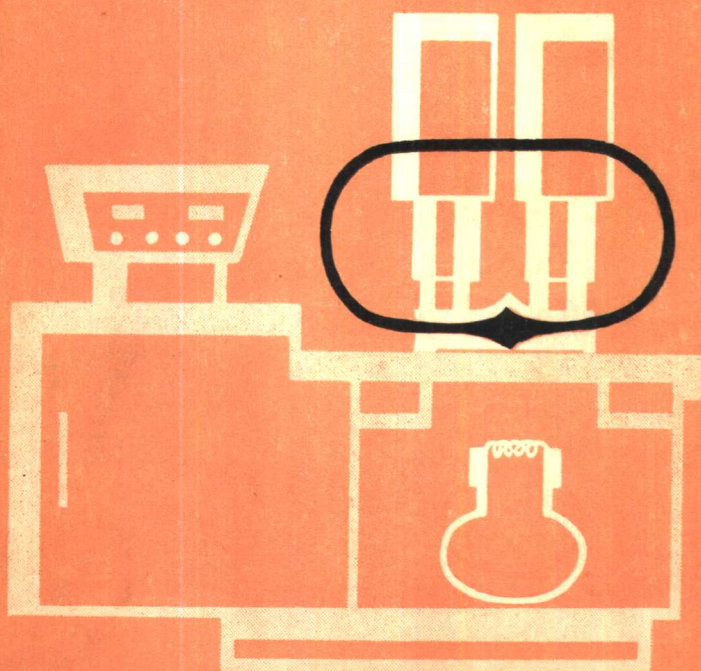


丁基橡胶应用工艺

阮桂海 编

化学工业出版社



丁基橡胶应用工艺

阮桂海 编

化学工业出版社

本书根据国外有关丁基橡胶应用研究方面的资料，并结合国内这方面工作的经验和成果编写而成。全书共分六章，重点是应用工艺和配方技术。主要内容包括：丁基橡胶的制造、分类及应用特性，硫化机理和一般配合原则，加工工艺（着重介绍内胎、硫化胶囊的设计与制造），丁基橡胶的改性和卤化丁基橡胶的性质与应用。

本书可供橡胶工业技术人员及橡胶专业院校师生参考。

丁基橡胶应用工艺

阮桂海 编

*

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 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张11字数245千字印数1—4,050

1980年7月北京第1版1980年7月北京第1次印刷

书号15063·3180定价1.15元

编 者 的 话

丁基橡胶在合成橡胶中的生产量和消耗量仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶，它在气密性、耐热性、耐候性、电绝缘性和减震性等方面具有独特的优点，是制造内胎的优良原材料，其成本也不甚高。近年来，随着子午线轮胎及无内胎轮胎应用的迅速增长，卤化丁基橡胶的生产和应用也有了新的发展。

我国石油化学工业的发展为制造丁基橡胶提供了可靠的原料来源。国内对丁基橡胶应用的研究已进行了十多年，在国防、工业、农业、交通运输、人民生活用品等方面的应用也逐渐得到推广，已普遍认识到使用、生产丁基橡胶制品的优越性和必要性。几年来对用丁基橡胶制造内胎的这项研究工作，在设备、工艺、配方技术及生胶合成等方面都取得了一定的成果。尽管如此，与丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶相比较，丁基橡胶的研究和应用还远不够深入和广泛，这是需要急起直追的。

编者有机会接触了丁基橡胶研制和使用的实践以及这方面的资料，认识到迫切需要一本较系统的有关丁基橡胶研制和使用方面的书籍，遂编写了本书。书中叙述重点是应用工艺和配方技术。内容包括：丁基橡胶的制造、分类及应用特性，硫化机理、一般配合原则以及加工工艺（着重介绍丁基橡胶制造内胎的应用工艺和硫化胶囊的设计和制造），丁基橡胶的改性和卤化丁基橡胶的性质与应用工艺。编写时的几点想法：第一，力求先讲清原理，再介绍措施。如先叙述硫化

机理而后介绍配合原则，先叙述应用特点而后讲工艺应用；第二，重点阐述应用工艺。这是因为工艺条件的正确掌握和执行是应用新型原材料、发挥配方与结构优越性能的必要条件，而这一点正是易为我们所忽视的；第三，吸取了国外有关的资料。这是因为国内有关丁基橡胶的研究和应用实践尚少，列举国外资料便于学习和借鉴。总之，编者想使本书能为推广丁基橡胶的应用起一点作用，为我国橡胶工业的发展提供有益的参考。

由于编者的水平所限，有些看法难免有欠妥和错误之处，热切盼望读者批评指正。

编者在此仅向为本书提供资料以及惠予审阅的单位和个人致以谢意。

编者 一九七九年三月

目 录

第一章 概论	1
一、丁基橡胶的制备	1
二、丁基橡胶的分类	3
三、丁基橡胶的一般性质	4
四、丁基橡胶的应用范围	11
第二章 丁基橡胶的应用特性	14
一、气密性能	14
二、耐热和耐热老化性能	18
三、耐臭氧性能	21
四、耐候性能	24
五、电性能	26
六、减震性能	27
七、耐油、溶剂和耐化学药品性	31
八、粘着性能	42
九、吸水性	50
十、生胶强度	54
十一、高真空性能	57
十二、抗辐射性能	59
十三、电场中的性能	64
第三章 丁基橡胶的配合	68
一、丁基橡胶硫化的化学机理	68
二、填充剂补强丁基橡胶的化学作用	90
三、硫化体系	99
四、补强填充体系	123

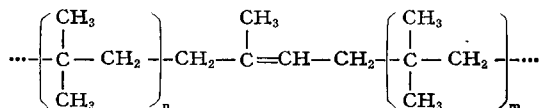
五、增塑剂	131
六、其它配合剂的应用	131
七、丁基橡胶基本配方	133
第四章 丁基橡胶的加工工艺	134
一、混炼	134
二、压出	138
三、压延	140
四、模压	141
五、粘合	141
六、硫化	142
第五章 丁基橡胶的应用工艺	145
一、制造内胎	145
二、制造硫化轮胎用的胶囊和水胎	173
三、制造力车胎、自行车胎用的硫化隔膜和风胎	202
四、制造电线、电缆及绝缘材料	204
五、制造工业制品	206
六、制造建筑材料	218
七、制造其它用品	223
八、丁基橡胶胶粘剂	230
九、丁基橡胶与金属的粘合	231
第六章 丁基橡胶的改性	239
一、丁基橡胶混炼胶的热处理	239
二、丁基橡胶的卤化及其应用	241
三、异丁烯聚合物	321
四、胶凝化丁基橡胶	324
五、交联丁基橡胶	324
六、可喷涂高不透气体丁基橡胶	325
七、丁基橡胶与其它弹性体的并用	326

第一章 概 论

丁基橡胶是合成橡胶中的主要品种之一，自其问世至今已有三十多年的历史。早在1937年就发现异丁烯与二烯烃可以交联，1943年美国开始生产第一批丁基橡胶。随后又发展了卤化丁基橡胶，1955年首先制成溴化丁基橡胶，1960年左右又试制成氯化丁基橡胶。截止到1976年，已有八个国家（美国、英国、法国、加拿大、日本、比利时、苏联等）生产丁基橡胶，共有13套装置，总生产能力约56万吨。资本主义国家于1977年生产了40.3万吨，消耗了38.1万吨，约占合成胶总消耗量的6.6%，仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶。

一、丁基橡胶的制备

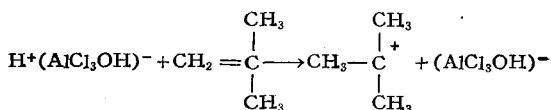
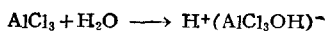
丁基橡胶是一种以异丁烯为主体和少量异戊二烯首尾相结合的线型无凝胶的高分子共聚物。研制初期曾以臭氧氧化丁基橡胶，其结果是既生成琥珀酸或戊酮酸，也未产生甲醛和甲酸，这证明异戊二烯基是被间隔开而分布于共聚物的分子链中的。因此丁基橡胶可以认为具有下列结构式：



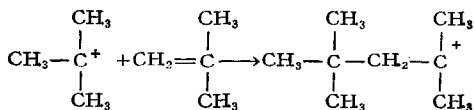
按弗洛里法测定，其分子量为40~60万。

异丁烯与少量异戊二烯进行离子型聚合，聚合反应由一种副催化剂（通常是水）和催化剂（三氯化铝）离子化产生的质子进行引发，其机理如下。

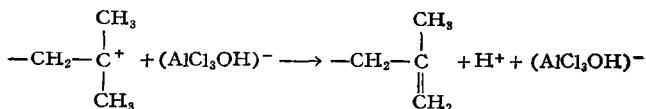
引发:



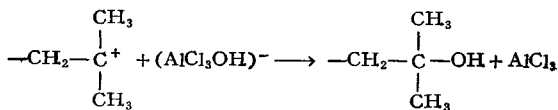
增长:



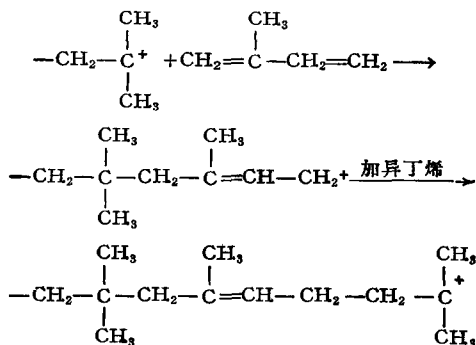
终止:



或



异戊二烯加成:



丁基橡胶目前有高温法与低温法二种生产方法。

低温法是将高纯度（99.8%以上）的异丁烯和2~5%的异戊二烯单体置于氯甲烷溶剂中，由于三氯化铝催化剂的作用，在 $-80\sim-103^{\circ}\text{C}$ 的低温下共聚而成。因聚合温度低，对设备材质要求很高（特殊耐低温合金钢），冷量消耗多，动力消耗大。由于氯甲烷溶剂对设备腐蚀严重，聚合胶粒表面粘性大，又不溶于溶剂，易产生“挂胶”，堵塞设备，使操作周期延长。

高温法是将异丁烯和2~5%的异戊二烯单体溶于加氢汽油中，由于催化剂的作用，在 -40°C 下共聚而得。因聚合温度较高（ -40°C ），对设备材质要求不十分苛刻，耗冷量少，动力消耗较少，溶剂无腐蚀作用，聚合生成的胶能溶于溶剂中，操作很少有堵塞现象，生产较为方便，但目前尚未工业化生产。

低温法生产工艺流程见图1-1。

生产过程是将单体配制后溶于氯甲烷中，并通过冷却器冷到 -100°C ，然后进入聚合釜下部，同时加入溶于氯甲烷的三氯化铝催化剂，利用釜底下部的推进式搅拌器使物料混合均匀。聚合釜内有列管，管内走物料，管间用乙烯冷却。聚合一定时间后，将所得胶液在闪蒸塔通入蒸汽和热水使胶液猝发。由猝发器上部回收单体和溶剂，下部的水和胶粒混合物经过振动筛过滤和洗涤，这时胶中含水约有50%。经挤压脱水机脱去大部分水后送至干燥箱干燥，经称量、包装即得成品丁基橡胶。

二、丁基橡胶的分类

目前国外生产的丁基橡胶虽有六十多种牌号，但品种仍然不多。大量生产的是含不饱和度为1.6~2.0%的通用型丁基橡胶，主要用来制造内胎。改性的卤化丁基橡胶，如氯化

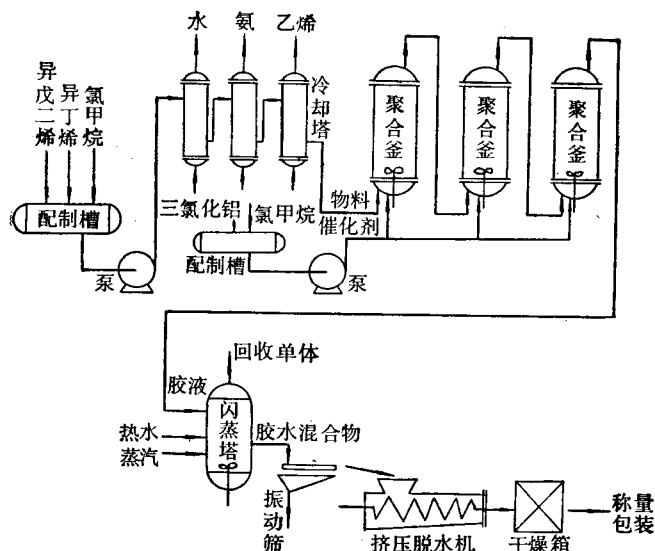


图 1-1 低温法生产丁基橡胶工艺流程示意图

丁基橡胶和溴化丁基橡胶的产量尚小，仅供特殊用途，如耐热制品、增加粘着性能，或与其它橡胶并用等。近年来，随着子午线轮胎和无内胎轮胎的发展，卤化丁基橡胶的产量在逐渐增加。资本主义国家1975年卤化丁基橡胶的产量占丁基橡胶总产量的15%，预计到1980年将上升到22%。国外普通丁基橡胶的牌号、分类和用途见表1-1。

三、丁基橡胶的一般性质

因丁基橡胶只含有少量异戊二烯，故其不饱和度较低，仅0.5~3.3克分子%，约为天然橡胶的1/50。丁基橡胶的性质是由异丁烯决定的。丁基橡胶的甲基虽多，但由于其分子构型呈螺旋状，因此分布在螺旋两边的每一对甲基彼此都错

表 1-1 各国丁基橡胶的牌号、分类及主要用途

不饱 和度 %	门尼 粘度 ML ₁₊₈ , 100°C	防老剂 类型	Polysar Butyl 加、比	Enjay Butyl 美	Esso Butyl 美、英	JSR Butyl 日	So Ca Butyl 法	Petro-Tex Butyl 美	Bucar Butyl 美	① BK 苏	主要用途
0.6~ 1.0	41~50 41~50 61~70 61~70 71~80 71~80	污 染 性 非 污 染 性 污 染 性 非 污 染 性 污 染 性 非 污 染 性	100 101 102	035 065	035 065 077 078	035	S04 N04	D5 D5NS	1000 S 1000NS	0845	高压或中压电缆、电线、包 绝缘胶、薄膜、食品袋、包 装材料
1.1~ 1.5	41~50 41~50	污 染 性 非 污 染 性	200	150 165	150 165		S14 N14				模制品,防护制品,中压电 线、电缆、绝缘胶
1.6~ 2.0	41~50 41~50 61~70 61~70 71~80 71~80	污 染 性 非 污 染 性 污 染 性 非 污 染 性 污 染 性 非 污 染 性	300	215 265 217 267 218 268	215 265 217 267 218 268	218	S24 S26 S27 N27			1645 5000S 5000NS	内胎、模型与压出制品, 胶布制品,衬里,密封胶,耐油脂 家庭用品
2.1~ 2.5	41~50 41~50 71~80 71~80	污 染 性 非 污 染 性 污 染 性 非 污 染 性	400 402 450	325 365	325 365		S34 N34	G5 G5NS	6000 S 6000NS	2045	模型与压出制品,耐热运 输带,蒸汽胶管,汽车散热器胶 管,减震制品,耐热海绵,硫 磺化水胎、胶袋,耐油脂家 庭用品
2.6~ 3.3	41~50 41~50	污 染 性 非 污 染 性	500 600								模型品,垫带,缓冲器, 胶管,运输带

① 苏联尚有六个牌号,均为污染性的,不饱和度为0.8~1.2%,仅门尼粘度不同,并低于国际标准。其门尼粘度 ML₁₊₈(100°C)分别为:A-38以上,B-32, B-22, 1045-38以上,1030-32, 1645-22。

开一个角度，所以丁基分子链仍是相当柔顺的，弹性也较好，玻璃化温度也较低。但一般所测得弹回率比天然橡胶的低，这可能是因其分子内摩擦大、滞后损失大的原因。

由于丁基橡胶结构上的特点，其硫化胶具有独特的性质，如优良的耐氧化、耐臭氧老化，耐酸、碱、热和阳光以及化学破坏作用，且还具有极低的气体、液体透过性及突出的电性能。

丁基橡胶一般性能指标：

外观——黄白色粘弹性固体，有冷流性；

比重——0.92；

门尼粘度——(ML₁₊₂100℃)——45±5, 65±5, 75±5；

灰分——0.3~0.5%；

挥发分——0.1~0.3%；

稳定剂含量——0.1~0.25%。

丁基橡胶硫化胶一般性质见表1-2、1-3。丁基生胶、混炼胶及其硫化胶优缺点对比情况见表1-4。

丁基橡胶的特性与异戊二烯含量（不饱和度）和门尼粘度（与分子量有关）的变化有直接关系。随橡胶的不饱和度的增大，其特性变化如下：

1. 橡胶的硫化交联度增大，硫化速度相应加快；
2. 橡胶不饱和度高、硫化程度充分，耐热性能更好，但抗化学药品的侵蚀性逐步降低；
3. 耐臭氧性能下降；
4. 电绝缘性能降低；
5. 粘着性和相容性好转；
6. 抗张强度和伸长率逐渐下降，定伸强度和硬度不断提高。

表 1-2 丁基橡胶硫化胶的物理机械性能

胶 料 组 分 ^①	未填充胶料	填充胶料
丁基橡胶	100.00	100.00
硫 黄	2.00	2.00
促进剂: 秋兰姆类	1.30	0.65
DM	0.65	1.30
氧化锌	5.00	5.00
硬脂酸	2.00	3.00
槽法炭黑	—	50.00
合 计	111.95	161.95
物理机械性能		
300%定伸强度, 公斤/厘米 ²	6~7	40~60
抗张强度, 公斤/厘米 ²	180~230	190~230
永久变形, %	10~15	30~40
伸长率, %	850~950	650~850
撕裂强度, 公斤/厘米	8~10	70~85
弹回率, % (20℃下)	8~11	8~11
(100℃下)	—	34~40
脆性温度, ℃	-50~-55	-45~-48
磨耗量 (N=3公斤、F=5公斤), 厘米 ³ /千瓦小时	—	300
耐寒系数, -35℃以下	—	0.35~0.45
耐热系数 (100℃以下), 抗张强度	—	0.50~0.60
伸长率	—	0.90~1.00
热老化系数 (100℃×72小时), 抗张强度	—	0.70~0.80
伸长率	—	0.60~0.80
老化后永久变形, % 100℃×72小时	—	85
130℃×24小时	—	90~95
在蒸馏水中的体积膨胀率 (100℃×7 ² 小时), %	—	0.52
抗裂口增长, 千次	—	600~900
屈挠生热 (屈挠计φP-2型, 压缩40%, 25分钟), ℃	—	80

① 此胶料组分适用于不饱和度0.6~3.0克分子%的各种丁基橡胶。

表 1-3 各种不饱和度的丁基生胶的基本物理机械性能

不饱和度, 克分子%	0.6	1.1~1.5	1.6~2.0	2.1~2.5	2.6~3.3
抗张强度, 公斤/厘米 ²	180以上	175以上	170以上	160以上	155以上
伸长率, %	700以上	650以上	550以上	500以上	450以上
400%定伸强度, 公斤/厘米 ²	45~63	63~79	79~96	96~112	112~120

注: 试验配方为: 丁基橡胶 100, 易混槽黑 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 促进剂DM 0.5, 硫黄 2, 促进剂 TMTD 1, 硫化条件: 153℃ × 40分。

表 1-4 丁基生胶、混炼胶、硫化胶的特性

	生 胶	混 炼 胶	硫 化 胶
优 点	1. 质量纯洁; 2. 不结晶; 3. 不用塑炼	1. 同一配合, 不同批生产的胶料, 质量较均一; 2. 存放过程中, 可塑性变化不大, 不易喷霜, 存放期较长	1. 气透性小; 2. 对冲击与噪音的吸收性好; 3. 耐候性好、耐热; 4. 耐酸、碱性好; 5. 电绝缘性好
缺 点	1. 冷流大; 2. 不能与其它不饱和橡胶共混	1. 自粘性、互粘性差; 2. 自补性、挺性差, 强度低 (分子内聚力小); 3. 压出、压延操作不易掌握	1. 硫化速度慢; 2. 有硫化还原现象; 3. 强度低

生胶门尼粘度可以间接地代表橡胶分子量的高低。门尼粘度愈大, 分子量也大, 因而橡胶的压缩变形减小, 低温复原性更好, 但工艺性能恶化, 使压出、压延操作困难。为改善加工性能, 胶料适于高填充配合。

丁基橡胶与其它橡胶一般性质的比较见表1-5。

表 1-5 丁基橡胶与其它橡胶一般性质的比较①

项 目	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	硅橡胶	聚硫橡胶
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
硬度, JIS②	10~100	30~100	10~90	20~90	15~100	30~90	30~90	30~90
抗张强度, 公斤/厘米 ²	30~300	50~300	50~250	50~150	20~250	50~200	40~100	30~150
回弹性	优	良	优	中	良	良	优	中
抗撕裂性能	优	中	良	良	良	中	中劣	中劣
耐磨性	优	优	良、优	良	优	良	中劣	中劣
耐屈挠性	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	-40~-60	-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/厘米 ²	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

① 性能程度依次为: 优→良→中良→中→中劣→劣;

② JIS为日本工业标准。

续表

项 目	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶	丁腈橡胶	乙丙橡胶	硅橡胶	聚硫橡胶
气密性	良	中	良	优	良	良	中	优
耐射线性	中良	良	中良	劣	中良	劣	良、优	中良
耐汽油、轻油	劣	良	良	劣	优	劣	劣	优
耐苯、甲苯	劣	劣	劣	中良	中劣	中	中劣	优
耐三氯乙烯	劣	劣	劣	劣	优	劣	中良	中良
耐醇	优	优	优	优	优	优	优	优
耐醚	劣	劣	中劣	中良	中劣	良	中劣	中劣
耐酯	中良	中良	中良	优	劣	优	良	优
耐醋酸乙酯	中劣	中劣	劣	优	中劣	优	中良	中良
耐水	优	优	优	优	优	优	良	良
耐有机酸	劣	劣	中劣	中良	中劣	劣	良	劣
耐浓无机酸	劣	劣	良	优	中	良	中	劣
耐稀无机酸	良	良	优	优	良	优	良	中
耐浓碱	良	良	优	优	良	优	优	中
耐稀碱	良	良	优	优	良	优	优	中