

# 特种合成橡胶

日本橡胶协会编

燃料化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书译自日本1970年11月出版的“特殊合成ゴム10講”。书中分别介绍了乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯化聚乙烯橡胶、聚氨基甲酸酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氯化丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚硫橡胶、氯醇橡胶、醇烯橡胶等共计十一个品种。重点讲述特种橡胶的性能、加工和应用，合成方面的问题也有不同程度的涉及。本书可供橡胶工业战线有一定生产经验的工人和技术人员阅读，也可供有关科研人员及高等院校师生参考。

本书按照橡胶的种类分作十一章。其中第一章至第六章以及第八章由江伟同志译，第七章和第九章至第十一章由纪奎江同志译，最后由江伟同志统一校订。

### 特殊合成ゴム 10 講

日本ゴム協会 1970

\*

### 特种合成橡胶

江 伟 纪奎江 译

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃化出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\* \* \*

开本 850 × 1168<sup>1/32</sup> 印张 15<sup>7/8</sup>

字数 412 千字 印数 1—8,200

1974年7月第1版 1974年7月第1次印刷

\* \* \*

书号 15063 · 2045 (化-141) 定价 1.30 元

## 译者的话

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，随着我国社会主义革命和社会主义建设事业的蓬勃发展，我国橡胶工业也得到了很大的发展。为了适应工作的需要，我们翻译了日文版《特殊合成橡胶十讲》一书，提供有关同志参考。阅读本书时，我们必须牢记毛主席的伟大教导，对于“一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收”。

特种橡胶系相对于通用橡胶而言，一般是指具有明显的特殊性能，多应用于特殊用途的那些橡胶。随着合成橡胶的发展，特种橡胶已构成品种繁多的一大系统。由于特种橡胶各具优异的独特性能，可以满足某些通用橡胶所不能满足的要求，如耐高温、耐严寒、耐油、耐化学腐蚀、耐辐射、优异的耐磨性与气密性及电绝缘性能等，所以对工业、国防、尖端科学技术、医疗卫生事业等都具有特殊的重要意义。

应该说明的是，在通用橡胶和特种橡胶之间并没有不可逾越的鸿沟。通用和特种是相对的，而且可以在一定条件下互相转化。实际上，通用橡胶和特种橡胶的范围一直都是在发展变化着的。有些胶种，例如氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶等起初是公认的特种橡胶，而目前有些人将其归入通用或准通用橡胶类，本书对这些橡胶品种未作专章介绍。而书中介绍的乙丙橡胶、氯醇橡胶等，则正在向通用橡胶领域发展。书中也有的胶种如醇烯橡胶，无论按其用途和性能均应划入通用橡胶中，但由于它采用新的生产工艺——使用醇烯催化剂，因而具有它自己的一些特点，特别是由于它是六十年代后期才投入生产的新型合成橡胶，一般不为人们所熟悉，所以书中也专辟一章作了介绍。

在本书译校过程中得到了青岛市化工局及有关领导单位的关怀和支持，得到了许多同志的指导和帮助，特此致谢。

# 目 录

第一章 乙丙橡胶.....	宇佐元 輝 義.....	1
一、乙丙橡胶概论 .....		1
(一) 发展过程 .....		1
(二) 乙丙橡胶的制造方法 .....		2
(三) 组成与物性 .....		4
1. 结构.....		4
2. 乙烯/丙烯比例的影响 .....		7
3. 第三单体与物性.....		9
4. 各厂产品.....		12
二、三元乙丙橡胶的特性 .....		17
(一) 耐臭氧性 .....		17
(二) 耐天候性 .....		18
(三) 耐热性 .....		19
(四) 电特性 .....		21
(五) 耐化学品性及耐油性 .....		22
(六) 透气性 .....		23
(七) 低温性能 .....		25
(八) 耐水性和耐水蒸汽性.....		25
(九) 其它.....		26
三、硫化体系.....		27
(一) 二元乙丙橡胶的硫化.....		27
(二) 硫黄硫化体系 .....		28
1. 硫化体系的影响.....		28
2. 标准硫化体系.....		28
3. 硫化速度.....		30
4. 实用配方.....		33
5. 低硫硫化和无硫硫化.....		38
6. 耐热配方.....		39

(三) 过氧化物硫化 .....	41
(四) 其它硫化体系 .....	45
1. 树脂硫化 .....	45
2. 醌类硫化 .....	47
3. 辐射硫化 .....	48
四、填充剂 .....	48
(一) 炭黑 .....	52
1. 炭黑的种类及其影响 .....	52
2. 炭黑-操作油的影响 .....	53
(二) 无机填充剂 .....	55
(三) 软化剂 .....	57
1. 油充橡胶 .....	57
2. 油及其添加效果 .....	57
3. 增塑剂 .....	61
五、加工工艺 .....	63
(一) 开炼机混炼 .....	63
1. 塑炼 .....	63
2. 混炼 .....	64
3. 开炼机加工特性 .....	64
(二) 密炼机混炼 .....	65
(三) 压出 .....	65
1. 压出条件 .....	67
2. 炭黑胶料 .....	67
3. 白色填充胶料 .....	67
(四) 压延 .....	68
(五) 注压成型 .....	69
六、防老剂 .....	71
七、粘着性与粘合 .....	71
(一) 粘着性 .....	71
(二) 粘合 .....	73
1. 硫化橡胶相互粘合 .....	73
2. 与金属粘合 .....	73
3. 与织物粘合 .....	73

八、并用 .....	76
(一) 与高不饱和橡胶的并用 .....	76
(二) 与丁基橡胶的并用 .....	79
(三) 并用胶的耐臭氧性 .....	80
(四) 并用胶的耐天候性 .....	83
九、海绵胶 .....	86
(一) 闭孔(单孔)海绵胶 .....	87
(二) 开孔(联孔)海绵胶 .....	88
十、结语 .....	89
参考文献 .....	89
<b>第二章 氯磺化聚乙烯</b> ..... <b>郷田兼成</b> .....	<b>91</b>
一、组成 .....	91
二、品种 .....	92
三、配方设计.....	94
(一) 硫化机理与基本配方 .....	94
(二) 实用配方 .....	98
1. 黑色配方.....	98
2. 白色和彩色配方.....	103
3. 增塑剂、着色剂及其它添加剂.....	107
四、加工和硫化方法.....	113
(一) 加工方法 .....	113
(二) 硫化方法 .....	115
五、氯磺化聚乙烯的特性 .....	116
(一) 分子结构上的优越性 .....	116
(二) 一般物理性能 .....	117
(三) 特殊性能 .....	120
六、应用 .....	129
参考文献 .....	130
<b>第三章 氯化聚乙烯</b> ..... <b>樋口秀臣</b> .....	<b>131</b>
一、概述 .....	131

二、氯化聚乙烯的硫化 .....	133
(一) 各种促进剂的硫化效果 .....	133
(二) 用硫脲类硫化 .....	134
(三) 用胺类硫化 .....	135
(四) 用有机过氧化物硫化 .....	135
三、配合剂与加工 .....	137
(一) 填充剂 .....	137
(二) 增塑剂及软化剂 .....	139
四、特性 .....	139
五、与其它橡胶的并用 .....	144
参考文献 .....	146

#### 第四章 聚氨酯甲酸酯橡胶.....福田 喜 祥..... 147

一、聚氨酯橡胶的化学 .....	147
(一) 预聚体的合成 .....	147
(二) 扩链反应 .....	148
(三) 交联反应 .....	149
二、结构与物性的关系 .....	152
(一) 链段的结构 .....	152
(二) 交联结构 .....	153
(三) 基团的稳定性 .....	155
三、种类及其特征 .....	156
(一) 混炼型 .....	156
1. 初期的瓦尔考兰(Vulkollan) .....	157
2. 由稳定的中间体制取的瓦尔考兰.....	157
3. 凯米冈 SL (Chemigum SL) .....	158
4. 瓦尔卡普伦 A (Vulcaprene A) .....	158
5. 津坦 S (Genthane S).....	159
6. 阿迪普伦 B (Adiprene B) .....	159
7. 阿迪普伦 C (Adiprene C) .....	159
(二) 浇注型 .....	160
1. 瓦尔考兰(Vulkollan) .....	160
2. 玛尔特拉坦(Multrathane) .....	162

3. 潘戴克斯(Pandex) .....	163
4. 阿迪普伦 L (Adiprene L) .....	164
5. 亥普伦(Hyprene) .....	165
(三) 热塑型 .....	167
1. 埃斯坦(Estane) .....	167
2. 帕拉普伦(Paraprene).....	167
3. 特克辛(Texin).....	169
4. 伊拉斯托兰(Elastolane).....	169
四、浇注型聚氨酯橡胶的加工特性.....	171
(一) 加工方法 .....	172
1. 常压浇注法.....	172
2. 浇注模压成型(胶凝成型)法.....	173
3. 移模成型法.....	173
4. 液体注压成型法.....	173
5. 旋转成型法.....	173
6. 离心成型法.....	173
7. 真空注模法.....	173
8. 其它.....	173
(二) 工艺条件与橡胶物理性能 .....	173
1. 固化机理.....	174
2. 固化剂当量的影响.....	175
3. 混合温度的影响.....	176
4. 固化温度的影响.....	176
5. 熟化的影响.....	177
6. 预聚体贮存的影响.....	177
7. 预聚体热老化的影响.....	177
8. 注模时周围气氛的影响.....	177
五、聚氨酯橡胶的性能 .....	179
(一) 高温性能 .....	179
(二) 耐热性 .....	180
(三) 低温性能 .....	180
(四) 耐水性 .....	180
(五) 耐油和耐溶剂性.....	181
(六) 耐天候性 .....	182



(七) 耐臭氧性 .....	182
(八) 电性能 .....	183
(九) 抗霉菌性 .....	183
六、聚氨酯橡胶的用途 .....	183
(一) 利用其耐磨耗性的用途 .....	183
1. 轮胎及车轮 .....	183
2. 鞋底及后跟 .....	184
3. 胶带类 .....	184
4. 胶辊类 .....	184
5. 衬里 .....	184
(二) 利用其耐油性的用途 .....	184
(三) 利用其缓冲性能的用途 .....	184
1. 模垫 .....	184
2. 冲孔模板 .....	185
3. 锤 .....	185
4. 缓冲垫类 .....	185
(四) 利用其低摩擦系数的用途 .....	185
(五) 利用其电性能的用途 .....	185
(六) 其它 .....	185
七、需要量及今后的动向 .....	185
附记 .....	187
参考文献 .....	187
<b>第五章 硅橡胶</b> .....西 沢 仁 .....	189
一、概述 .....	189
二、种类与化学结构 .....	190
三、制造方法 .....	196
(一) 直接法 .....	196
(二) 加成法 .....	196
四、硫化方法 .....	197
五、补强方法 .....	206
六、耐热性 .....	209

七、耐油和耐溶剂性.....	214
八、电性能 .....	217
九、耐辐射性.....	220
十、耐天候性.....	223
十一、氟硅橡胶 .....	224
十二、室温硫化硅橡胶 .....	228
十三、高强度硅橡胶.....	233
十四、结语 .....	238
参考文献 .....	238

## 第六章 氟橡胶.....前田守一..... 240

一、引言 .....	240
二、氟橡胶的种类及特性 .....	241
(一) 偏氟乙烯类氟橡胶.....	241
1. 三氟类.....	241
2. 五氟类.....	244
3. 六氟类.....	244
(二) 氟硅橡胶类氟橡胶.....	253
(三) 亚硝基氟橡胶 .....	257
(四) 其它氟橡胶 .....	259
1. 氟化丙烯酸酯类.....	259
2. 氟化聚酯类.....	260
3. 三嗪类.....	260
4. 腈腈类.....	261
三、六氟类氟橡胶的性能 .....	262
(一) 一般物理性能 .....	262
(二) 可塑性 .....	263
(三) 硬度.....	265
(四) 压缩特性 .....	268
(五) 回弹性.....	271
(六) 抗撕裂与耐磨耗性 .....	272
(七) 抗屈挠龟裂性 .....	273

(八) 摩擦系数 .....	274
(九) 耐热性与耐热老化性.....	274
(十) 低温特性 .....	278
(十一) 比热、导热系数与热膨胀系数 .....	278
(十二) 耐化学品性 .....	279
(十三) 耐天候性、耐臭氧性、耐辐射性等.....	281
(十四) 电性能 .....	281
(十五) 透气性 .....	281
(十六) 粘合性 .....	283
(十七) 与其它橡胶的并用 .....	284
(十八) 硫化上的有关问题 .....	285
<b>四、氟硅橡胶类氟橡胶的性能 .....</b>	<b>286</b>
(一) 一般特性 .....	286
(二) 耐油、耐溶剂和耐化学品性 .....	290
(三) 耐热性 .....	291
(四) 其它性能 .....	293
(五) 粘合.....	294
(六) 与其它硅橡胶的并用 .....	295
参考文献 .....	296

## **第七章 氯化丁基橡胶.....黑 瀬 豊..... 298**

一、前言 .....	298
二、结构和反应机理.....	298
三、一般性质.....	301
<b>四、氯化丁基胶的硫化 .....</b>	<b>301</b>
(一) 氧化锌硫化 .....	304
(二) 秋兰姆及秋兰姆-噻唑硫化.....	304
(三) 二硫代氨基甲酸盐类硫化 .....	306
(四) 胺及硫脲硫化 .....	307
(五) Permalux 硫化.....	308
(六) 树脂硫化 .....	309
(七) 硫黄硫化 .....	311

(八) 烷基酚二硫化物(Vultac)硫化 .....	311
五、与其它橡胶的并用 .....	312
(一) 氯化丁基胶与天然胶的并用 .....	313
(二) 氯化丁基胶与丁苯胶的并用 .....	315
(三) 氯化丁基胶与丁基胶的并用 .....	316
(四) 氯化丁基胶与氯丁胶的并用 .....	316
六、氯化丁基胶的性能及其配方 .....	319
(一) 不透气性 .....	319
(二) 与高不饱和橡胶的硫化粘合 .....	320
(三) 耐热性 .....	325
(四) 耐屈挠性 .....	327
(五) 耐臭氧性 .....	328
(六) 压缩永久变形 .....	330
(七) 耐化学品性 .....	330
七、用途及配方 .....	331
参考文献 .....	336

## 第八章 丙烯酸酯橡胶.....纸 屋 南海夫..... 337

一、丙烯酸酯橡胶的发展过程 .....	337
二、原料的合成及其特性 .....	339
(一) 丙烯酸酯的合成 .....	339
(二) 原料的特性.....	339
三、丙烯酸酯橡胶的制造方法 .....	340
四、丙烯酸酯橡胶的结构、组成和性质 .....	342
(一) 丙烯酸酯的结构与低温特性的关系 .....	342
(二) 活性单体的种类与交联速度的关系 .....	345
(三) 其它 .....	347
五、丙烯酸酯橡胶的性能 .....	348
(一) 耐热性 .....	348
(二) 耐油、耐齿轮油性 .....	350
(三) 耐化学品性.....	352
(四) 物理性能及其依存性 .....	353

(五) 其它性能 .....	355
六、丙烯酸酯橡胶加工上的各种问题 .....	355
(一) 聚合物的分子量和分子量分布 .....	356
(二) 塑炼效果与混炼 .....	357
1. 采用开炼机时的混炼方法 .....	358
2. 采用密炼机时的混炼方法 .....	358
(三) 交联剂与交联条件 .....	360
1. 交联剂的种类 .....	360
2. 交联速度 .....	361
3. 交联条件 .....	366
(四) 补强剂的效果 .....	370
(五) 稳定剂、防老剂的效果 .....	373
(六) 增塑剂的影响 .....	374
(七) 贮存性能 .....	374
(八) 粘合剂的种类 .....	376
七、丙烯酸酯橡胶的类型及其特征 .....	377
八、结语 .....	386
参考文献 .....	386
<b>第九章 聚硫橡胶 .....</b>	<b>並河泰一郎..... 387</b>
一、前言 .....	387
二、固态聚硫橡胶 .....	388
(一) 制造方法 .....	389
(二) 分子结构 .....	391
(三) 聚硫胶 A、FA 的塑炼和塑解 .....	391
(四) 硫化机理 .....	392
(五) 补强剂、填充剂及其它 .....	394
(六) 基本配方及硫化胶的特性 .....	395
(七) 加工方法 .....	399
(八) 用途 .....	401
三、聚硫胶乳 .....	401
四、液态聚硫橡胶 .....	402
(一) 液态聚硫胶的制造 .....	402

(二) 液态聚硫胶的固化(硫化) .....	404
(三) 补强剂及填充剂 .....	408
(四) 增塑剂、增粘剂、底涂及其它 .....	408
(五) 硫化胶的物理性能 .....	410
(六) 液态聚硫胶的应用 .....	412
(七) 液态聚硫胶与环氧树脂的并用 .....	412
五、其它多硫聚合物(硫化剂) .....	414
参考文献 .....	415

## 第十章 氯醇橡胶 .....長 富 力 雄..... 416

一、前言 .....	416
二、聚醚橡胶.....	418
(一) 环氧烷烃的聚合.....	418
(二) 环氧丙烷橡胶(POR) .....	420
(三) 氯醇橡胶(CHR) .....	422
三、氯醇橡胶.....	423
(一) 聚合物的性能.....	423
1. 聚合物的物理性能.....	423
2. 均聚氯醇胶的加工性能.....	427
(二) 均聚氯醇胶的硫化体系 .....	428
1. 硫化剂.....	428
2. 稳定剂.....	429
3. 硫化条件.....	431
(三) 配合剂 .....	431
1. 防老剂.....	431
2. 补强剂和填充剂.....	433
3. 增塑剂和软化剂.....	434
四、均聚氯醇胶的特性及存在问题.....	434
(一) 均聚氯醇胶的特性 .....	435
1. 耐油性.....	435
2. 耐臭氧性.....	436
3. 透气性.....	436
4. 耐热性.....	437

5. 其它特性.....	438
(二) 均聚氯醇胶存在的问题及其解决方法 .....	439
1. 加工性能.....	439
2. 硫化.....	439
3. 机械性能.....	440
4. 软化型老化.....	441
5. 其它问题.....	442
(三) 并用 .....	443
1. 均聚氯醇胶与共聚氯醇胶并用.....	443
2. 与丁腈橡胶的并用.....	443
3. 与丙烯酸酯橡胶并用.....	444
4. 与其它橡胶的并用.....	445
五、聚合物的改进——共聚合 .....	446
(一) 分子量及结晶性 .....	446
1. 分子量及其分布.....	446
2. 结晶性.....	446
(二) 与环氧乙烷共聚合.....	447
1. 共聚合.....	447
2. 共聚物的性能.....	448
(三) 与其它单体共聚合.....	449
六、今后的展望 .....	452
(一) 用途和市场情况 .....	452
(二) 实用配方 .....	455
(三) 商品氯醇胶的发展.....	457
参考文献 .....	460
<b>第十一章 醇烯橡胶 .....</b>	<b>西村雄彦..... 462</b>
一、前言 .....	462
二、发展过程.....	462
三、醇烯橡胶的制造方法 .....	463
(一) 醇烯催化剂 .....	463
(二) 聚合机理 .....	464
(三) 分子量调节剂 .....	466
(四) 制造过程 .....	469

四、醇烯橡胶的品种.....	471
五、生胶的物理性质.....	471
(一) 分子结构 .. .. .	471
1. 微观结构.....	471
2. 嵌段性.....	472
3. 分子量分布.....	473
(二) 结晶性 .. .. .	473
1. 结晶性的证实.....	473
2. 结晶转移特性.....	475
(三) 结晶速度 .. .. .	477
(四) 玻璃化转变——动态粘弹特性 .. .. .	477
(五) 比重 .. .. .	478
六、未硫化胶的特性.....	478
(一) 加工性能 .. .. .	478
(二) 未硫化胶的强度.....	479
(三) 硫化速度 .. .. .	479
(四) 与其它橡胶的相溶性 .. .. .	480
七、硫化橡胶的物理性能 .. .. .	481
1. 一般物理性能.....	481
2. 耐屈挠龟裂性能.....	482
3. 撕裂强度.....	484
4. 耐磨性.....	484
5. 生热性.....	484
6. 回弹性.....	484
7. 低温性能.....	484
8. 抗外伤性.....	484
9. 高填充性.....	484
八、轮胎试制及里程试验 .. .. .	484
(一) 耐磨性 .. .. .	484
(二) 防滑性能 .. .. .	483
(三) 抗外伤性 .. .. .	489
九、结语 .. .. .	489
参考文献 .. .. .	490



# 第一章 乙丙橡胶

乙丙橡胶有二元共聚物和三元共聚物之分，前者一般称作二元乙丙胶，后者称为三元乙丙胶。这种橡胶在日本橡胶工业中大量使用还是近几年的事，在此期间需要量增长甚快，特别是从1969年~1970年后日本自己也开始生产乙丙橡胶，可以设想其用量将会急骤增加。

根据历来的经验，一般认为橡胶制品总是要发生龟裂的，这已经成为一个牢固的概念。而乙丙橡胶由于具有优异的耐天候性、耐臭氧性和色稳定性，故可以使制品的颜色经久不变，可以不发生龟裂；另一方面乙丙橡胶的基本原料是乙烯和丙烯，可望将来原料价格便宜。因而可以说乙丙橡胶的应用尚在开始。

本章内容以文献报道为主，涉及乙丙橡胶的物性、配方及加工方法，也展望了乙丙橡胶的发展前景。

## 一、乙丙橡胶概论

### (一) 发展过程

1950年前后纳塔(Natta)等发现了新型聚合催化剂，于是采用立体有规性催化剂进行烯烃聚合的研究逐渐开展起来。特别是在合成橡胶领域，采用此类催化剂的聚合研究迅速高涨。其成果如，工业法合成天然橡胶——顺式1,4聚异戊二烯于1955年获得成功(这曾经称为是橡胶化学家的幻想)，顺式1,4聚丁二烯也于1956年开始出售，从而开辟了所谓立体有规橡胶这样一条崭新的发展道路。

此外，曾用同样的催化剂将石脑油所大量产生的乙烯、丙烯等烯烃试行聚合，其中发现乙烯与丙烯的共聚物特别地表现出橡胶弹性。1957年有关杂志(«Chem. e. Ind.»杂志和«Rubber