

橡胶材料

简/明/读/本

翁国文 编著



化学工业出版社

橡胶材料

简/明/读/本

翁国文 编著



化学工业出版社

·北京·

该书首先对生胶、橡胶硫化体系、橡胶防护体系、橡胶软化增塑体系等的结构、特性、选用等进行了介绍，然后论述了橡胶材料的配方设计、橡胶加工基础、橡胶材料的分析及测试技术等。

该书侧重实用技术，内容深浅适度，通俗易懂，可供橡胶技术初入门者、橡胶企业技术人员及有关人员自学使用，也可作为橡胶专业大中专学生、橡胶行业技术人员培训的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶材料简明读本/翁国文编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 3

ISBN 978-7-122-16563-3

I. ①橡… II. ①翁… III. ①橡胶加工-原料-基本知识 IV. ①TQ330.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 030014 号

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 徐贞珍

装帧设计: 刘丽华

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: 三河市延风印装厂

850mm×1168mm 1/32 印张 10 字数 275 千字

2013 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前言

在室温上下很宽的温度范围内具有优越的高弹性是橡胶材料独特的性能。经适当的配合，橡胶材料可具有一定机械强度；优异的疲劳强度；较好的耐磨性、电绝缘性、致密性以及耐腐蚀、耐溶剂、耐高温、耐低温等性能。因此橡胶是重要的工业材料，广泛用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、橡胶工业制品（如减震制品、密封制品、化工防腐材料、绝缘材料、胶辊、胶布等）以及电线、电缆等。这些产品涉及农业、工业、交通运输、能源建设、医疗卫生、文化体育、日常生活等方面。同时，橡胶又是重要的战略物资，在国防军工、航天、航海、宇宙开发等现代科学技术的发展中，都离不开各种耐高低温、耐辐射、耐腐蚀、耐高度真空等特殊性能的橡胶材料。

橡胶制品的制造涉及生胶、配合剂、配方、加工工艺、检测等多方面技术。近几年来随着我国经济的高速发展，我国橡胶工业的技术水平和生产工艺也得到很大程度的提高及发展。为了适应橡胶工业这一变化，促进橡胶工业技术的发展，提高从业者专业技术水平，特组织编写此书。

在编写过程中立足生产实际和现状，侧重生产实用，以保证内容深浅适度，通俗易懂，主要供橡胶技术初入门者以及橡胶工艺管理人员学习，也可供橡胶企业技术人员及有关人员自学使用，还可作为橡胶专业大中专学生、橡胶行业科技人员或技术人员和职工培训的参考资料。

本书主要介绍生胶和配合剂的种类及特性、橡胶配方设计基础、橡胶加工工艺基础、橡胶分析与检测基础。

本书在编写过程中得到青岛科技大学、徐州工业职业技术学院和徐工轮胎有限公司等有关橡胶专家及工程技术人员的帮助，提出了许多宝贵的意见，谨此一并致谢。

由于编者水平有限，书中的不妥之处在所难免，恳请广大读者批评和指正。

编者
2013年1月

目录

第 1 章 生胶	1
1.1 天然橡胶	2
1.1.1 天然橡胶的来源和采集	2
1.1.2 天然胶乳的组成	4
1.1.3 固体天然橡胶的品种及分级	4
1.1.4 天然橡胶的成分	8
1.1.5 天然橡胶的性能	9
1.1.6 天然橡胶的应用	10
1.2 合成橡胶	11
1.2.1 丁苯橡胶	11
1.2.2 聚丁二烯橡胶	14
1.2.3 氯丁橡胶	17
1.2.4 丁腈橡胶	21
1.2.5 丁基橡胶	26
1.2.6 乙丙橡胶	30
1.2.7 硅橡胶	33
1.2.8 氟橡胶	36
1.2.9 聚氨酯橡胶	38
1.2.10 氯醚橡胶	40
1.2.11 聚硫橡胶	42
1.2.12 氯磺化聚乙烯橡胶	43
1.2.13 丙烯酸酯橡胶	45
1.2.14 AEM 橡胶	47
1.3 橡胶代用品	49

1.3.1	胶粉	49
1.3.2	再生胶	49
1.3.3	粉末橡胶	51
1.3.4	液体橡胶	51
1.3.5	热塑性弹性体	52

第2章 硫化体系 55

2.1	橡胶硫化概念	55
2.1.1	硫化概念	55
2.1.2	硫化历程图	56
2.2	硫化剂	60
2.2.1	硫黄	61
2.2.2	硫载体	62
2.2.3	硫黄硫化体系的种类	63
2.2.4	过氧化物	64
2.2.5	醌类	66
2.2.6	树脂类化合物	67
2.2.7	金属氧化物	68
2.2.8	有机胺类硫化剂	69
2.3	硫化促进剂	70
2.3.1	硫化促进剂的分类	70
2.3.2	常用硫化促进剂	71
2.3.3	硫化促进剂并用	83
2.4	硫化活性剂	85
2.4.1	无机活性剂	86
2.4.2	有机活性剂	89
2.5	防焦剂	89

第3章 补强填充体系 92

3.1	炭黑	92
------------	-----------	----

3.1.1	炭黑的分类与命名	93
3.1.2	炭黑的化学组成	98
3.1.3	炭黑的结构与性质	99
3.1.4	炭黑的选用原则	102
3.2	白炭黑	103
3.3	其他填料	108
3.3.1	无机填充剂	108
3.3.2	有机类及碳素填充剂	114
3.4	偶联剂	115
3.4.1	硅烷类偶联剂	115
3.4.2	钛酸酯类偶联剂	116

第4章 防护体系 118

4.1	橡胶的老化	118
4.1.1	橡胶的热氧老化	119
4.1.2	橡胶的臭氧老化	120
4.1.3	橡胶的疲劳老化	120
4.2	化学防老剂	121
4.2.1	胺类防老剂	121
4.2.2	酚类防老剂	125
4.2.3	其他防老剂	125
4.2.4	防老剂的并用与协同效应	128
4.3	物理防老剂	132
4.4	臭氧老化的防护	132
4.5	橡胶疲劳老化的防护	134

第5章 软化增塑体系 135

5.1	橡胶的增塑软化	135
5.1.1	橡胶的增塑软化概念	135
5.1.2	软化原理	136

5.1.3	增塑剂选择	137
5.1.4	软化能力表示	138
5.2	石油系列增塑剂	139
5.3	煤焦油系列增塑剂	142
5.4	松油系列增塑剂	144
5.5	脂肪油系列增塑剂	145
5.6	合成酯类增塑剂	146
5.6.1	邻苯二甲酸二酯类	146
5.6.2	脂肪二元酸酯类	147
5.6.3	磷酸酯类	147
5.7	塑解剂	148

第 6 章 其他配合剂 150

6.1	着色剂	150
6.1.1	概述	150
6.1.2	无机着色剂	151
6.1.3	有机着色剂	155
6.2	发泡剂和发泡助剂	157
6.2.1	无机发泡剂	158
6.2.2	有机发泡剂	159
6.2.3	发泡助剂	162
6.3	阻燃剂	163
6.4	均匀剂	166
6.5	分散剂	167

第 7 章 橡胶配方技术 168

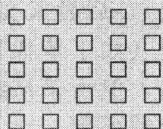
7.1	配方的表示方式	168
7.2	配方换算	169

7.2.1	基本配方转化为生产配方	169
7.2.2	生产配方转化为基本配方	170
7.3	配方的种类	171
7.4	橡胶配方设计的原则与程序	172
7.4.1	配方设计的原则	173
7.4.2	配方设计的程序	173
7.5	设计配方的原理	173
7.5.1	根据硫化胶物理机械性能设计配方的原理	173
7.5.2	根据工艺性能设计配方的原理	181
7.6	配方材料成本	186
7.6.1	密度的估算	187
7.6.2	单位胶料成本计算	188
7.6.3	低成本配方设计	188
7.7	配方设计方法简介	190
7.7.1	正交表的表示	191
7.7.2	正交表的使用	192
7.7.3	结果分析	195
7.8	常用橡胶的配方设计简介	197
7.8.1	天然橡胶的配方设计	197
7.8.2	丁苯橡胶的配方设计	199
7.8.3	顺丁橡胶配方设计	200
7.8.4	丁腈橡胶配方设计	201
7.8.5	氯丁橡胶的配方设计	203
7.8.6	丁基橡胶配方设计	205
7.8.7	乙丙橡胶配方设计	207
7.9	功能橡胶配方设计简介	208
7.9.1	耐热橡胶	208
7.9.2	耐油橡胶	211
7.9.3	海绵橡胶	213

7.9.4	阻燃橡胶	216
7.9.5	耐寒橡胶	218
7.9.6	环保橡胶	220
第8章 橡胶加工基础		229
8.1	橡胶塑炼	229
8.1.1	生胶塑炼	229
8.1.2	可塑性表示方法	231
8.1.3	塑炼工艺方法	231
8.1.4	塑炼胶质量问题及改进	235
8.2	橡胶混炼	236
8.2.1	混炼前配合剂的加工和准备	237
8.2.2	混炼工艺方法	239
8.2.3	胶料混炼后工序	248
8.2.4	混炼胶质量问题及处理方法	249
8.3	橡胶压延	251
8.3.1	压延效应	251
8.3.2	压延工艺	252
8.3.3	压延工艺的质量问题及改进	257
8.4	橡胶压出	259
8.4.1	压出变形	259
8.4.2	口型设计	261
8.4.3	压出工艺	262
8.4.4	压出工艺质量问题及改进	265
8.5	橡胶硫化	267
8.5.1	硫化工艺条件	267
8.5.2	硫化介质	269
8.5.3	硫化工艺方法	271

8.5.4 硫化工艺的质量问题及改进	277
第9章 橡胶分析与测试	279
9.1 化学分析	279
9.1.1 橡胶分析方法	279
9.1.2 橡胶配合剂分析方法	285
9.2 橡胶材料的鉴别	301
参考文献	306

第1章



生 胶

生胶是指未经加工的橡胶，即原胶，是制造橡胶制品的基础材料，一般情况下不含配合剂，但有时也含某些配合剂。目前橡胶的种类和牌号繁多，其分类大致如下。

① 按来源与制取方法 分为天然橡胶与合成橡胶两大类。

② 按结构单体 分为聚异戊二烯橡胶 [天然橡胶 (NR)、合成天然橡胶也称异戊橡胶 (IR)]、丁苯橡胶 (SBR)、丁二烯橡胶 (BR)、氯丁橡胶 (CR)、丁腈橡胶 (NBR)、乙丙橡胶 [EPR (EPM、EPDM)]、丁基橡胶 (IIR)、硅橡胶 (Q)、氟橡胶 (FPM、FKM)、聚氨酯橡胶 (PUR)、丙烯酸酯橡胶 (ACM)、乙烯-丙烯酸酯橡胶 (AEM)、氯醚橡胶 (CO/ECO)、氯磺化聚乙烯橡胶 (CSM)、氯化聚乙烯橡胶 (CM) 等。

③ 按应用范围及用途 分为两类，即通用橡胶 (NR、BR、SBR、NBR、EPR、CR、IIR) 和特种橡胶 (FPM、Q、PUR、AEM、ACM、CO、T、CM、CSM 等)。

④ 按分子链上无双键存在 分为不饱和橡胶与饱和橡胶两大类。不饱和橡胶由于分子链上具有双键，一般化学活性较高，易与硫化剂反应，硫化速率快，但也易与氧、臭氧等反应，耐老化性不好，使用温度较低；同时由于双键的隔离作用，分子活性性较高，弹性高，耐寒性好。

⑤ 按橡胶的力学功能 橡胶还可分成自补性强的橡胶与自补性弱的橡胶，前者又称为结晶型橡胶 (如天然橡胶、氯丁橡

胶)，后者又分为微结晶型橡胶（如丁基橡胶）和非结晶型橡胶（如丁苯橡胶等）。自补强橡胶不论生胶还是硫化胶强度均高，但由于易结晶，温度较低时生胶结晶发硬，工艺上需进行烘胶处理。

⑥ 按分子中是否含有极性基团 分为极性橡胶（耐油橡胶）和非极性橡胶（不耐油橡胶）。极性橡胶分子呈极性，可以较好地耐非极性油，但不耐极性油，同时由于分子上含有极性基团，对主链有屏蔽作用，分子间作用力较大，会使橡胶耐热性、耐老化性、导电性、强度上升，也会使耐寒性、绝缘性下降。含有卤素的极性橡胶还具有难燃性。

由废旧橡胶经再生制得的具有塑性、黏性和可再硫化的橡胶，称作再生胶。废橡胶粉碎至 40~325 目的微细颗粒称为硫化胶粉。再生胶和硫化胶粉仍具有橡胶的属性，可作为降低成本以及改善工艺性能的原料掺用到橡胶中。

1.1 天然橡胶

天然橡胶（NR）是从天然橡胶植物中采集并经加工而得到的一种高分子弹性材料，也包括以天然橡胶为基础，用各种化学药剂处理的改性天然橡胶。

从品种上说，约 90% 以上为固态天然橡胶，其余 10% 左右为胶乳和液体天然橡胶。固态天然橡胶中，主要以顺式天然橡胶为主，反式的古塔波胶以及化学改性的特种天然橡胶，尽管品种繁多，但用量却很有限。

1.1.1 天然橡胶的来源和采集

含橡胶的植物（包括乔木、灌木、藤木及草本等科在内）多达 2000 余种，而品质好、有经济价值、现今大量种植的是巴西三叶橡胶树，目前全世界天然橡胶总产量的 98% 以上都来自该橡胶树。近年来，野生的银色橡胶菊经过品系的不断改良，也开始步入实用阶段。

巴西三叶橡胶树是生长在热带地区的含胶植物，原产于南美洲的巴西亚马逊河流域，曾作为野生植物采伐利用。1876年开始人工种植，经英国伦敦移植到斯里兰卡和新加坡等地。天然橡胶一直集中在东南亚和中非一带地区的国家生产。其中，泰国、印度尼西亚、马来西亚、印度、中国是世界天然橡胶五大生产国。

巴西橡胶树属于热带乔木，成年树高达10~20m，20年后径粗达25~40cm，叶子呈长圆形，三个一组，故也称三叶橡胶树。以前人们一致认为橡胶树只能生长在高温、多湿、静风、沃土的赤道南纬15°到北纬15°之间的地带。从20世纪50年代开始，我国研究人员着手研究适于我国自然条件生长的橡胶树，终于实现了“南胶北移”，使橡胶树可以在北纬18°~24°大面积种植。现在我国的植胶地区遍布于海南、云南、广东、广西、福建和台湾等地，主要集中于海南岛、雷州半岛和西双版纳地区。

巴西橡胶树从播种、育苗起，经过5~8年才能开始割胶，10~20年为盛产期，30年后为衰老期，渐渐失去经济价值，需要重新栽培。它的更新一般采用育苗芽接法栽植。每棵橡胶树每年产干胶2.5~4kg。

通常，橡胶呈乳液状态——胶乳贮存于橡胶树的根、茎、叶等的乳管中，其中树干下半部及根部的皮层中分布的乳管最多。在橡胶园内，每逢割胶季节，割胶工人每天凌晨去胶园割胶。割胶就是用锋利的割刀在距地面1m左右高的树干上，按一定倾斜角度先切去树皮，再深入割口，将真皮层中的乳管割破，胶乳因受内压作用迅速排出，沿割口流入下面的接胶杯内，如图1-1所示。排胶1~2h后，由于胶树内压下降，胶乳排出的速度减慢，流量逐渐减少，胶乳滞留在割口上。当胶乳中的部分水分蒸发以及胶乳凝固酶的作用，胶乳产生自然凝固，形成一条胶



图1-1 割胶

线，自动封闭乳管割口，此时排胶完全停止。目前，多采用半树周（半螺旋线）隔日割一次的割胶制度。通过割胶收集起来的胶乳必须经过加工才能使用。

天然橡胶除来源于巴西橡胶树外，还有银叶橡胶菊和杜仲树。银叶橡胶菊主要分布在墨西哥的荒漠地区，是一种多年生干旱性的产胶植物。野生的银叶橡胶菊是矮小的灌木，经培育的植株可高达5~6m，可从其根茎中提取橡胶。杜仲树则主要生长在我国的长江流域和马来半岛，是一种灌木，可从其枝叶和根茎中提取橡胶，但这种橡胶与巴西橡胶和银菊橡胶为同分异构体，是反式1,4-聚异戊二烯，在室温下为坚硬而具有韧性的结晶型橡胶。我国称其为杜仲胶或古塔波胶。

1.1.2 天然胶乳的组成

天然胶乳是一种黏稠的乳白色液体，外观像牛奶，它是橡胶粒子在近中性介质水中的分散体。在空气中由于氧和微生物的作用，胶乳酸度增加，2~12h即能自然凝固。为防止自然凝固，须加入一定量的氨溶液作为保护剂。

天然胶乳的主要成分见表1-1。

表 1-1 天然胶乳的主要成分

成 分	含 量/%	成 分	含 量/%
水分	52~70	树脂	1.0~1.7
橡胶烃	27~40	糖类	0.5~1.5
蛋白质	1.5~1.8	无机盐类	0.2~0.9

从表1-1的数据可知，胶乳除橡胶烃和水之外，大约有10%的非橡胶成分，这些物质对胶乳及固体橡胶的性能均有很重要的影响。

1.1.3 固体天然橡胶的品种及分级

(1) 固体天然橡胶的品种

固体天然橡胶（常称天然生胶）是指胶乳经加工制成的干胶。

用于橡胶工业生产的天然生胶品种很多，最主要的品种有烟片胶和标准橡胶。天然橡胶种类如图 1-2 所示。

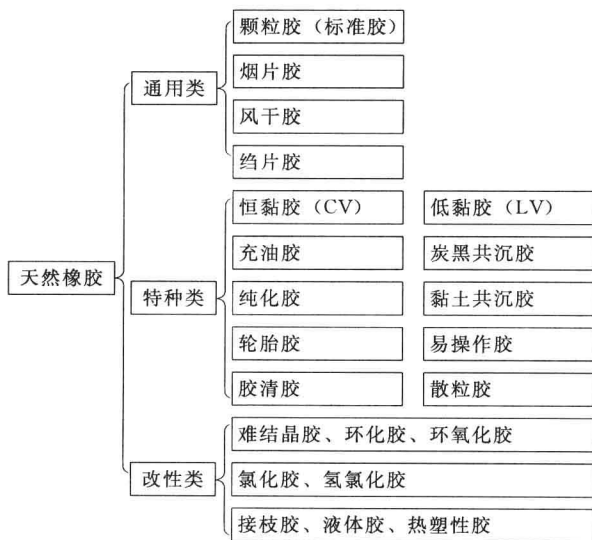


图 1-2 天然橡胶种类

① 颗粒橡胶或标准橡胶 它是由马来西亚于 20 世纪 60 年代首先生产的，所以被命名为“标准马来西亚橡胶”，并以 SMR 作为代号。标准橡胶的生产是以提高天然橡胶与合成橡胶的竞争能力为目的的，打破了传统的烟片胶和绉片胶的制造方法及分级方法，具有生产周期短，成本较低，有利大型化、连续化生产，分级方法较少、质量均匀等一系列优点。

颗粒胶的原料有两种：一种是以鲜胶乳为原料，制成高质量的产品；另一种是以胶杯凝胶等杂胶为原料，生产中档和低档质量的产品。

颗粒胶的用途与烟片胶相同。比起烟片胶，颗粒胶胶质较软，更易加工，但耐老化性能稍差。

② 烟片胶 是天然生胶中有代表性的品种，产量和耗量较大，因生产设备比较简单，适用于小胶园生产。