

弹性体的力学改性

——填充补强及共混

朱玉俊 编著

北京科学技术出版社

弹性体的力学改性

——填充补强及共混

Mechanical Modification of Elastomers

——Filler Reinforcement and Blending

朱玉俊 编著

北京科学技术出版社

(京)新登字207号

弹性体的力学改性
——填充补强及共混

朱玉俊 编著

*

北京科学技术出版社出版
(北京西直门南大街16号)

邮政编码 100035

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销
北京顺义牛栏山一中印刷厂印刷

*

850×1168毫米 32开本 12.75 印张 331 千字

1992年7月第一版 1992年7月第一次印刷

印数1—2000册

ISBN-7-5304-1101-2/T·231 定价: 8.20元

内 容 简 介

弹性体的力学改性是弹性材料科学与工艺学的重要内容。本书较全面地介绍了橡胶及类橡胶材料通过掺入各种不同填充补强剂或通过与其它各种不同聚合物的并用进行改性的基本原理及工艺。全书由两部分组成,第一部分介绍炭黑、白炭黑、常用矿质与非矿质填料、短纤维等的填充补强及表面改性;第二部分介绍了弹性体共混的理论基础、结构与性能的关系,以及共混型热塑性弹性体的制备原理和实例。

本书将科学原理与应用技术相结合,注重对新近发展起来的活性胶粉的填充改性及短纤维—橡胶复合材料作了详细介绍,对动态硫化共混型热塑性弹性体的制备原理及工艺作了富有特色的阐述。许多内容尚未见诸国内同类著作。

本书可作为高等院校橡塑工程、高分子材料以及与高分子加工有关专业的教材或参考书,也可供从事橡胶、塑料等聚合物加工的科研及工程技术人员、职工大学和培训班的师生参考。

序

弹性体的力学改性，是弹性体材料科学和工艺学的重要内容，它是获得具有优良综合性能的弹性体材料的有效手段。

众所周知，弹性体因其独特的高弹性、易变形性和复原性，以及优良的疲劳强度、耐磨性和电绝缘性等，已成为国民经济中其他材料难以代替的良好的高分子材料。

橡胶是典型的弹性材料。可以认为：橡胶硫化方法的发明、炭黑在橡胶中补强作用的发现，以及橡胶与不同聚合物的共混改性，是橡胶工业发展史上的三次飞跃。

在当今科学技术突飞猛进，而世界能源又日趋紧张的时代，对弹性体材料提出了日益广泛和苛刻的要求。例如，企望弹性体既有良好的弹性与强度，又有耐各种介质腐蚀的稳定性；制品既要耐磨、耐老化，又要色泽鲜艳；以及不仅性能良好，而且加工简便、价格低廉等等。显然，对于多种多样的要求，单一的弹性体材料是难以实现的。

为了获得综合性能理想的弹性体材料，大量实践表明，将已有的弹性体，通过加入一定量的各种不同填充补强剂，或与其它高聚物在有关添加剂的存在下进行掺混，形成弹性体共混物，是一类卓有成效的改性方法。

为什么弹性体通过加入某些填充补强剂后，可以得到改性？作为填充补强剂的基本条件是什么？不同填充补强剂对弹性体会产生什么影响？如何提高填充剂的补强效果？获得优良性能的弹性体共混物应遵循什么原则？如何去实现这些原则？

从理论及实践上对上述问题予以回答，是本书的主要内容。

本书是在我专业数届学生，以及北京化学会、北京橡胶学会为有关工程技术人员举办的讲习班所使用讲义的基础上，结合作

者多年的教学和科研心得，并参考了大量文献资料修改整理而成的。

本书初稿曾得到化工部北京化工研究院张中岳教授的热情帮助与鼓励。化工部北京橡胶工业研究设计院陈士朝教授对本书初稿写了宝贵的评述意见与建议。我教研室的同事们，特别是本科教研组的马智茂、伍社毛及吴锡彦等同志对我工作的全力支持与密切合作，使本书得以顺利出版。赵学兰副教授作为书稿的第一位读者，提出了许多有益的意见。我的学生及研究生们为书稿的资料收集、校对、描图等而付出辛劳，在此一并表示诚挚的谢意。

尽管作者想努力将书写好，但由于水平有限，缺点和错误在所难免，敬希广大读者批评指正。

北京化工学院 橡胶工程与塑料工程教研室

朱玉俊

1991年8月于北京

目 录

第一篇 弹性体的填充补强

第一章 炭黑及其对橡胶的补强	(3)
第一节 炭黑及其品种	(4)
一、炭黑的定义	(4)
二、炭黑的命名	(4)
三、常用炭黑的使用特征和用途	(6)
第二节 炭黑的微观结构和形态	(10)
一、石墨的晶体结构	(11)
二、炭黑粒子的精细结构	(12)
三、炭黑形态学的新旧概念	(13)
第三节 炭黑的基本性质	(15)
一、炭黑粒径及其分布	(15)
二、炭黑的结构性	(16)
三、炭黑粒子表面状态与化学性质	(21)
第四节 炭黑的补强作用	(28)
一、炭黑与橡胶的反应	(29)
二、结合橡胶	(39)
三、炭黑和弹性体之间的力学作用及其对补强的影响	(49)
四、炭黑补强的热力学分析	(54)
五、炭黑的补强机理	(55)
第五节 炭黑补强弹性体的粘弹性	(61)
一、炭黑胶料的流变性	(61)
二、炭黑硫化胶的粘弹性	(71)

第六节 炭黑对橡胶工艺性能的影响.....	(90)
一、炭黑性质对混炼的影响.....	(90)
二、炭黑对胶料压出的影响.....	(92)
三、炭黑对橡胶硫化的影响.....	(92)
第七节 炭黑对硫化胶性能的影响.....	(94)
一、炭黑分散度对弹性体性能的影响.....	(94)
二、炭黑的补强因素和硫化胶的性能.....	(98)
参考文献.....	(112)
第二章 非炭黑填料的填充补强及改性.....	(117)
第一节 白炭黑的补强作用.....	(118)
一、白炭黑的品种及性质.....	(119)
二、白炭黑的结构及表面性质.....	(120)
三、白炭黑对胶料工艺性能和硫化胶性能的影响	(125)
四、白炭黑在硅橡胶中的应用.....	(128)
五、白炭黑补强作用的改善.....	(131)
第二节 矿质填料.....	(133)
一、矿质填料的类型和特征.....	(133)
二、工业常用填料特性.....	(136)
三、天然矿质填料特性.....	(140)
四、废矿渣填料特性.....	(143)
五、矿质填料的开发应用应注意的问题.....	(147)
六、含填料硫化胶的一般性能.....	(148)
第三节 无机填料的表面改性.....	(150)
一、用表面活性剂进行处理.....	(152)
二、应用偶联剂进行处理.....	(154)
第四节 硫化胶粉.....	(163)
一、概述.....	(163)
二、胶粉的分类及性质.....	(164)

三、胶粉对胶料力学性能的影响.....	(165)
四、胶粉对树脂力学性能的影响.....	(166)
五、胶粉的化学改性.....	(167)
六、活性胶粉在轮胎中的应用及改性机制.....	(169)
第五节 木质素及酚醛树脂的填充补强.....	(172)
一、木质素填充补强.....	(172)
二、酚醛树脂的填充补强.....	(175)
参考文献.....	(181)
第三章 短纤维补强弹性体复合材料.....	(184)
第一节 导言.....	(184)
第二节 短纤维复合材料基本原理.....	(186)
一、复合材料结构及结构参数.....	(186)
二、短纤维补强材料的种类和性能.....	(187)
三、复合材料中弹性体的作用.....	(189)
四、复合材料中的界面区域.....	(190)
五、短纤维补强的初步应力分析及模量预测.....	(192)
第三节 短纤维—弹性体复合材料的制备及加工.....	(198)
一、混合和分散.....	(198)
二、短纤维的取向及其表征.....	(202)
三、纤维与橡胶的粘合及其评估.....	(206)
第四节 纤维补强剂对弹性体主要性能的影响.....	(211)
一、胶料的性能.....	(211)
二、硫化胶性能.....	(213)
第五节 短纤维补强弹性体复合材料的基本应用领域 及效益.....	(228)
一、胶管.....	(228)
二、胶带.....	(230)
三、轮胎.....	(231)
四、密封件.....	(231)

五、杂品.....	(231)
参考文献.....	(232)

第二篇 弹性体的共混改性

第四章 弹性体并用的理论基础

第一节 弹性体并用目的与方法.....	(238)
一、并用目的.....	(238)
二、聚合物共混物的分类及其制备.....	(241)
第二节 弹性体并用的基本概念.....	(244)
一、共混物组份含量及并用比表示方法.....	(244)
二、共混物的均一性与分散程度.....	(245)
三、相容性、相容性及广义(工艺)相容性.....	(247)
第三节 弹性体并用的理论依据.....	(248)
一、均相结构与微观多相结构.....	(248)
二、弹性体并用的热力学.....	(249)
三、工艺相容性的成因.....	(254)
四、聚合物共混物的界面.....	(256)
五、选择并用材料的原则.....	(263)
第四节 弹性体共混物的相容性及形态结构的测定	

..... (265)

 一、聚合物相容性的预测..... (265)

 二、弹性体共混物形态结构的测定..... (276)

附录..... (283)

参考文献..... (286)

第五章 弹性体共混物的结构与性能

第一节 纯弹性体共混物的相态结构及其对性能的

影响..... (288)

 一、纯弹性体共混物的相态结构..... (288)

 二、不同相结构对并用体系性能的影响..... (290)

三、影响相结构的因素	(292)
第二节 纯弹性体共混物相态结构大小及其对性能的影响	(297)
一、共混分散的动力学过程	(298)
二、影响分散相大小的因素	(299)
三、并用胶的区域尺寸对性能的影响	(303)
第三节 填料在弹性体共混物中的分布	(306)
一、填充剂的加入对并用胶结构的影响	(306)
二、影响炭黑在并用胶中分配的因素	(306)
三、炭黑在并用胶中的分配对胶料性能的影响	(312)
第四节 并用橡胶的共硫化	(315)
一、并用橡胶共硫化的意义及影响共硫化的因素	(315)
二、交联剂的分布和扩散对弹性体共混物交联的影响	(316)
三、提高并用胶共硫化度的方法	(323)
参考文献	(333)
第六章 共混型热塑性弹性体	(335)
第一节 引言	(335)
第二节 TPV的形成机理及形态特征	(338)
第三节 TPV 的性能与其组分特性的关系	(339)
第四节 影响TPV性能的主要因素	(343)
一、橡塑并用比	(343)
二、橡胶相的交联程度	(343)
三、橡胶相的粒径	(345)
四、配合体系的组成	(346)
五、共混方式及加工条件	(348)
第五节 典型的TPV 品种	(349)
一、EPDM/PP共混型TPV	(349)

二、热塑性天然橡胶 (TPNR)	(355)
三、NBR/PA共混型TPV	(356)
四、PVC/NBR共混型TPE	(360)
五、CPE/PA 共混物	(363)
六、SBR(BR)/聚烯烃共混型TPV	(369)
第六节 增容技术在制备TPV中的应用	(375)
一、NBR/PP共混型TPV的制备	(375)
二、PVC/SBR共混型TPV的制备	(381)
三、TPV的并用	(385)
第七节 TPV的制备、加工及应用	(388)
一、TPV的制备	(388)
二、TPV的流变及加工性能	(389)
三、TPV的应用	(391)
第八节 共混型TPE进展总评	(392)
参考文献	(392)

第一篇 弹性体的填充补强

引 言

在橡胶中加入各种不同填充物以便有控制地改变胶料性能，是橡胶加工技术上的重要方面。^[1~3] 即使对于那些自补强性的橡胶(NR, CR等)在未经炭黑填充前，其纯硫化胶的模量、耐磨及抗剪切破坏等性能也远不能适应在高负荷动态条件下使用的各类产品(轮胎、运输带等)的需要，而对一些通用合成橡胶(BR、SBR)，未经炭黑补强实际上没有多大工业使用价值。另一方面，有时为了提高或获得橡胶制品的某些特殊性能(如耐酸碱、耐热、绝缘及导电、导磁等)或为了降低成本、改善加工性能也需要加入一定量的不同填充物。

在工艺上根据对生胶性能的影响，通常将填料分为两大类，一类是活性填充剂或称补强剂，它加入胶料中能提高硫化胶的耐磨耗、模量、抗张强度、抗撕裂、耐疲劳性及硬度，如炭黑、白炭黑等。另一类是非活性填充剂或称惰性填充剂，它加入胶料中补强作用很弱，但能在基本上不损害胶料性能的前提下，降低胶料的成本、改善加工工艺或使胶料获得一些特殊性能，如陶土、 CaCO_3 等。必须指出，这种分类法是不严格的，由于橡胶的填充补强是一个极其复杂的问题，它既涉及填充物本身的物理性能，又涉及弹性体基本性状以及评定填充补强效果的实验条件。例如，往往出现加填充物后，一个或多个指标有所提高，而其他性能并没有明显改进，甚至还有下降的现象。由于各种弹性体的性质不同，使填充物所起作用也有区别，如活性陶土对NR, BR

有补强性，对CR则无补强性，而对SBR虽能提高强力及伸长率，但却增加了磨耗量。此外，补强也受到弹性体状态的限制，当弹性体在玻璃态时，填料就很少或者没有补强作用。所以填充与补强这两种作用不能绝然分开，一般所用填料既有补强作用也有增容作用，只是某一作用为主而已。

按填料的化学组成和性状，又可分为粒状填料、树脂填料、纤维填料三大类。粒状填料是橡胶工业中应用最广泛的一类，主要是炭黑、白炭黑和其它矿质填料。树脂填料是近年发展起来的主要用于橡胶补强的一类填料。树脂与橡胶同属高分子物质，它的填充效果同样遵循弹性体共混原则，适宜的树脂加入以至硫化时，可参与橡胶大分子三维网络结构的组成，可显著地提高补强效果。常用树脂有改性酚醛树脂、高苯乙烯树脂、木质素等。用短纤维补强的橡胶复合材料由于加工上的优点和良好的机械性能（如强度、刚性、阻尼等）很早就受到重视。但当时由于纤维与胶料的结合，及其在胶料中的分散和取向问题一直未得到很好解决，影响它的广泛应用。当前复合材料的新概念、新技术的出现，大大促进了这一工作进展，其应用也有了极大地增加，成为弹性体补强极其重要的一个方面。常用短纤维有棉纤维、人造纤维、合成纤维、玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维等，都有很大发展前途。

第一章 炭黑及其对橡胶的补强

炭黑是橡胶工业的主要填料，它能赋予橡胶制品以一系列优异性能，尤其在通用合成橡胶中成为不可缺少的重要原料，可以说没有炭黑，就不可能有今天的汽车运输和航空运输。^[4]

未经炭黑补强的纯胎面胶磨耗寿命不足5000公里，加入50份适宜的炭黑后，其磨耗寿命可提高十倍。通用纯硫化合成胶（如SBR，BR，NBR等）其拉伸强度仅为2.0MPa左右，经炭黑补强后，强度也可提高十倍左右。显然这种性能的改善是由于炭黑的补强作用所造成的（见表1-1）。

表1-1 炭黑对橡胶的补强效果

橡胶类别	硫化胶的拉伸强度(MPa)		补强系数
	未加炭黑	加炭黑	
结晶性橡胶			
NR	20.0~30.0	30.0~34.5	1~1.6
CR	15.0~20.0	20.0~28.0	1~1.8
非结晶性橡胶			
SBR	2.0~3.0	15.0~25.0	5~12
NBR	2.0~4.0	15.0~25.0	4~12

炭黑在橡胶中的用量平均为橡胶消耗量的43%左右，而炭黑总产量中有94%用于橡胶工业。炭黑工业是在橡胶工业发展的基础上发展起来的，而橡胶工业的发展也离不开炭黑。

我国是世界上生产炭黑最早的国家，距今三千年前就有利用烟灰制墨的文字记载，而国外在1872年才实现炭黑的工业生产。1912年发现炭黑对橡胶有补强作用后，促使炭黑生产得以迅速发展。在第二次世界大战前，炭黑品种很少，主要是以天然气为原料生产槽法炭黑和热裂法炭黑。战后，由于合成橡胶的迅速发展

展，不但要求炭黑对合成橡胶有良好的补强作用，而且要求有助于改善合成橡胶的工艺加工性能。一种以石油产品为主要原料的炭黑生产方式——炉法炭黑开始出现。同时随着对炭黑实验方法的改进，电子显微镜等近代技术的应用，有助于深入了解和探讨炭黑的微观结构与性质的关系，促进了炭黑新品种的开发与研究。到目前为止，仅橡胶用炭黑的品种就已多达40余种，且还在不断增加。

第一节 炭黑及其品种

一、炭黑的定义

炭黑是烃类不完全燃烧或热解制得的具有高度分散性的黑色粉末状物质。主要由元素碳组成，是近乎球形的胶体粒子，这些粒子大都熔结成各种不规则的聚结体。

目前，“炭黑”这一术语，通常系指由各种不同方法制备的具有上述性状的一组工业品。

炉黑是烃类在反应炉中不完全燃烧制取的。槽黑是天然气火焰与槽钢接触制造的。热裂炭黑是由天然气热解制得的，乙炔炭黑则是热裂炭黑的特殊品种，它由乙炔放热热裂解制得。灯烟炭黑是在敞口浅盘中燃烧烃类制取的。

二、炭黑的命名

炭黑的品种很多，由于原料、制法不同性能也不一样，它的分类和命名目前还没有科学地统一起来，因此炭黑名称繁多，现简介如下：

（一）传统命名法

1. 按制造方法命名：接触法炭黑（槽法炭黑、滚筒法炭黑）、炉法炭黑、热裂法炭黑、灯烟炭黑。

2. 按炭黑对橡胶物理机械性能所起作用命名：超耐磨炉黑 (SAF)、中超耐磨炉黑 (ISAF)、高耐磨炉黑 (HAF)、高定伸炉黑 (HMF)、半补强炉黑 (SRF)、通用炉黑 (GPF)、导电炉黑 (CF) 等。

3. 按炭黑对橡胶工艺的影响命名：快压出炉黑 (FEF)、易混槽黑 (EPC)、可混槽黑 (MPC)。

4. 按炭黑本身的物理性质命名：细粒子炉黑 (FF)、细粒子热裂炭黑 (FT)、中粒子热裂炭黑 (MT)、高结构炭黑 (-HS)、低结构炭黑 (-LS)。

5. 按炭黑的原料命名：天然气槽黑、混气炭黑 (煤焦油和天然气或煤气混合)、乙炔炭黑。

6. 按炭黑对橡胶的补强效果命名：

硬质炭黑，补强性能好的炭黑、槽法炭黑及油炉法炭黑属此列，如EPC, MPC, SAF, ISAF, HAF等。

半硬质炭黑，属中等补强性能的炭黑，如SRF, GPF等。

软质炭黑：补强性弱的炭黑，如FT, MT, 喷雾炭黑等。

(二) “ASTM”命名法

这是1966年美国试验与材料学会 (ASTM) 依炭黑粒子大小及对硫化速度影响为基础的四位数字分类系统，由于此法相对统一与合理，所以目前已被国际上公认。在这一系统中，每一炭黑的名称系由一个英文字母和三个数字组成，字母表示硫化速度，“S”代表硫化速度慢的酸性槽黑和预氧化炉黑，“N”代表正常硫化速度的中性和碱性炉黑和热裂法炭黑。第一个数字0~9，表示粒径范围，如表1-2所示。第二和第三个数字是任意定的，用来表示同类炭黑的个别特征。这种命名系统没有指出炭黑的结构性，但如果是正常结构的炭黑，则第二个数字与第一个数字相同，第三个数字为零 (参阅表1-3)，如N220表示一炭黑为正常硫化速度，粒子大小在20~25纳米 (nm) 范围内，正常结构。