据俄译本译出的。

本书阐述各种氯丁橡胶的性能、加工原则和方法、硫化, 以及配方的各种成分对硫化胶性能的影响。

作者详细地列举各种物质(包括无机和有机的配合剂)对氯丁橡胶硫化胶性能, 以及对氯丁橡胶及其硫化胶介电、耐臭氧、耐热、耐寒、不透气的、不燃及其他重要的技术性能的影响。

本书可供合成橡胶工业和橡胶工业, 以及其他有关部门的工程技术人员和科学工作者阅读, 也可供化工院校的合成橡胶及橡胶化学与工艺专业教学的参考。

Н. Л. Кэттон
НЕОПРЕНЫ
ГОСХИМИЗДАТ
ленинград • 1958

氯 丁 橡 胶

胶料配制原理及其加工工艺

化学工业部橡胶工业研究设计院译

(根据原化学工业出版社纸型重印)

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110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 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $6 \frac{1}{8}$ · 字数103,000

1960年8月北京第一版

1965年1月北京新版 · 1965年1月北京第一次印刷

印数0001—1,480 · 定价(科七) 0.58元

统一书号: 15165 · 3598 (化工-338)

目 录

序言	7
俄文譯本序言	8
某些常見的商品名称和材料牌号对照表	10
引言	12

第一章 普通氯丁橡胶

氯丁橡胶GN	17
金属氧化物	18
防老剂	19
促进剂	20
硫黄	20
防焦剂(迟緩剂)	21
促进剂和迟緩剂对加工稳定性的影响	21
填充剂	22
增塑剂	23
潤滑剂	28
增粘剂	33
稀释剂	33
特种性能硫化胶胶料的配制	33
不着色胶料	41
海綿制品	42
胶浆	44
加工	47
氯丁橡胶 GN-A	52
氯丁橡胶 GN-A 貯存时的稳定性	52
其他性能	52
氯丁橡胶GRT	53
氯丁橡胶GRT胶料粘着力和柔韌性的保持	53
氯丁橡胶GRT的加工	54

氯丁橡胶GRT硫化胶的性能	54
氯丁橡胶W	55
氯丁橡胶W胶料的配制	56
金属氧化物	57
促进剂	64
硫黄	72
脂肪酸	73
防老剂	73
填充剂	73
增塑剂	74
润滑剂	75
增粘剂	75
稀释剂	75
特种硫化胶胶料的配制	80
不着色的胶料	83
有色胶料	83
海绵制品	84
胶浆	84
加工	88
氯丁橡胶WRT	92
未硫化氯丁橡胶WRT胶料的结晶作用	93
氯丁橡胶WRT胶料的制造	93
氯丁橡胶WRT硫化胶	94
加工	96

第二章 特种氯丁橡胶

氯丁橡胶AC	102
氯丁橡胶AC胶浆的制造	102
溶剂的选择	103
氯丁橡胶AC胶浆胶料的制造	103
氯丁橡胶AC胶浆的贮存	105
氯丁橡胶CG	106
氯丁橡胶CG胶浆胶料的制造	106
氯丁橡胶AC和CG的比较	107

氯丁橡胶KNR	107
氯丁橡胶KNR的塑炼	108
氯丁橡胶KNR胶料的制造	108
氯丁橡胶KNR与其他氯丁橡胶混用的胶料	109
氯丁橡胶 Q	109
氯丁橡胶Q胶料的制造	110
增塑剂的影响	110
填充剂的影响	111
硫化胶的性能	113
加工	116
氯丁橡胶 S	116
用于制造綢鞋底的氯丁橡胶 S	117
胶料的基本配方	117
氯丁橡胶 S 和普通氯丁橡胶混用的胶料	118

第三章 硫化胶的性能

通用的方法	120
填充剂对强力和硬度的影响	121
软化剂的影响	124
热老化的影响	124
氧气瓶中老化的影响	128
填充剂对硫化胶在油中体积增大的影响	128
油的种类、膨胀时间和温度的影响	128
填充剂对永久压缩变形的影响	133
试验温度和硫化程度对永久压缩变形的影响	133
填充剂对耶尔兹里弹性的影响	139
填充剂对有效动力定伸强力的影响	139
填充剂对压缩变形的影响	139
软化剂对脆性温度的影响	143

第四章 附录

附录1 氯丁橡胶贮存时的稳定性	150
附录2 普通氯丁橡胶的结晶性能	152
附录3 用各种溶剂溶解的氯丁橡胶溶液的粘度	153

附录4 未硫化氯丁橡胶胶浆薄膜的密着力	154
附录5 用密炼机制造氯丁橡胶胶料	156
附录6 标准压延机的应用	159
附录7 硫化系数	165
附录8 流失胶的检查	166
附录9 各种氯丁橡胶胶料和氯丁橡胶与其他生胶并用的胶料	168
附录10 有关氯丁橡胶硫化胶在石油馏份中膨胀的资料	172
附录11 氯丁橡胶耐热和耐电性能	176
附录12 生胶的透气性	181
附录13 氯丁橡胶的化学稳定性	182
附录14 鉴定氯丁橡胶的方法	189
附录15 氯丁橡胶中填充剂重量和体积之间的关系	190
参考文献	192

序 言

近二十年来已得到証明，氯丁橡胶可以作为工业材料使用。在这期間进行了大量的研究工作，杜邦公司和橡胶工业技术人員参加了此項工作。由于他們共同的努力积累了大量有关氯丁橡胶应用，以及用氯丁橡胶制造胶料和制品的技术报导。大部分的报导在科技文献中和杜邦公司的說明书中发表过。

汇编“氯丁橡胶”一书是为了綜合现有的报导。本书可供工程师参考，也可作为新参加橡胶工业部門工作人員学习的教本。

在“氯丁橡胶”书中闡述了适合于各种氯丁橡胶胶料的配制和加工的基本原則。实际的数据可在引用的文献中得到証实，在引用的文献中可以找到有关討論問題的較具体的报导。这些引証文献載于該书每章之末。书中广泛地利用了图表來說明氯丁橡胶硫化胶的物理机械性能。附录中引用了适用于各种氯丁橡胶，特别是普通氯丁橡胶的有价值的报导。

作者对橡胶工业工作人員和杜邦公司橡胶科的职工所作的很有价值的报导表示深切的感謝，并向 R. W. 馬尔科尔姆松和 F. H. 弗里特茲致以衷心的謝意。

N. L. 凱頓
1952年12月

俄文譯本序言

大家知道，氯丁橡胶是以氯丁二烯作为单体制造的合成橡胶。氯丁橡胶综合了普通橡胶和特种橡胶所具有的性能。其中主要的性能如下：未加填料的硫化胶强度高、弹性好、耐磨性和抗撕力高，以及工艺质量良好。除了上述性能外，氯丁橡胶还具有良好的耐油和耐汽油的性能，高度的耐臭氧性和不透气性等。利用改变调节剂的性质和浓度，聚合温度，以及使氯丁二烯和其他单体共聚的方法可满足应用部门对氯丁橡胶性能所提出的不同要求。

目前杜邦公司生产将近10种氯丁橡胶，其中5种是普通橡胶，其余的为特种橡胶。

此外，可用氯丁二烯聚合物生产约7种不同的胶乳。

氯丁橡胶广泛地用于制造运输带、传动带、胶管、电缆包胶层和人造皮革等。氯丁橡胶亦可以用来制造内胎和轮胎。由于氯丁橡胶具有高度的不透气性，特别是在高温下，因此可用于制造无内胎轮胎的复盖层。

目前美国采用大量的氯丁橡胶与其他橡胶混用的胶料制造载重汽车的胎侧和胎面，因为此处割伤会减少轮胎的使用寿命。

苏联已全部掌握工业规模生产氯丁橡胶的技术，并且获得很高的技术经济指标。

与其他类型合成橡胶的成本比较，目前氯丁胶橡的成本最低。这是由于原料来源多，且容易获得，工艺过程简单，生产每吨橡胶原料消耗系数低，废料几乎没有。

本书详细地阐述了各种氯丁橡胶的性能，以及胶料配方和加工工艺，尽管没有制造这些橡胶的方法和配方，但也是有很大意义的。胶料成份中的许多配合剂亦用各公司密码代号或牌号命名。这

些名称尽可能地在譯文中譯出。首先是各种炭黑牌号、某些阻化剂、稳定剂和增塑剂。

本书阐述了各种氯丁橡胶准备加工的条件、胶料成份的影响、硫化的原理和方法、各种硫化促进剂的作用、阻化剂对各种橡胶和硫化胶在貯存和加工过程中稳定性和其他性能的影响。

由于氯丁橡胶可作为普通橡胶，也可作特种橡胶使用，书中列举了有关各种油类、溶剂及其他有机和无机化合物对氯丁橡胶和氯丁橡胶硫化胶性能影响的詳細数据。

书中亦阐述了关于生胶和橡胶的介电性能、透气性、可燃性和其他重要的工艺性能。

上述性能采用大量的图、表和曲线图作了很清楚的說明。

本书可供苏联橡胶工业和其他有关部門工程技术人员和科学研究工作者参考，并可作为化工院校合成橡胶和橡胶化学和工艺专业师生学习和参考。

A. Л. 克列班斯基

B. H. 列伊賀

某些常見的商品名称和材料牌号对照表

炭 黑

EPC(Easy Processing Channel Black)——易加工槽法炭黑。

FF(Fine Furnace Black)——細粒子炉法炭黑。

FT(Fine Thermal Black)——細粒子热裂法炭黑。

HAF(High Abrasion Furnace Black)——高耐磨炉法炭黑。

HMF(High Modulus Furnace Black)——高定伸强力炉法炭黑。

HPC(Hard Processing Channel Black)——难加工槽法炭黑。

MAF[Medium Abrasion (resistance) Furnace Black]——中耐磨炉法炭黑。

MPC(Medium Processing Channel Black)——較难加工槽法炭黑。

MT(Medium Thermal Black)——“Термаке”型热裂法炭黑(中等規格粒子)。

SR(Semi-Reinforcing Carbon)——半补强炭黑。

SRF(Semi-Reinforcing Furnace Black)——半补强炉法炭黑。

促进剂和迟緩剂

捷尼特(Zenite)——硫醇基苯噻唑鎓盐。

MBT——促进剂M, 硫醇基苯噻唑。

MBTS——促进剂DM, 二硫代二間硫氮茛。

NA-22—2-硫醇基咪噻唑啉。

別尔馬留克斯(Permalux)——邻苯二酚二-邻-甲基基胍硼酸盐
噻唑啉(Thiazole)₂MF—2—硫醇基噻唑啉。

秋涅克斯(Thionex)——二硫代四甲基秋兰姆。

特里緬-碱(Trimene base)——三乙基三亚甲基三胺(TTT)。

防焦烧剂-W-水楊酸。

808, 823-醛胺促进剂(醛胺縮合物)。

巴拉克一二丁基胺与油酸反应制成的油酸盐。

(Barak)

防 老 剂

阿拉諾克斯(Aranox)—— n, n' -甲基磺酰胺二苯胺。

格里奧棕(Heliozone)——預防在日光作用下产生裂紋的密蜡混合料。

尼奧棕A—苯基- α -萘胺。

尼奧棕D—苯基- β -萘胺。

帖尔莫弗列克斯(Thermoflex)——二- n -甲氧基二苯胺。

軟 化 剂

涅奧法克斯A(Neophax)——硫化植物油。

卡尔博涅克斯(Carbonex)——炭黑和无机炭氢化合物的混合物。

硬瀝青(Гильзонит)——瀝青。

橡 胶

GR(Government Rubber)——按美国政府计划生产的标准橡胶。

GR—S—美国标准橡胶布納S(丁二烯和苯乙烯共聚物)。

GR—N—美国标准生胶“布納”N(丁二烯和丙烯酸腈的共聚物)。

GN—美国标准氯丁橡胶(聚丁二烯聚合物)。

引 言

用氯丁二烯制成的合成橡胶一般称作氯丁橡胶。

在主要的物理机械性能（扯断力、相对伸长率和永久变形）方面，所有氯丁橡胶硫化胶均与天然橡胶硫化胶类似。可是在很多特种性能方面大大地优越于天然橡胶，例如，耐油和耐溶剂作用、耐氧化作用、耐日光作用、耐多次屈挠变形以及耐热和耐火性等。每种氯丁橡胶本身都具有独特的性能，只有当正确地配制氯丁橡胶胶料和适当地进行加工才能充分表现出来。

根据不同的性能和在一些工业部门的适用情况氯丁橡胶品种可分为两大类。最普通和应用最广的是通用氯丁橡胶；当需要氯丁橡胶硫化胶的一般特性时，采用这种橡胶为宜。此类氯丁橡胶的商品牌号为GN、GN-A、GRT、W和WRT。

第二类是特种氯丁橡胶，具备必要的全部物理机械性能。此类氯丁橡胶的商品牌号为AC、CG、KNR、Q和S。

各种氯丁橡胶在应用方面的一般特征、加工性能和硫化胶的性能阐述于表1和2中。

本书中详细地研究了胶料的制定和每种氯丁橡胶加工的原理，讨论了各种不同牌号氯丁橡胶的区别及其中每种橡胶的特性，介绍了所涉及到的各种问题的有关详细报导的文献。

普通氯丁橡胶的特性

氯丁橡胶品种	GN	GN-A	GRT	W	WRT
应用(见表2)	适合各种制品。可以用于不着色和浅色胶料	适合各种对颜色稳定性要求不高的制品	适用于能保持高度粘着力和具有最大耐结晶性的胶料。	适用于浅色的胶料和永久变形低的胶料。特别是加工性能特别好。	在必须保持W型硫化胶性能最大耐结晶性的所有情况下都适用。
标准的应用范围	园艺胶管有色包胶层; 润滑油、汽油、重油胶管的内层胶; 汽车的橡胶零件; 电綫和电纜的包胶层; 胶鞋; 輪胎。	电綫的黑色包胶层; 胶管的内层胶, 和外包胶层; 实心輪胎, 模型制成品; 垫圈; 运输带和三角带。	要求有最大耐结晶性的任何制品, 例如, 胶管和皮带的橡胶料、垫片。	电綫的有色包胶层; 工业橡胶制品; 汽车模型零件。着色的氯丁橡胶制品; 胶浆。	汽车和航空模型制品; 零件, 工业橡胶制品; 不含炭黑的电綫包胶层, 着色的氯丁橡胶制品。
外观	淡琥珀色胶片良好	琥珀色胶片条較好	淡琥珀色胶片条較好	銀白色胶片最好	銀白色胶片最好
贮存时的稳定性	好	好	好	好	好
加工性能	較好	較好	較好	不好	最好
结晶稳定性(未硫化状态)	較好	較好	較好	最好	較好
压出性能	較好	較好	較好	最好	較好
压延性能	較好	較好	較好	最好	較好
压型性能	較好	較好	較好	最好	較好
对下列作用有最大稳定性的制品	×	×	×	×	×
油类					

續表 1

氣丁橡膠品種	GN	GN-A	GRT	W	WRT
大氣影響	×	×	×	—	—
永久變形	—	—	—	×	×
高溫的作用	—	×	—	×	×
結晶	—	—	×	—	×
在153 °C時硫化的 平均時間，分鐘	10~30	10~30	10~30	10~50	15~50
扯斷力，公斤/厘米 ²					
炭黑膠料	315以下 約245	315以下 約245	315以下 約245	315以下 約245	315以下 約245
未加填料的炭黑 硫化膠的性能：					
顏色	由黑色到很好的顏色 較好	仅是黑色和其他暗色 不好	由黑色到好的顏色 較好	由黑色到最淡的顏色 最好	由黑色到最淡的顏色 最好
顏色的穩定性					
脆性溫度 ASTM D 746—44T, °C:	—40 —56	—40 —56	—40 —56	—43 —60	—40 —56
標準膠料					
特种膠料					

特 种 氯 丁 橡 胶 的 特 征

表 2

氯丁橡胶的品种	AC	CG	KNR	Q	S
应用	专门用于制造凝固快的胶浆	专门用于制造凝固快的胶浆	专门用于制造干胶含量高的胶浆，胶泥和涂胶胶浆	用于保证对油类、化学药剂和溶剂，特别是E.P.，润滑油，冷冻剂和非燃性液体的作用有最大的稳定性	专门制造坚实鞋底。亦可用于增加其他种类氯丁橡胶的韧性
标准的应用范围	胶鞋和工业用胶浆	胶鞋和工业用胶浆	密封胶料，容器的复盖胶、用刷子涂刷的胶浆。与普通氯丁橡胶并用以改进加工性能	密封胶件、垫圈、栓，压出制品。与其他氯丁橡胶并用以改进加工性能和耐油性	坚实鞋底增加普通氯丁橡胶的韧性
外观	淡黄色的胶片最好	琥珀色胶片良好	琥珀色胶片良好	淡琥珀色胶片条最好	淡琥珀色胶片条最好
贮存稳定性					
加工性能					
结晶稳定性 (未硫化状态)	结晶迅速，并达到很高的粘附强力	同左	良好	未结晶	最好
压出性能	—	—	—	最好	—
压延性能	—	—	—	最好	—
压型性能	—	—	—	最好	—
对下列作用有最大稳定性的制品：					

續表 2

氯丁橡膠的品種	AC	CG	KNR	Q	S
油類	—	—	x	x	—
大氣作用	—	—	x	—	—
永久變形	—	—	—	—	—
高溫作用	—	—	—	—	—
結晶	—	—	—	不結晶	—
153°C 時硫化的平均時間, 分鐘	可以採用在室溫下即可進行硫化的促進劑, 亦適用於加熱硫化膠漿和不硫化膠漿			10~30	不硫化的鞋底, 與其他品種的氯丁橡膠并用, 硫化條件相似
扯斷力, 公斤/厘米 ² ;					
炭黑膠料	—	—	—	175 以下	—
不加填料的膠料	—	—	—	不用	—
硫化膠的性能:					
顏色	適用於淺顏色			由好顏色到黑色	適用於淺顏色
顏色的穩定性	最好	僅是黑色和其他暗色	僅是黑色和其他暗色	較好	較好
脆性溫度		—	—		
ASTMD 746-44					
T, °C					
標準膠料	-40	-40	-40	由-24到-30	-40
特种膠料	—	—	-56	-36	—