

# 丁苯橡胶加工技术

〔日〕 梅野昌、杉原喜四郎、金谷顯義 著  
山口惟孝、安田紘市、藪田司郎

化学工业出版社

# 丁苯橡胶加工技术

〔日〕 梅野昌、杉原喜四郎、金谷顕義 著  
山口惟孝、安田紘市、薮田司郎

刘登祥、刘世平 译

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书译自日文版《合成ゴム加工技术全书》第三卷和第四卷。书中系统地论述了乳聚丁苯橡胶、溶聚丁苯橡胶和醇烯丁苯橡胶的性能、配方技术、加工技术（包括塑炼、并用、混炼、压延、压出和涂胶）、硫化和粘合。此外，对各种丁苯橡胶的生产方法、品种牌号也作了简要介绍。本书可供从事合成橡胶生产、加工和应用的技术人员及有关院校师生参考。

梅野昌、杉原喜四郎、金谷顕義

山口惟孝、安田紘市、藪田司郎

合成ゴム加工技术全书 ⑧ スチレン・ブタジエンゴム

① 溶液重合SBR

大成社东京 ⑤ 昭和53年，④ 昭和52年

丁苯橡胶加工技术

刘登祥 刘世平 译

\*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张15 字数334千字 印数1—3,610

1983年6月北京第1版 1983年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3477 定价1.55元

## 翻 译 说 明

丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚弹性体。按照聚合方法的不同，分为乳液聚合丁苯橡胶和溶液聚合丁苯橡胶两种。前者生产历史较长，品种较多，技术也比较成熟，是当前合成胶产量最大的一个品种；后者则是近期迅速发展起来的一种通用橡胶。

《丁苯橡胶加工技术》的日文原著，分为《丁苯橡胶(スチレン・ブタジエンゴム)》和《溶聚丁苯橡胶(溶液重合SBR)》，分别作为《合成ゴム加工技术全书》的第三和第四卷出版。翻译时，考虑到为便于国内读者使用，故将两卷合为一本书，统一命名为《丁苯橡胶加工技术》。为了编排方便，原书的两卷在本书中分作三篇处理。第三卷(《スチレン・ブタジエンゴム》)为第一篇，介绍乳聚丁苯橡胶。第四卷(《溶液重合SBR》)为第二篇和第三篇：前者介绍采用有机金属(通常为有机锂系)催化剂制得的溶聚丁苯橡胶(即书中所述的タフデーン和ソルプレーン两大类)；后者介绍采用醇烯催化剂制得的醇烯溶聚丁苯橡胶。

本书第一篇由刘世平译，第二、三篇由刘登祥译，最后由刘登祥对全书进行了统一和整理。

译 者

## 序 言

合成橡胶消耗量于1966年就突破了生胶总消耗量的一半，从此日本的橡胶工业也由以往天然橡胶时代跨入了合成胶时代。特别是工业制品及电线所用的合成橡胶，品种牌号名目繁多；加工技术各具特色。因此，要在一本书中囊括这一切是极其困难的。

鉴于这种情况，人们自然就希望分别出版各种聚合物的加工技术专著。尽管在塑料方面出版的此类书籍不胜枚举，但在合成橡胶方面，除了一些特殊出版物之外，迄今未见成书，实属难以理解。当然，关于合成橡胶的技术书籍，包括惠特比（Whitby）的经典著作《合成橡胶》以及世界各国出版的许多优秀书籍，数量委实不少，但有关加工技术的问题，均不免使人有蜻蜓点水之感。因此，橡胶界多年来就渴望出版一套分别详述各种聚合物加工技术的专著。看来，在新型合成橡胶的开发大体告一段落的今天，编纂此类书籍乃是最恰当的时机。

此次将出版的《合成橡胶加工技术全书》（共12卷），正是基于这种观点的最适宜计划。全书各卷都是以特定的聚合物为中心，采取便于初、中级技术人员理解的形式编写的。本计划的基本宗旨是，加工技术的内容要由浅入深，既有基本的加工知识，又有较深的技术理论。因此，本书既可以作为企业技术人员的工作指南，又可以作为与聚合物有关的科技人员的参考书，而发挥有益的作用。

然而由于这种出版计划在日本还仅是初次尝试，因此在内

容上，或者在各作者之间的统一协调方面，都还会有不足之处，这将有待于今后再版时修订。总之，本书如能成为工厂实际工作者的伴侣，而且作为开卷有益的读物对诸位的工作能够有所帮助的话，对于我——本计划参与者之一——来说，将是莫大的欣慰。

前田守一

# 目 录

## 第 1 篇 乳聚丁苯橡胶

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>第 1 章 总论</b> .....              | <b>1</b>  |
| 1.1.1 历史和概况 .....                  | 1         |
| 1.1.2 制造方法 .....                   | 6         |
| 1.1.3 种类和用途 .....                  | 7         |
| 1.1.4 消耗量 .....                    | 13        |
| <b>第 2 章 聚合物的性质和特征</b> .....       | <b>15</b> |
| 1.2.1 结构和物性 .....                  | 15        |
| 1.2.1.1 分子结构和内聚能 .....             | 15        |
| 1.2.1.1.1 顺式、反式结构和支化 .....         | 16        |
| 1.2.1.1.2 共聚与玻璃化温度 ( $T_g$ ) ..... | 17        |
| 1.2.1.2 结构与物性 .....                | 18        |
| 1.2.1.2.1 低温特性 .....               | 18        |
| 1.2.1.2.2 溶解度参数 (SP) .....         | 18        |
| 1.2.1.2.3 耐溶剂性 .....               | 20        |
| 1.2.1.2.4 橡胶弹性和应力松弛 .....          | 23        |
| 1.2.1.2.5 老化 .....                 | 25        |
| 1.2.1.3 一般性能 .....                 | 25        |
| 1.2.2 分子量及分子量分布 .....              | 26        |
| 1.2.2.1 分子量 .....                  | 26        |
| 1.2.2.2 分子量分布 .....                | 28        |
| 1.2.2.3 塑炼和加工性能 .....              | 28        |
| 参考文献 .....                         | 30        |
| <b>第 3 章 配方技术与配合剂</b> .....        | <b>31</b> |

## II

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 1.3.1 概述 .....               | 31 |
| 1.3.2 硫化剂 .....              | 32 |
| 1.3.2.1 硫黄硫化 .....           | 32 |
| 1.3.2.2 无硫黄及低硫硫化 .....       | 44 |
| 1.3.2.3 助促进剂和活性剂 .....       | 45 |
| 1.3.3 防老剂 .....              | 54 |
| 1.3.3.1 防老剂的作用机理 .....       | 56 |
| 1.3.3.2 抗氧化剂 .....           | 63 |
| 1.3.3.3 抗臭氧和抗日光龟裂剂 .....     | 63 |
| 1.3.3.4 曲挠龟裂抑制剂 .....        | 63 |
| 1.3.3.5 有害金属抑制剂 .....        | 63 |
| 1.3.3.6 防老剂使用中应注意的问题 .....   | 64 |
| 1.3.4 炭黑 .....               | 65 |
| 1.3.4.1 炭黑的特性 .....          | 65 |
| 1.3.4.2 炭黑的分散性 .....         | 69 |
| 1.3.4.3 炭黑和胶料的性能 .....       | 69 |
| 1.3.5 白色填充剂 .....            | 75 |
| 1.3.5.1 白色填充剂的使用目的 .....     | 75 |
| 1.3.5.2 白色填充剂的作用因素 .....     | 76 |
| 1.3.5.3 白色填充剂的种类 .....       | 76 |
| 1.3.5.3.1 碳酸钙 .....          | 76 |
| 1.3.5.3.2 碱式碳酸镁 .....        | 77 |
| 1.3.5.3.3 硅酸盐 .....          | 78 |
| 1.3.5.3.4 硅酸(白炭黑、二氧化硅) ..... | 79 |
| 1.3.5.3.5 硫酸钡 .....          | 88 |
| 1.3.6 加工助剂 .....             | 89 |
| 1.3.6.1 软化剂 .....            | 91 |
| 1.3.6.1.1 石油系软化剂 .....       | 92 |
| 1.3.6.1.2 硫化油膏 .....         | 92 |



|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 1.3.6.2 增粘剂 .....            | 95  |
| 1.3.6.3 隔离剂、润滑剂 .....        | 95  |
| 1.3.6.4 塑解剂 .....            | 108 |
| 1.3.7 操作油 .....              | 108 |
| 1.3.7.1 概述 .....             | 108 |
| 1.3.7.2 操作油的软化作用机理 .....     | 109 |
| 1.3.7.3 石油系软化剂性质的表示方法 .....  | 110 |
| 1.3.7.3.1 劳斯特勒分析法 .....      | 110 |
| 1.3.7.3.2 库尔兹分析法 .....       | 120 |
| 1.3.7.3.3 按烃的形态分类 .....      | 124 |
| 1.3.7.4 油的性质对橡胶性能的影响 .....   | 124 |
| 1.3.7.5 操作油和聚合物的相容性 .....    | 125 |
| 1.3.7.6 各种操作油的牌号和性质 .....    | 130 |
| 1.3.7.7 操作油的试验方法 (JIS) ..... | 130 |
| 1.3.8 其它配合剂 .....            | 130 |
| 1.3.8.1 着色剂 .....            | 130 |
| 1.3.8.2 发泡剂 .....            | 132 |
| 1.3.8.3 再生胶 .....            | 133 |
| 1.3.8.4 涂料 .....             | 133 |
| 参考文献 .....                   | 134 |
| <b>第4章 实用配方</b> .....        | 136 |
| 1.4.1 轮胎 .....               | 136 |
| 1.4.1.1 轮胎配方 .....           | 136 |
| 1.4.1.2 轮胎的用途及使用条件 .....     | 136 |
| 1.4.1.3 轮胎的结构和作用 .....       | 138 |
| 1.4.1.4 轮胎配方实例 .....         | 143 |
| 1.4.2 胶鞋 .....               | 149 |
| 1.4.2.1 橡胶靴的黑色靴面胶配方 .....    | 149 |
| 1.4.2.2 橡胶靴黑色大底配方 .....      | 149 |

|            |                      |            |
|------------|----------------------|------------|
| 1.4.2.3    | 布面胶鞋白色大底配方 .....     | 150        |
| 1.4.2.4    | 透明鞋底配方 .....         | 150        |
| 1.4.2.5    | 硬质鞋底配方 (黑色模压底) ..... | 159        |
| 1.4.2.6    | 海浴拖鞋用拖鞋带配方 .....     | 159        |
| 1.4.2.7    | 海浴拖鞋海绵大底配方 .....     | 159        |
| 1.4.3      | 胶布 .....             | 159        |
| 1.4.3.1    | 聚合物的选择 .....         | 160        |
| 1.4.3.2    | 填充剂 .....            | 160        |
| 1.4.3.3    | 硫化体系 .....           | 161        |
| 1.4.3.4    | 软化剂 .....            | 161        |
| 1.4.3.5    | 加工助剂 .....           | 163        |
| 1.4.3.6    | 防老剂 .....            | 163        |
| 1.4.3.7    | 着色剂 .....            | 163        |
| 1.4.4      | 胶管配方 .....           | 164        |
| 1.4.4.1    | 胶管的种类和分类 .....       | 164        |
| 1.4.4.2    | 使用的生胶和配合剂 .....      | 166        |
| 1.4.5      | 电线配方 .....           | 171        |
| 1.4.5.1    | 使用丁苯橡胶时的注意事项 .....   | 172        |
| 1.4.5.2    | 配方实例 .....           | 173        |
| 1.4.6      | 运输带覆盖胶 .....         | 177        |
| 1.4.7      | 工业制品 .....           | 182        |
| 1.4.7.1    | 压出制品 .....           | 182        |
| 1.4.7.2    | 模型制品 .....           | 184        |
| 1.4.7.3    | 胶辊 .....             | 187        |
|            | 参考文献 .....           | 188        |
| <b>第5章</b> | <b>加工技术</b> .....    | <b>189</b> |
| 1.5.1      | 塑炼 .....             | 189        |
| 1.5.1.1    | 塑炼与分子量分布 .....       | 189        |
| 1.5.1.2    | 塑炼条件对塑炼效果的影响 .....   | 191        |

|           |                      |     |
|-----------|----------------------|-----|
| 1.5.1.3   | 塑炼条件与凝胶生成 .....      | 196 |
| 1.5.1.4   | 塑炼对硫化橡胶的影响 .....     | 199 |
| 1.5.2     | 丁苯橡胶的混炼 .....        | 199 |
| 1.5.2.1   | JIS规定的丁苯橡胶混炼方法 ..... | 201 |
| 1.5.2.2   | 混炼条件对物理性能的影响 .....   | 204 |
| 1.5.2.3   | 母炼胶法 .....           | 207 |
| 1.5.3     | 丁苯橡胶的并用 .....        | 210 |
| 1.5.3.1   | 并用聚合物的共粘度性 .....     | 210 |
| 1.5.3.2   | 聚合物的相容性 .....        | 213 |
| 1.5.3.3   | 硫化速度的均衡和共硫化性 .....   | 214 |
| 1.5.3.4   | 并用聚合物中补强剂的分散 .....   | 217 |
| 1.5.4     | 压延作业 .....           | 219 |
| 1.5.4.1   | 压片 .....             | 219 |
| 1.5.4.2   | 贴合 .....             | 219 |
| 1.5.4.3   | 压型 .....             | 219 |
| 1.5.4.4   | 擦胶 .....             | 219 |
| 1.5.4.5   | 贴胶 .....             | 220 |
| 1.5.4.6   | 用压延机压片 .....         | 221 |
| 1.5.4.6.1 | 三辊压延机 .....          | 221 |
| 1.5.4.6.2 | 四辊压延机 .....          | 222 |
| 1.5.4.7   | 压片压延机的其它重要补充事项 ..... | 223 |
| 1.5.4.8   | 压片的实际操作 .....        | 225 |
| 1.5.5     | 压出作业 .....           | 226 |
| 1.5.6     | 涂胶作业 .....           | 229 |
| 1.5.6.1   | 涂胶机的形式 .....         | 229 |
| 1.5.6.2   | 涂胶操作 .....           | 231 |
| 1.5.6.3   | 胶浆 .....             | 232 |
| 1.5.7     | 硫化 .....             | 236 |
| 1.5.7.1   | 直接硫化 .....           | 236 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 1.5.7.2 热空气硫化 (间接硫化) .....   | 238 |
| 1.5.7.3 加压硫化 .....           | 243 |
| 1.5.8 粘合法 .....              | 250 |
| 1.5.8.1 粘合的种类 .....          | 250 |
| 1.5.8.2 未硫化橡胶和未硫化橡胶的粘合 ..... | 251 |
| 1.5.8.3 未硫化橡胶和硫化橡胶的粘合 .....  | 251 |
| 1.5.8.4 硫化橡胶和硫化橡胶的粘合 .....   | 252 |
| 1.5.8.5 纤维与未硫化橡胶的粘合 .....    | 252 |
| 1.5.8.6 金属与未硫化橡胶的粘合 .....    | 253 |
| 1.5.8.7 金属和硫化橡胶的粘合 .....     | 254 |
| 参考文献 .....                   | 254 |
| <b>第6章 高苯乙烯橡胶</b> .....      | 256 |
| 1.6.1 性质 .....               | 257 |
| 1.6.2 加工方法 .....             | 258 |
| 1.6.3 用途和实际配方 .....          | 259 |
| 参考文献 .....                   | 262 |

## 第2篇 溶聚丁苯橡胶タフデン和ソルプレソ

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>第1章 总论</b> .....         | 263 |
| 2.1.1 绪论 .....              | 263 |
| 2.1.2 溶聚丁苯橡胶在橡胶工业中的特征 ..... | 263 |
| 2.1.2.1 轮胎 .....            | 263 |
| 2.1.2.2 胶鞋和胶布 .....         | 264 |
| 2.1.2.3 工业制品 .....          | 265 |
| <b>第2章 基本特性</b> .....       | 266 |
| 2.2.1 结构特征 .....            | 266 |
| 2.2.2 未硫化胶特性 .....          | 267 |
| 2.2.2.1 流动特性 .....          | 268 |
| 2.2.2.2 混炼胶收缩 .....         | 268 |
| 2.2.2.3 胶料强度 .....          | 269 |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 2.2.2.4 低温特性 .....          | 269        |
| 2.2.2.5 硫化特性 .....          | 269        |
| <b>第3章 配方</b> .....         | <b>272</b> |
| 2.3.1 采用基本配方时的硫化胶物性 .....   | 272        |
| 2.3.2 硫化体系 .....            | 273        |
| 2.3.3 与天然橡胶、乳聚丁苯橡胶的并用 ..... | 276        |
| 2.3.4 填充剂 .....             | 278        |
| 2.3.4.1 炭黑配方 .....          | 278        |
| 2.3.4.2 白色填充剂配方 .....       | 284        |
| 2.3.5 软化剂 .....             | 284        |
| 2.3.6 应用 .....              | 286        |
| 2.3.6.1 在轮胎中的应用 .....       | 286        |
| 2.3.6.2 在胶带中的应用 .....       | 288        |
| 2.3.6.3 在防震橡胶中的应用 .....     | 288        |
| 2.3.6.4 在工业制品及其它方面的应用 ..... | 291        |
| 2.3.6.5 在胶鞋中的应用 .....       | 291        |
| 2.3.6.6 在胶布中的应用 .....       | 293        |
| 2.3.6.7 在海绵制品中的应用 .....     | 295        |
| <b>第4章 加工技术</b> .....       | <b>301</b> |
| 2.4.1 塑炼 .....              | 302        |
| 2.4.2 聚合物并用 .....           | 305        |
| 2.4.2.1 和其它通用橡胶的相容性 .....   | 305        |
| 2.4.2.2 用开炼机进行聚合物并用 .....   | 306        |
| 2.4.2.3 用密炼机进行聚合物并用 .....   | 307        |
| 2.4.3 混炼 .....              | 308        |
| 2.4.3.1 开炼机混炼 .....         | 308        |
| 2.4.3.2 密炼机混炼 .....         | 311        |
| 2.4.4 压出加工性 .....           | 314        |
| 2.4.4.1 供料 .....            | 314        |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 2.4.4.2 温度条件 .....     | 314 |
| 2.4.4.3 配方 .....       | 315 |
| 2.4.5 压延加工性 .....      | 315 |
| 2.4.5.1 压片作业 .....     | 319 |
| 2.4.5.2 压型作业 .....     | 320 |
| 2.4.5.3 贴胶作业 .....     | 321 |
| 2.4.5.4 贴合作业 .....     | 322 |
| 2.4.5.5 擦胶作业 .....     | 323 |
| 2.4.6 硫化方法 .....       | 323 |
| 2.4.7 涂胶作业 .....       | 329 |
| 2.4.8 粘合技术 .....       | 332 |
| 2.4.8.1 橡胶和橡胶的粘合 ..... | 334 |
| 2.4.8.2 橡胶和纤维的粘合 ..... | 336 |
| 2.4.8.3 橡胶和金属的粘合 ..... | 337 |

### 第 3 篇 醇烯丁苯橡胶

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第 1 章 总论 .....             | 343 |
| 3.1.1 历史 .....             | 343 |
| 3.1.2 品种及特征 .....          | 345 |
| 第 2 章 基本特性 .....           | 347 |
| 3.2.1 分子特性 .....           | 347 |
| 3.2.1.1 分子结构 .....         | 347 |
| 3.2.1.2 分子量及分子量分布 .....    | 348 |
| 3.2.1.3 热性质 .....          | 352 |
| 3.2.2 生胶特性 .....           | 354 |
| 3.2.3 加工性及未硫化胶料的物性 .....   | 355 |
| 3.2.4 硫化特性 .....           | 362 |
| 3.2.5 硫化胶物性 .....          | 362 |
| 3.2.6 和其它橡胶的混用性 .....      | 383 |
| 3.2.6.1 加工性及未硫化胶料的物性 ..... | 383 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 3.2.6.2 硫化胶物性 .....           | 388        |
| <b>第3章 配方技术 .....</b>         | <b>389</b> |
| 3.3.1 硫化体系 .....              | 389        |
| 3.3.1.1 在高耐磨炉黑配方中的硫化体系 .....  | 389        |
| 3.3.1.2 在硬质陶土配方中的硫化体系 .....   | 393        |
| 3.3.2 填充剂 .....               | 394        |
| 3.3.2.1 炭黑 .....              | 394        |
| 3.3.2.2 炭黑和操作油并用体系 .....      | 395        |
| 3.3.2.3 白色填充剂 .....           | 397        |
| 3.3.2.4 白色填充剂和操作油并用体系 .....   | 401        |
| 3.3.3 软化剂 .....               | 402        |
| 3.3.4 防老剂 .....               | 402        |
| 3.3.5 聚合物并用 .....             | 404        |
| 3.3.6 其它 .....                | 411        |
| <b>第4章 加工技术 .....</b>         | <b>412</b> |
| 3.4.1 基本加工特性 .....            | 412        |
| 3.4.1.1 开炼机加工性 .....          | 412        |
| 3.4.1.2 流动特性 .....            | 414        |
| 3.4.1.3 胶料强度 .....            | 418        |
| 3.4.1.4 压延收缩 .....            | 420        |
| 3.4.1.5 粘合性 .....             | 420        |
| 3.4.2 塑炼 .....                | 421        |
| 3.4.2.1 采用开炼机的塑化行为 .....      | 421        |
| 3.4.2.2 采用布拉本德塑性仪的塑化行为 .....  | 423        |
| 3.4.3 混炼 .....                | 425        |
| 3.4.3.1 采用开炼机的混炼加工性 .....     | 425        |
| 3.4.3.2 采用密炼机的混炼加工性 .....     | 426        |
| 3.4.3.3 采用布拉本德塑性仪的混炼加工性 ..... | 428        |
| 3.4.4 压出加工 .....              | 429        |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 3.4.5 硫化 .....               | 437 |
| 3.4.5.1 硫化行为 .....           | 437 |
| 3.4.5.2 硫化条件对硫化行为的影响效果 ..... | 443 |
| 第5章 应用举例 .....               | 444 |
| 结语 .....                     | 454 |
| 参考文献 .....                   | 454 |



# 第1章 总 论

## 1.1.1 历史和概况

丁苯橡胶与丁腈橡胶都是德国在第二次世界大战以前发明的。第一次世界大战中，德国在经济上受到了封锁，便通过将二甲基丁二烯聚合，生产了甲基橡胶。但因这种橡胶性能比天然橡胶低劣，战后即为天然橡胶所淘汰。

然而，对合成橡胶及其原料单体的研究一直在进行，通过乳液聚合与共聚的研究，德国法本公司于1933年发表了关于布纳S(Buna S)的专利。

布纳S系丁二烯与苯乙烯的共聚物，因性能优异，德国于1937年开始生产，一直持续到第二次世界大战结束。美国也对布纳S进行了研究，因原料丁二烯成本高，而没有工业化。但随着第二次世界大战爆发，由于天然橡胶供应不足，作为国防计划一环而成立了美国橡胶储备公司，在该公司管理下发展了合成橡胶生产。

此后，布纳S在美国称为GR-S，由于美国政府的大力扶持和生产企业的努力，短期内即获得了迅速发展（包括加拿大在内）。到第二次世界大战结束的1945年，美国丁苯橡胶产量已达到67万吨。

这样名称不同的两种丁苯橡胶在第二次世界大战中，分别在德国与美国发展起来，并达到工业规模生产。两国的主要区别在于原料丁二烯的制造方法不同。德国是从乙炔出发的原料