

TEZHONG XIANGJIAO JI YINGYONG

特种橡胶及应用

— ■ 张玉龙 张晋生 主编 ■ —



02502629



化学工业出版社

TEZHONG XIANGJIAO JI YINGYONG

特种橡胶及应用

— ■ 张玉龙 张晋生 主编 ■ —



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要对硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚醚橡胶、聚硫橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶以及乙丙橡胶的品种牌号、性能、改性技术及应用等进行了系统的介绍,并列举了大量的制品实例。突出实用性、参考性,可供从事橡胶研究、产品开发、生产、管理、销售和教学等人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

特种橡胶及应用/张玉龙,张晋生主编. —北京:化学工业出版社,2011.3
ISBN 978-7-122-10470-0

I. 特… II. ①张…②张… III. 合成橡胶-研究 IV. TQ333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 013934 号

责任编辑:赵卫娟

装帧设计:韩飞

责任校对:边涛

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

710mm×1000mm 1/16 印张26 字数597千字 2011年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 69.00 元

版权所有 违者必究

参加编写人员

主 编：张玉龙 张晋生
副主编：薛维宝 王喜梅 李 萍 石 磊
黄旭升 李晓鹏

编写人员 (按汉语拼音排序)：

曹根顺	邓 丽	丁满城	丁银娥	杜仕国
官周国	郝英华	何 方	何树明	黄 晖
黄晓霞	黄旭升	金川川	康 敏	孔祥海
李桂变	李惠元	李 萍	李晓鹏	李旭东
李志东	刘宝玉	刘朝辉	刘向平	刘志成
路香兰	普朝光	乔 丽	邵颖惠	石 磊
孙 岩	唐 华	王敏芳	王 明	王喜梅
吴建全	薛维宝	杨晓冬	杨 耘	杨振强
姚春臣	喻腊梅	岳松堂	张广成	张健康
张晋生	张军营	张然治	张文栓	张喜生
张用兵	张玉龙	赵媛媛		

前言

特种橡胶是橡胶中性能最好、品种较多、技术含量高、用途较为广泛的一类胶种。然而，在整个橡胶制品总量中，特种橡胶制品用量所占的比例却很低，市场份额很小，其应用潜力未得到充分开发，这也是业内人士的共识。随着高新技术在橡胶工业中应用步伐的加快，特别是材料改性技术、产品配方设计技术普及与应用，给特种橡胶行业带来了前所未有的机遇，使其发展前景充满光明与希望。

为了普及特种橡胶的基础知识，推广并宣传近年来特种橡胶研究与应用成果，加快其产品开发与应用，我们在收集国内外相关资料的基础上，结合自身研究经验与体会，组织编写了《特种橡胶及应用》一书。本书较为详尽地介绍了硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚硫橡胶、聚醚橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶和乙丙橡胶的主要品种牌号、制备、性能、改性技术及制品与应用等内容。并列举了众多产品实例，是从事橡胶研究、产品开发、生产、管理、销售和教学人员必读必备之书，也是技术工人和自学者良好的教材。

本书突出实用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，侧重于用实例与使用数据说明问题，语言简练、由浅入深。希望本书的出版发行能对我国橡胶工业，特别是特种橡胶产品的开发有一定的促进作用，编者将感到无比欣慰。

由于水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者
2011.2

目 录

第一章 硅橡胶

第一节 简介	1
一、基本概念与结构特点	1
二、分类与牌号表示方法	1
三、硅橡胶的特性	2
第二节 硅橡胶的品种与性能	3
一、二甲基硅橡胶	3
二、甲基乙烯基硅橡胶	5
三、甲基-苯基-乙烯基硅橡胶	8
四、氟硅橡胶	10
五、室温硫化硅橡胶	13
六、液体硅橡胶	15
七、国内外主要品种、牌号与性能	16
第三节 硅橡胶的加工工艺	27
一、混炼	27
二、挤出	27
三、压延	28
四、涂胶	28
五、黏合	29
六、硫化	29
七、发泡	30
第四节 硅橡胶的改性	30
一、改性目的与方法	30
二、硅橡胶的并用改性	34
三、硅橡胶的填充改性	37
四、硅橡胶的增强改性	41
五、硅橡胶的功能改性	44
第五节 硅橡胶制品与应用	51
一、应用领域简介	51

二、硅橡胶密封制品	53
三、硅橡胶绝缘子	57
四、硅橡胶电缆	58
五、硅橡胶模具	63
六、医用硅橡胶制品	64
七、硅橡胶胶黏剂	67

第二章 氟橡胶

第一节 简介	70
一、基本概念与结构特征	70
二、氟橡胶的分类	70
三、氟橡胶的特性	71
四、氟橡胶的应用	73
第二节 氟橡胶的品种与性能	75
一、氟橡胶的品种	75
二、氟橡胶的性能	79
三、氟橡胶的牌号与性能	86
第三节 氟橡胶的配合与加工	97
一、氟橡胶的配合	97
二、氟橡胶的加工	99
第四节 氟橡胶的改性	100
一、改性目的	100
二、氟橡胶的并用改性	100
三、氟橡胶的填充改性	103
四、氟橡胶的增强改性	107
五、氟橡胶改性实例	109
第五节 氟橡胶制品与应用	112
一、氟橡胶骨架油封	112
二、化工设备用氟橡胶密封制品	115
三、织物增强氟橡胶密封件	116
四、舰船用高性能氟橡胶密封件	118
五、汽车燃油管内层用氟橡胶件	119
六、氟橡胶防腐涂料	121
七、氟橡胶胶粉与应用	121

第三章 聚氨酯橡胶

第一节 简介	124
一、基本概念	124

二、聚氨酯橡胶的分类	124
三、聚氨酯橡胶的制备工艺	126
四、聚氨酯橡胶的特性	127
第二节 聚氨酯橡胶的品种与性能	131
一、主要生产厂家	131
二、国内品种、牌号与性能	131
三、国外品种、牌号与性能	136
第三节 聚氨酯橡胶的加工技术	147
一、CPU 的加工	147
二、TPU 的加工	149
三、MPU 的加工	150
第四节 聚氨酯橡胶的改性	151
一、聚氨酯合金	151
二、填充与增强改性	156
第五节 聚氨酯橡胶制品与应用	163
一、应用领域简介	163
二、聚氨酯制品	166
三、聚氨酯胶黏剂	168
四、聚氨酯涂料	171

第四章 丙烯酸酯橡胶

第一节 简介	178
一、基本概念	178
二、主要分类	178
三、丙烯酸酯橡胶的特性	178
四、应用	179
第二节 丙烯酸酯橡胶的品种与性能	180
一、丙烯酸酯橡胶	180
二、乙烯丙烯酸酯橡胶	186
三、含氟丙烯酸酯橡胶	190
第三节 丙烯酸酯橡胶的配合与加工	191
一、丙烯酯橡胶的配合	191
二、丙烯酸酯橡胶的加工	194
第四节 丙烯酸酯橡胶的改性	195
一、合成改性	195
二、共混或并用改性	201
三、填充改性	206
第五节 丙烯酸酯橡胶制品与应用	213

一、应用领域简介	213
二、制品实例	214

第五章 聚硫橡胶

第一节 简介	224
第二节 聚硫橡胶的品种与性能	224
一、固态聚硫橡胶	224
二、液体聚硫橡胶	230
第三节 聚硫橡胶的改性	240
一、聚硫橡胶的配合	240
二、共混改性	242
第四节 聚硫橡胶制品与应用	246
一、应用领域简介	246
二、聚硫橡胶密封剂	249
三、聚硫橡胶涂料	258

第六章 聚醚橡胶

第一节 环氧氯丙烷橡胶 (氯醚橡胶)	262
一、简介	262
二、制备方法	263
三、性能	264
第二节 共聚氯醚橡胶	265
一、简介	265
二、制备方法	266
三、性能	267
四、主要品种与性能	269
第三节 环氧丙烷橡胶	269
一、简介	269
二、制备方法	269
三、性能	270
四、主要品种与性能	271
第四节 聚醚橡胶的改性	271

第七章 氯化聚乙烯橡胶

第一节 简介	274
一、合成工艺	274
二、结构特点	276
第二节 氯化聚乙烯橡胶的品种与性能	276

一、世界上主要国家生产能力	276
二、国内品种、牌号与性能	277
三、国外品种、牌号与性能	278
第三节 配合、加工与特性	281
一、配方	281
二、加工与配合	282
三、特性	283
第四节 氯化聚乙烯橡胶的并用改性	284
一、CM/NR 的并用	284
二、CM/SBR 的并用	285
三、CM/NBR 的并用	286
四、CM/EPDM 的并用	287
五、CM/CR 的并用	288
六、CM/CSM 的并用	289
第五节 氯化聚乙烯橡胶制品及应用	289
一、应用领域简介	289
二、制品典型配方	290
三、制品加工工艺	292
四、制品制备实例	293

第八章 氯磺化聚乙烯橡胶

第一节 概述	299
一、简介	299
二、合成方法	300
三、基本特性	300
四、应用	301
第二节 氯磺化聚乙烯橡胶的品种与性能	302
一、国内品种、牌号与性能	302
二、国外品种、牌号与性能	302
三、牌号对照	304
第三节 配合、加工及性能	304
一、常用配方	304
二、加工与配合	306
三、性能	306
第四节 氯磺化聚乙烯橡胶的并用改性	308
一、与天然橡胶 (NR) 并用	308
二、与丁苯橡胶 (SBR) 并用	308
三、与丁腈橡胶 (NBR) 并用	309

四、与丁基橡胶 (IIR) 并用	310
五、与三元乙丙橡胶 (EPDM) 并用	311
第五节 氯磺化聚乙烯橡胶制品与应用	312
一、一般用途	312
二、特殊用途	315
三、氯磺化聚乙烯涂料	316

第九章 氢化丁腈橡胶

第一节 概述	321
一、简介	321
二、HNBR 的制备方法	321
三、HNBR 的加工	324
四、HNBR 的成型	327
五、HNBR 的性能特点	329
第二节 氢化丁腈橡胶主要品种与性能	330
第三节 氢化丁腈橡胶的改性	333
一、HNBR 与橡胶 (并用) 共混改性	333
二、HNBR 与塑料共混改性	335
三、HNBR 的填充与增强改性	339
第四节 氢化丁腈橡胶制品与应用	341
一、HNBR 主要应用领域	341
二、HNBR 的典型应用	342
三、HNBR 制品实例	346

第十章 乙丙橡胶

第一节 概述	349
一、简介	349
二、制备 (合成) 技术	349
三、配合与加工	351
四、乙丙橡胶的性能特点	357
第二节 乙丙橡胶的品种与性能	357
一、二元乙丙橡胶	358
二、三元乙丙橡胶	360
三、国内外品种、牌号与性能	364
第三节 乙丙橡胶的配方设计	373
一、乙丙橡胶的组分设计	373
二、乙丙橡胶的配方实例	375
第四节 乙丙橡胶的改性	379

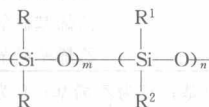
第一章

硅橡胶

第一节 简介

一、基本概念与结构特点

硅橡胶 (silicone rubber) 是指主链以 Si—O 单元为主, 以单价有机基团为侧基的一类线型聚合物, 是分子链兼具无机和有机性质的高分子弹性材料。硅橡胶的一般分子结构式为:



式中, R、R¹、R² 均为有机基团, 如甲基、乙烯基、苯基、三氟丙基等; m、n 为聚合度, 是在很宽范围内变化的整数。

硅橡胶代号为 Q, 最初, 因参照结构相对应的酮 ($\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$) 而将 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{Si}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ 化合物命名为硅酮, 后来发现这些化合物可以构成 (RR¹SiO)_n 这样的聚合物, 于是称之为有机聚硅氧烷, 俗称为硅酮 (silicone)。普通的硅橡胶主要由二甲基硅氧链节 $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]$ 组成。不同有机取代基的聚硅氧烷的性能虽有差异, 但都有聚二甲基硅氧烷橡胶的特性。

二、分类与牌号表示方法

硅橡胶的品种较多, 其分类方法也不尽相同。

(1) 按其化学组成分类 分为二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶、氟硅橡胶、腈硅橡胶、亚苯基硅橡胶、硼硅橡胶、室温硫化硅橡胶。

(2) 按外观形态与交联机理分类 硅橡胶按其外观、交联机理等有多种等级, 大致可分为以聚合度 5000~10000 的线型硅氧烷聚合物 (生胶状) 为主要成分的混炼型和以聚合度 100~2000 的线型硅氧烷聚合物 (油状) 为主要成分的液体状态两类。

国外商品一般都按用途分类, 厂家生产的产品根据胶的化学结构、组成、分子量等的不同而定以各种品级牌号。HTV 硅橡胶通常以加入部分填料的基料形式或者以加入大部或全部配料的胶料形式出售, 而 RTV 硅橡胶则全部都以胶料形式出售。至于胶料中的补强填料和增容填料的品种、用量、增塑剂、硫化体系以及特种添加剂等都是变换的, 有各自的商品牌号。

我国硅橡胶纯胶的品种牌号以英文字母和数字组合而成。英文字母组合表示硅橡胶的组成, 后缀数字第一位表示硫化温度: 1 表示热硫化 (HTV), 3 表示室温硫化 (RTV)。对 HTV 硅橡胶, 第二位数字表示侧基种类: 0 表示甲基, 1 表示乙烯基, 2 表示苯基, 3 表示氰乙基, 4 表示氟烷基, 后两位数字表示牌号。RTV 硅橡胶的第二位数字: 1 表示单组分 RTV 硅橡胶, 2 表示双组分 RTV 硅橡胶。国产硅橡胶的牌号见表 1-1。

表 1-1 国产硅橡胶的牌号

牌 号	平均分子量/ $\times 10^4$	基团结合量(摩尔分数)/%
MQ1010	40~70	
MVQ1101	35~65	乙烯基 0.07~0.12
MVQ1102	36~65	乙烯基 0.13~0.22
MVQ1103	40~65	乙烯基 0.13~0.22
MPVQ1201	45~80	苯基硅氧链节约 7
MPVQ1202	40~80	苯基硅氧链节约 20
MNVQ1302	>50	β -氰乙基硅氧链节 20~25
FMVQ1401	40~60	乙烯基硅氧链节 0.3~0.5(为氟硅橡胶)
FMVQ1402	60~90	乙烯基硅氧链节 0.3~0.5(为氟硅橡胶)
FMVQ1403	90~130	乙烯基硅氧链节 0.3~0.5(为氟硅橡胶)

注: Q 表示聚硅氧烷橡胶代号; M 为甲基; V 为乙烯基; P 为苯基; N 为氰乙基; F 为氟烷基。

三、硅橡胶的特性

硅橡胶分子主链因含有硅氧 (Si—O) 链节的特殊结构, 决定了它具有下列特点。

(1) 耐高低温 硅橡胶是一种耐热性橡胶。在各种橡胶中, 它具有最宽广的工作温度范围 ($-100\sim 350^\circ\text{C}$)。例如适当配合的乙烯基硅橡胶, 经 250°C 数千小时或 300°C 数百小时热空气老化后仍能保持橡胶状特性; 低苯基硅橡胶的玻璃化温度为 -140°C , 其硫化胶在 $-70\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下仍具有弹性。硅橡胶用于火箭喷管内壁隔热涂层时, 能耐瞬时数千度的高温。

(2) 优异的耐臭氧老化、氧老化、光老化和气候老化的性能 硅橡胶硫化胶于自由状态在室外曝晒数年后, 性能无显著变化。

(3) 优良的电绝缘性能 硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、遇水或温度升高时的变化较小, 燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体, 这就能保证电气设备继续工作, 直到检修。

(4) 生理惰性 硅橡胶无味, 无毒, 对人体无不良影响。

(5) 特殊的表面性能 硅橡胶是疏水的, 对许多材料不粘, 可起隔离作用。

(6) 高透气性 硅橡胶的透气率较普通橡胶大数十至数百倍, 而且对不同气体

(O₂、N₂、CO₂等)的透气率差别较大。

(7) 特种硅橡胶具有耐油、耐辐射、耐燃烧等性能。

(8) 良好的防霉性 硅橡胶制品经长期存放,其吸水性小于0.015%,对各种藻类和霉菌无滋生作用,故不会发霉。

硅橡胶的主要缺点是在常温下,其硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性等比天然胶和其他合成胶低得多,耐酸、碱性差,而且价格较贵。

第二节 硅橡胶的品种与性能

硅橡胶有两大品种,高温硫化硅橡胶和室温硫化硅橡胶,高温硫化的硅橡胶主要包括二甲基硅橡胶,甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯硅橡胶、氟硅橡胶、腈硅橡胶、亚苯基硅橡胶、硼硅橡胶等。由于腈硅橡胶、亚苯基硅橡胶和硼硅橡胶等产品产量极少,用量甚微,且价格昂贵未形成批量,本书不做介绍。

一、二甲基硅橡胶

(一) 简介

二甲基硅橡胶是硅橡胶品种中最老的,全称是聚二甲基硅氧烷橡胶(polydimethylsiloxane rubber),简称甲基硅橡胶(methyl silicone rubber),代号MQ。由于硫化活性低,工艺性能也较差,制品在二段硫化时易发生气泡等,除少量用于织物涂覆外,目前基本上已为甲基乙烯基硅橡胶所取代,很少在橡胶制品中使用。

国内外各生产厂家生产的二甲基硅橡胶主要品种牌号见表1-2。

表 1-2 国内外各生产厂家生产的二甲基硅橡胶主要品种牌号

国家	商品牌号	相对密度	生产厂家	备注
中国	MQ1010	0.98	原四川晨光二分厂	使用温度-60~250℃
美国	C156		SWS silicones	
	DC-401		Dow Corning Corp.	
英国	SE-76		General Electric CO.	
	SE-30		General Electric CO.	
日本	KE-76		信越化学工业株式会社	
	KE-600		信越化学工业株式会社	
	TSE		东芝シリコーン	
	YE		东芝シリコーン	
	SH	トーレシリコーン		

(二) 制备技术

1. 合成方法

先由氯甲烷与硅粉在催化剂作用下,合成二甲基氯硅烷,经水解得二甲基硅氧烷,然后缩聚制得二甲基聚硅氧烷橡胶。

2. 经典配方

(1) 高强度硅橡胶胶料配方 (质量份)

二甲基硅橡胶	100	气相法白炭黑	45
2,4-二氯过氧化苯甲酰膏状物	3	环状硅氮烷	8

(2) 通用型硅橡胶胶料配方 (质量份)

二甲基硅橡胶	100	气相法白炭黑	60
过氧化苯甲酰膏状物	1	二苯基硅二醇	5

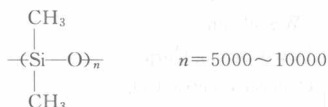
3. 制备方法和过程

可用开炼机、密炼机进行混炼,混炼时无特殊困难,但不易下片,且加入白炭黑时易飞扬。采用气相法白炭黑的胶料,在加交联剂前需进行热处理(通常把片状母胶在150℃带鼓风的烘箱中加热1h)。然后经返炼后加入交联剂有机过氧化物,薄通下片,存放一定时间后硫化。压延压出无困难,硫化可采用模压、传递模压和注压。通常一段硫化后还需经二段硫化。二段硫化温度比制品工作温度高20~30℃,在带鼓风的高温烘箱中进行,硫化时间2~8h,根据产品要求试验确定。配合技术与普通橡胶不同,比较简单,主要由交联剂、补强剂、结构控制剂及其他添加剂组成。交联剂为有机过氧化物,不用防老剂,软化剂和酸性填料等,补强剂是气相法白炭黑。补强规律与炭黑相似,用量20~60份,炭黑只在制造导电橡胶时使用,选用乙炔炭黑。结构控制剂主要是为了阻滞气相白炭黑胶料在贮存过程中产生结构化的倾向,通常是含活性基团的有机硅化合物如二苯基硅二醇、羟基硅油等,用量一般是每10份气相白炭黑加1份左右。加入少量氧化铁、氧化铜等可提高胶料的耐热长期性,着色剂多用无机颜料如铬黄、氧化铁等。制造海绵制品时需加发泡剂。制成胶浆对织物进行涂胶。常用溶剂有溶剂汽油、甲苯和乙酸丁酯等,浓度为15%~25%。

(三) 性能

1. 结构特性

甲基硅橡胶的分子结构为:



2. 性能

耐热性和耐寒性优异,能在-50~250℃温度范围内长期使用而保持其橡胶弹性;耐臭氧性、电绝缘性也优良;胶料的力学性能低;厚制品硫化较困难,硫化时易起泡,耐湿热性差;且压缩变形大。

性能参数见表1-3和表1-4。

(四) 应用范围

由于存在硫化活性低、工艺性能差、厚制品在二段硫化时易发生气泡,且高温压缩变形大等缺点,目前除少量用于织物涂覆等外,几乎已为甲基乙基硅橡胶所取代。

表 1-3 原料橡胶的性能

项 目	性 能
聚合形式	加成聚合
聚合体系	块状
平均分子量 \bar{M}_n	$(40\sim 280)\times 10^4$ (聚合度 $4\times 10^3\sim 28\times 10^3$)
密度/(g/cm ³)	0.96~0.98
玻璃化转变温度 T_g /°C	-118~-132
脆化温度/°C	-60~-65
线膨胀系数(T_g 以上)/($\times 10^{-4}K^{-1}$)	2.5~4.0
热导率/[W/(m·K)]	0.167
折射率	1.404

表 1-4 配合橡胶的性能

项 目	性 能
弹性模量(静态)/MPa	0.98~2.7
300%定伸应力/MPa	4.4
拉伸强度/MPa	3.4~14.7
扯断伸长率/%	120~250
撕裂强度/(kN/m)	4.9~39
硬度(IRHD)	35~90
压缩永久变形(150°C×22h)/%	10~70
回弹性/%	46~54
热老化(250°C×72h)弹性变化率/%	-3~-27
介电常数 60~100Hz	3.0~3.6(25°C), 2.4~4.7(200°C)
10 ⁶ Hz	2.9~3.8(25°C), 2.4~3.0(200°C)
介电损耗角正切值 60~100Hz	0.001~0.008(25°C), 0.013~0.3(200°C)
10 ⁶ Hz	0.001~0.003(25°C), 0.002~0.01(200°C)

二、甲基乙烯基硅橡胶

(一) 简介

甲基乙烯基硅橡胶也称乙烯基甲基硅橡胶,其全称是聚甲基乙烯基硅氧烷橡胶(polymethyl-vinyl siloxane rubber),代号为 MVQ,系二甲基硅橡胶的侧链上引进少量乙烯基而得。引入乙烯基改进了二甲基硅橡胶的缺点,可提高硅橡胶的硫化活性,能使用活性较小的有机过氧化物硫化交联,且用量可减少;同时使硫化胶性能改善,如提高制品硬度,降低压缩变形;厚制品硫化进行得较均匀,并减少气泡发生。一般认为乙烯基结合量在 0.07%~0.15% (摩尔分数)的硅橡胶有较好的综合性能。增加乙烯基结合量硫化速率虽可提高,并可用硫黄促进剂硫化,但胶料的热稳定性下降,硫化胶的物性也低下。

国内外各生产厂家生产甲基乙烯基硅橡胶的主要品种牌号见表 1-5。表中所列有线胶、配料胶(包括半配料胶和全配料胶),由于配料组成各厂家不一,且还不标明,要注意正确选用。