

山东化工学院橡胶工艺教研组编译

丁腈橡胶加工和应用

石油化学工业出版社

丁腈橡胶加工和应用

山东化工学院橡胶工艺教研组编译

石油化学工业出版社

本书共分十章，从丁腈橡胶的加工和应用角度出发，系统详尽地叙述了丁腈橡胶的发展概况、种类和性能；丁腈橡胶的配方设计，与其它高聚物的并用；加工工艺特点和各种丁腈橡胶制品。同时对丁腈胶乳也专门分章作了介绍。

本书供橡胶工业战线具有一定生产实践经验的工人、工程技术人员阅读，也可供有关科研人员和高等院校师生参考。

本书由纪奎江、邓本诚、李俊山同志执笔。在编译中曾参考了古谷正之等编写的《ニトリル系合成ゴムの加工と応用》一书的译稿，前后参加该译稿工作的同志有纪奎江、邓本诚、李俊山、马占兴、洪声鉅等同志。编译稿承石油化工科学研究院于连惠同志和兰州合成橡胶厂王建茂等有关同志校订。

丁腈橡胶加工和应用

山东化工学院橡胶工艺教研组编译

*
石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油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850×1168^{1/32}印张14字数366千字印数1—6,550

1978年7月北京第1版 1978年7月北京第1次印刷

书号15063·化164 定价1.35元

前　　言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国工农业各条战线，正在掀起一个社会主义革命和社会主义建设的新高潮。我国橡胶工业战线上的广大工人、技术人员在阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动中，对丁腈橡胶的生产和应用已经积累了丰富的生产实践经验。为了系统的总结和介绍丁腈橡胶的应用技术，适应多快好省地发展我国橡胶工业的需要，我们搜集和整理了近年来国内外有关丁腈橡胶加工应用方面的文献和资料，编写了本书，供橡胶工作者参考。

丁腈橡胶是二十世纪三十年代开始工业化生产的合成橡胶之一，目前，已有十几个国家进行生产。据不完全统计，生产的品种和牌号大约有200多种。1972年世界丁腈橡胶的总生产能力约为35万吨。

丁腈橡胶具有良好的耐油性能。主要用于汽车工业和航空工业，制造油管、油封、垫圈、油箱以及与油接触的工业制品。此外，还广泛应用于制作贮槽衬里、胶辊、印刷胶版、纺织胶圈、耐油胶布和胶鞋、结构件胶粘剂等以及耐热的橡胶零部件。它与聚氯乙烯和酚醛树脂有非常好的相溶性，所以又常常与树脂并用以加以使用。

丁腈橡胶的缺点是耐臭氧老化性能和介电性能差，存在耐油性和耐寒性之间的矛盾，弹性和生胶强力较低。为了改进丁腈橡胶这些性能上的缺点，近年来各国做了许多丁腈橡胶改性和发展新品种的试验研究工作。例如与聚氯乙烯树脂掺合制造共沉胶，借以改善丁腈橡胶的耐臭氧性能；引入第三单体或添加酚醛树脂，可制得耐油、耐寒性和弹性平衡的丁腈橡胶；以及制造高强力型的羧基丁腈橡胶和具有优越压出性能的部分交联丁腈橡胶。

等。在生产的发展趋势上，偏向于生产加工性能好的低温聚合软丁腈橡胶。此外还制造了低吸水性的丁腈橡胶、粉末丁腈橡胶及液体丁腈橡胶等许多品种。同时丁腈胶乳的生产也在不断地发展。

值得注意的是丁腈橡胶的交替共聚，如果在技术上能够顺利进展，则很有可能实现工业化生产，这对丁腈橡胶的性能会有重大的改善。

本书内容，一是来源于国内的生产实践总结；二是取材于国外报导的资料。但因编者水平所限，难免存在错误和不当之处，切望读者提出批评指正。

编 者

1973年7月

目 录

第一章 概 论

一、丁腈橡胶的发展概况	1
二、丁腈橡胶的制法	4
三、丁腈橡胶的品种和牌号	6
四、丁腈橡胶的基本性质	12
(一) 丁腈橡胶的化学组成和结构	12
(二) 丁腈橡胶的基本性质	15
1. 耐油、耐溶剂性	16
2. 对化学物质的稳定性	16
3. 耐氧化和耐日光作用	17
4. 耐热及耐寒性	18
5. 物理机械性能	19
6. 电性能和气透性	21
五、丁腈橡胶的用途	22
参考文献	24

第二章 丁腈橡胶的配方设计

一、丁腈橡胶的选择	26
二、丁腈橡胶的硫化体系	27
(一) 硫黄硫化体系	27
1. 硫黄用量的确定	27
2. 硫黄-硫化促进剂体系的选择	28
3. 低硫镉镁硫化体系	43
4. 硫载体硫化	45
5. 硫化活性剂的应用	50
6. 高温快速硫化体系	53
(二) 过氧化物硫化体系	54
1. 过氧化物硫化剂	54
2. 过氧化物硫化体系的配方	54

3. 过氧化物硫化条件的确定	60
4. 无机过氧化物的硫化作用	61
(三) 其它硫化体系	62
1. 丁腈橡胶的树脂硫化	62
2. 丁腈橡胶的对苯醌二肟硫化	63
3. 丁腈橡胶的金属氧化物硫化	63
三、丁腈橡胶的补强填充体系	65
(一) 炭黑对丁腈橡胶的补强作用	65
1. 炭黑的性质、用量与加工性能的关系	65
2. 炭黑的性质、用量与硫化胶物性的关系	67
(二) 丁腈橡胶的白色补强填充剂	74
1. 白炭黑的补强作用	74
2. 氧化镁的补强作用	76
(三) 丁腈橡胶的填充剂	79
四、丁腈橡胶的增塑、软化体系	81
(一) 增塑剂及增塑作用	82
1. 增塑剂对丁腈橡胶硫化胶性能的影响	82
2. 增塑剂对丁腈橡胶耐热及耐寒性的影响	82
3. 增塑剂对丁腈橡胶耐油性的影响	84
4. 增塑剂的渗出性	84
(二) 软化剂及软化作用	85
1. 古马龙树脂的使用特性	85
2. 煤焦树脂的使用特性	86
3. 液体丁腈橡胶的使用特性	93
4. 氯化石蜡及硫化油膏的使用特性	93
五、丁腈橡胶的防护体系	94
(一) 丁腈橡胶用的防护配合剂	95
1. 热氧化防老剂	95
2. 臭氧防老剂	96
3. 疲劳老化防老剂	96
4. 光老化防老剂	96
5. 高能辐射老化的防护剂	96

(二) 各种防老剂的防护效果	97
六、丁腈橡胶各种性能配方举例	100
参考文献	108

第三章 丁腈橡胶与其它橡胶的并用

一、橡胶并用理论

(一) 并用橡胶的分散状态	110
(二) 橡胶的相溶性	112
1. 橡胶的极性	112
2. 内聚能密度 (CED)	113
3. 橡胶的分子量	115
4. 并用工艺方法及其条件	115
(三) 硫化特性及其它	116
(四) 并用橡胶分散状态的鉴定	117
二、丁腈橡胶与天然橡胶并用	118
三、丁腈橡胶与丁苯橡胶并用	119
四、丁腈橡胶与顺丁橡胶并用	126
五、丁腈橡胶与三元乙丙橡胶并用	127
六、丁腈橡胶与氯丁橡胶并用	134
七、丁腈橡胶与氯化丁基橡胶并用	138
八、丁腈橡胶与聚硫橡胶并用	138
九、丁腈橡胶与氯磺化聚乙烯并用	141
参考文献	143

第四章 丁腈橡胶与合成树脂的并用

一、丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂的并用	144
(一) 并用胶的一般特性	145
(二) 并用胶的配方设计	146
1. 丁腈橡胶和聚氯乙烯树脂的选择	146
2. 丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂的并用比例	148
3. 填充剂的类型	149
4. 增塑剂的选择	149
5. 防老剂和稳定剂的选择	151
6. 硫化体系的选择	151

7. 并用配方举例	152
(三) 并用工艺方法	156
1. 高温混炼法	157
2. 中温混炼法	158
3. 低温混炼法	158
(四) 丁腈橡胶和聚氯乙烯共混胶	162
(五) 并用胶的应用	167
1. 汽车用输油管	170
2. 电缆海绵缆芯胶	170
3. 电缆外层包覆胶	171
4. 化学工业用耐油、耐溶剂胶管	171
二、丁腈橡胶与酚醛树脂的并用	172
(一) 丁腈橡胶与酚醛树脂的并用配方及性能	176
1. 丁腈橡胶与酚醛树脂的并用比例	176
2. 并用胶的硫化特性	177
3. 填充剂及增塑剂的影响	179
4. 并用胶的耐油性	180
(二) 丁腈橡胶与酚醛树脂的并用工艺	180
1. 混炼方法	180
2. 成型时的收缩率	184
3. 硫化与模型	184
(三) 丁腈橡胶与酚醛树脂并用胶的应用	186
三、丁腈橡胶与聚酰胺树脂并用	189
(一) 并用胶的配方设计	189
(二) 并用工艺方法	190
四、丁腈橡胶与醋酸氯乙烯树脂并用	191
五、丁腈橡胶与 ABS 树脂并用	191
六、其它	193
参考文献	194
第五章 丁腈橡胶的加工技术	
一、丁腈橡胶的塑炼工艺	195
二、丁腈橡胶的混炼工艺	198
(一) 用开放式炼胶机进行混炼	198

(二) 用密闭式炼胶机进行混炼	202
三、丁腈橡胶的压延工艺	205
(一) 胶料的热炼操作	205
(二) 胶片的压延	206
(三) 贴胶	208
(四) 擦胶	209
四、丁腈橡胶的压出工艺	213
(一) 压出操作	213
(二) 压出工艺特点	214
(三) 格尔威(Garvey)压出试验	216
(四) 压出配方	217
五、丁腈橡胶模型制品的成型工艺	222
(一) 模压成型法	222
1. 丁腈橡胶模压配方特点	223
2. 丁腈橡胶模压制品质量缺陷原因分析	228
3. 模型设计要点	230
4. 丁腈橡胶模压制品设计例	235
(二) 移模成型法	238
1. 移模成型法原理	238
2. 移模成型法的配方特点	239
(三) 丁腈橡胶的注压工艺	239
1. 丁腈橡胶的注射成型	241
2. 丁腈橡胶的注压硫化工艺	245
六、丁腈橡胶的硫化	259
参考文献	261

第六章 丁腈橡胶胶粘剂

一、丁腈橡胶胶粘剂的性质	263
二、丁腈橡胶胶粘剂的制造	263
(一) 丁腈橡胶的选择	263
(二) 丁腈橡胶的塑炼与溶液粘度	264
(三) 胶粘剂的配方	266
(四) 溶剂的选择	268
(五) 胶粘剂的制备	270

三、丁腈橡胶胶粘剂的应用	272
(一) 丁腈橡胶-树脂结构型胶粘剂	272
1. 丁腈橡胶-酚醛树脂胶粘剂	273
2. 丁腈橡胶-环氧树脂胶粘剂	278
(二) 丁腈橡胶-氯化橡胶胶粘剂	279
(三) 热敏型丁腈橡胶胶粘剂	281
(四) 常温硫化型丁腈橡胶胶粘剂	282
(五) 羧基丁腈橡胶胶粘剂	283
四、丁腈橡胶的粘着性	284
(一) 丁腈橡胶的粘着性质	285
(二) 配合剂对粘着性的影响	286
1. 填充剂的影响	286
2. 增塑剂和增粘剂的影响	286
参考文献	288

第七章 特殊类型的丁腈橡胶

一、羧基丁腈橡胶	289
(一) 羧基丁腈橡胶的制造	290
(二) 羧基丁腈橡胶的型号和性能	291
(三) 羧基丁腈橡胶的配方设计	291
1. 硫化体系	291
2. 增塑剂试验	298
3. 填充剂的选择	298
(四) 羧基丁腈橡胶与树脂并用	303
1. 与聚氯乙烯树脂并用	303
2. 与酚醛树脂并用	303
(五) 羧基丁腈橡胶的应用	304
二、部分交联丁腈橡胶	305
三、极高丙烯腈含量的丁腈橡胶	308
四、粉末丁腈橡胶	311
五、液体丁腈橡胶	313
(一) 用作丁腈橡胶的高分子量增塑剂	315
(二) 单独硫化试验	317
(三) 其它用途	319

六、再生丁腈橡胶	319
(一) 丁腈橡胶的再生配方	319
(二) 再生工艺	320
(三) 丁腈橡胶再生实例	321
参考文献	322
第八章 丁腈胶乳	
一、丁腈胶乳的种类及特性	323
二、丁腈胶乳的基本性质	325
(一) 粒径和总固体含量	325
(二) 乳化剂	326
(三) pH值	326
(四) 稳定性	328
三、丁腈胶乳胶膜的物理性能	330
四、丁腈胶乳与树脂胶乳的并用	333
五、丁腈胶乳用配合剂	334
(一) 增稠剂	334
(二) 稳定剂	336
(三) 消泡剂	337
(四) 湿润剂	338
(五) 凝固剂	338
(六) 硫化剂	338
(七) 增塑剂	339
(八) 填充剂	339
六、丁腈胶乳的应用	340
(一) 浸渍制品	340
(二) 耐油海绵	343
1. 地毯背衬	343
2. 海绵橡胶	345
(三) 胶乳浸胶纸	346
(四) 不织布	347
(五) 聚氨酯泡沫橡胶的加工处理	348
(六) 丁腈胶乳胶粘剂	349
参考文献	351

第九章 丁腈橡胶的耐油试验

一、丁腈橡胶的耐油、耐化学药品性能	352
(一) 在工业用药品中的浸渍试验	352
(二) 不同用途丁腈橡胶的耐油、耐溶剂试验	355
(三) 丁腈橡胶耐芳香族燃料的试验	356
(四) 丁腈橡胶的汽油浸渍试验	360
(五) 丁腈橡胶在特殊油类中的浸渍试验	360
(六) 在冷冻介质及氟里昂中的浸渍试验	367
(七) 对干洗溶剂的浸渍试验	373
二、丁腈橡胶的耐油试验	375
参考文献	380

第十章 丁腈橡胶制品和应用

一、丁腈橡胶胶辊的制造	381
(一) 丁腈橡胶胶辊配方	381
(二) 丁腈橡胶胶辊制造工艺	386
1. 高硬度胶辊	389
2. 低硬度胶辊	389
3. 造纸胶辊	389
4. 炼铁工业用胶辊	392
5. 纺织用胶辊及围带（皮圈）	392
二、丁腈橡胶运输带	394
三、丁腈橡胶胶管	395
(一) 运送汽油胶管	395
1. 汽油泵用胶管	395
2. 汽油贮池或载油车用胶管	396
3. 高硬度汽油胶管	396
(二) 耐油胶管	397
1. 埋线式船舶装配胶管	397
2. 船坞（或码头）装设内露线式胶管	397
3. 海岛装设胶管	397
4. 驳船装油胶管	397
(三) 油压传动胶管与润滑油输送胶管	398
(四) 耐酸胶管	401

(五) 丁腈橡胶胶管配方举例	404
四、密封装置用丁腈橡胶制品	405
五、印刷工业用丁腈橡胶制品	411
(一) 丁腈橡胶做为印刷材料的特点	411
(二) 模型橡胶印刷版	412
(三) 雕刻橡胶印刷版	413
(四) 新闻印刷用胶版	415
六、丁腈橡胶在石油工业中的应用	416
七、丁腈橡胶海绵胶	424
八、丁腈橡胶硬质胶	429
(一) 丁腈橡胶硬质胶的配方	429
1. 硫化体系	429
2. 填充剂的选择	431
3. 软化剂的选择	432
4. 着色剂	433
5. 配方举例	433
(二) 制造丁腈橡胶硬质胶的注意事项	434
(三) 丁腈橡胶硬质胶的用途	435
参考文献	435

第一章 概 论

一、丁腈橡胶的发展概况

丁腈橡胶初始研究于德国，在1931年首先报导了丁二烯与丙烯腈的共聚物，并对得到的共聚物做了性能鉴定。结果发现，它在耐老化、耐日光、耐热、耐油以及气密性等方面均优于天然橡胶。因而引起人们对这个新问世的高分子材料以极大的注意。时至1937年德国出于发动侵略战争的需要，积极支持和鼓励国内合成橡胶的生产，致使丁腈橡胶的工业化生产首先在德国获得成功，并由法本（I.G.Farben）公司投入正式生产。第二次世界大战期间，美国的合成橡胶工业也得到了迅速发展，1941年丁腈橡胶在美国工业化。此后不久，一些国家也相继开始工业生产，截止到1970年已经有十几个国家能够生产各种牌号的丁腈橡胶。

当前，世界丁腈橡胶总产量逐年有所增长，并有继续发展的趋势。如1968年世界总产量约为25.1万吨，1970年约为29万吨，而1971年达到30.1万吨。据1970年统计，丁腈橡胶总产量约占合成橡胶总生产能力的4%。世界各国丁腈橡胶的生产能力见表1-1。

但近年来，世界各国丁腈橡胶产量的增长速度远不如其它品种的合成橡胶。例如仅从六十年代才开始生产的顺丁橡胶，其世界总产量至1970年就达99万吨，约占合成橡胶总生产能力的14%，可见发展之快。相比之下，丁腈橡胶生产的发展速度较为缓慢。究其原因，首先是由于用途和消耗量所限，这与其性能的缺陷有关。例如热聚法的丁腈橡胶，加工性能较差，塑性低，难于塑炼、混炼，耐油性与耐寒性矛盾较大。此外，耐低温性、抗臭氧化以及介电性能等都不够理想。致使丁腈橡胶的扩大应用受到限制。其次，是因新型合成弹性体的出现——如具有优异耐油性的氯醇橡胶等——在一些性能上能够代替丁腈橡胶，也使丁腈橡胶在某

些应用范围内受到排挤。

表 1-1 各国丁腈橡胶生产能力比较

国 别	制 造 公 司	生 产 能 力, 噌/年	生 产 年 代
美 国	Copolymer Rubber & Chemical Corp.	5000	1969
	Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.	5000	1961
	B.F.Goodrich Chemical Co.	44000	WW II
	Goodyear Tire & Rubber Co.	20000	1960
	Standard Brands Chemical Ind.	26000	1968
	Uniroyal Chemical Division of Uniroyal Inc.	28000	1965
加 拿 大	Polymer Corp. Limited	30000	1943
法 国	Compagnie Française Goodyear, S.A.	10000	1963
	Plastimer	12000	1961
	Polymer Corp. (SAF)	30000	1962
	Farbenfabriken Bayer AG	20000~25000	WW II 前
西 德	ANIC, SPA.	5000	1963
意 大 利	Montecatini Edison	4000~9000	1961
英 国	B.P. Chemicals Ltd.	10000~12000	1958
	Revertex Ltd.	12500	1956
	N.V. Chemische Industrie AKU-Goodrich	—	—
日 本	日本ゼオン(株)	30000~50000	1959
	日本合成ゴム(株)	—	1964
南 非 联 邦	The Syn. Rubber Co.	30000	1964
墨 西 哥	Hules Mexicanos, S.A.	—	—
东 德	VEB Chemiahe Werke Buna	2000	1969
苏 联	USSR	30000~50000	—

为了改变上述局面，近些年进行了多方面试验研究，试图对丁腈橡胶进行改性，发展新品种，达到改善丁腈橡胶的加工性能和使用性能的目的，满足不断增长的需要。目前已取得很大进展。

首先在改善丁腈橡胶加工性能方面，已采取了很多有效措

施。

1. 从1955年起，已有几个国家先后开始生产一种低粘度的丁腈橡胶，即所谓软丁腈橡胶。粘度降低不是通过降低分子量获得，而是通过降低聚合转化率达到的，由90%以上降至70%左右。这能有效的减少交联和文化程度，故不会降低橡胶的物理机械性能。这种软丁腈橡胶具有粘度低、加工时不需塑炼、容易混炼、生热低、节省动力消耗和压出半成品表面光滑等一系列优点。同时，很适用于丁腈橡胶制品的注射成型。

2. 大力推广冷聚丁腈橡胶的生产，即控制聚合温度在5~10℃的范围。低温聚合法始于四十年代，在1948年提出的明确证据表明，对原来热聚合系统的改进，可以降低聚合物中的凝胶含量及文化程度，从而改善了加工性能。冷聚丁腈橡胶塑性大，故较易塑炼，易于包辊，压出时膨胀小，表面光滑，尺寸稳定。

上述两种丁腈橡胶，近年来已得到大量生产，对改善加工工艺起到很大作用。

3. 近来国外又出现一种含有部分交联结构的丁腈橡胶。即在其组成中引入做为第三组分的二乙烯基苯，使分子结构中产生部分交联。这种类型丁腈橡胶强度较低，在使用时需与标准型丁腈橡胶并用，既可满足物理机械性能的要求，又可获得良好的工艺加工性能。特别是易于炼胶，压出膨胀率很小，压出表面十分光滑，显著地提高了压出速度。

4. 通过制造粉末状(或颗粒状)丁腈橡胶的途径，可直接以不同比例与各种树脂混合。经过捏合机的搅拌混合，采用注射成型及硫化的生产工艺，使之完全去掉了炼胶操作，简化了工艺过程，为防止粉末状丁腈橡胶颗粒的粘着，可用轻质碳酸钙作隔离剂，用量可在15%左右。

其次，在改善丁腈橡胶应用性能方面，亦有很大进展。出现一些丁腈橡胶的新品种：

1. 采取新的含腈基单体制造新型丁腈橡胶，以期在较大程度上改进丁腈橡胶的使用性能。如已生产出一种腈酸乙酯与50%