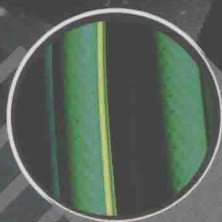
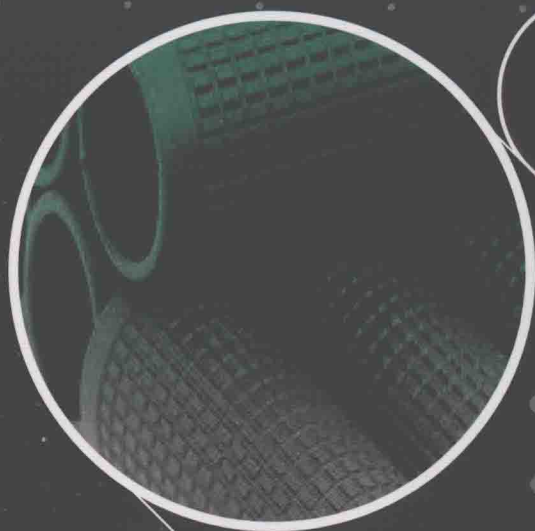


通用橡胶材料配方 实用技术

姚亮 王国志 主编
丛后罗 韦帮风 主审



TONGYONG XIANGJIAO
GAILIAO PEIFANG
SHIYONG JISHU



化学工业出版社

通用橡胶材料配方 实用技术

姚亮 王国志 主编
丛后罗 韦帮风 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了橡胶的概念、通用胶的范畴及通用橡胶制品的组成体系和作用；并从生胶的概念、分类品种、结构特点及其性能关系和应用出发，分别对 7 种通用橡胶进行了概括和阐述；对硫化体系、填充补强体系、软化增塑体系、防护体系以及其他配合体系，从概念认识、作用机理、分类品种、典型品种介绍以及选用原则上出发，系统阐述了各类体系在橡胶中的应用特点及注意事项；从通用橡胶的实际应用出发，介绍了大量实用配方及其工艺和使用性能。

本书可作为从事通用橡胶材料配方研究与开发、生产与应用的科技工作者的有益参考书，也可作为高校材料相关专业的教学用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

通用橡胶材料配方实用技术/姚亮，王国志主编. —北京：
化学工业出版社，2019.1
ISBN 978-7-122-33292-9

I. ①通… II. ①姚…②王… III. ①橡胶加工-原料②橡胶加工-配方 IV. ①TQ330.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 258421 号

责任编辑：于 卉 提 岩

文字编辑：陈 雨

责任校对：王素芹

装帧设计：王晓宇

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：河北鹏润印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15 字数 281 千字 2019 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888

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：58.00 元

版权所有 违者必究

前言

本书针对通用橡胶制品所用的原材料进行概述和分析，并通过引入实用配方以强化对通用橡胶制品原材料实际应用的认知。在撰写方法上深入浅出地分析了配方体系之间作用的原理机理，以便读者更好、更快地掌握各种原材料的品种和性能特点；通过大量案例的引入，便于读者掌握各种原材料的具体应用；通过一些环境友好材料的介绍，使读者树立环保和可持续发展的思想理念。

全书分8章：第1章绪论，介绍了橡胶的概念、通用胶的范畴及通用橡胶制品的组成体系和作用；第2章生胶体系，从生胶的概念、分类品种、结构特点及其性能关系和应用出发，分别对7种通用橡胶进行了概括和阐述；第3章~第7章，分别讲解了硫化体系、填充补强体系、软化增塑体系、防护体系以及其他配合体系，主要从概念认识、作用机理、分类品种、典型品种介绍以及选用原则上出发，系统阐述了各类体系在橡胶中的应用特点及注意事项；第8章从通用橡胶的实际应用出发，介绍了大量实用配方及其工艺性能和使用性能。

本书由徐州工业职业技术学院姚亮、王国志主编，徐州工业职业技术学院宋鹏、宋帅帅、张小萍参编，徐州工业职业技术学院丛后罗、徐州徐轮橡胶有限公司韦帮风主审。其中，第1章、第2章由姚亮编写；第3章由宋鹏编写；第4章由宋帅帅编写；第5章由张小萍编写；第6章~第8章由王国志编写，全书由姚亮统稿。

由于编者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正！

编者

2018年10月

目录

1 绪论	001	2.4.5 BR 的应用	023
1.1 通用橡胶简介	001	2.5 氯丁橡胶	024
1.1.1 生胶的认知	001	2.5.1 CR 是什么	024
1.1.2 通用橡胶范畴	002	2.5.2 CR 的分类品种	024
1.2 通用橡胶制品原材料的组成 及作用	003	2.5.3 CR 的结构特点	026
1.2.1 原材料组成	003	2.5.4 CR 的性能	026
1.2.2 各组分作用简介	003	2.5.5 CR 的应用	029
2 生胶体系	004	2.6 丁腈橡胶	029
2.1 天然橡胶	004	2.6.1 NBR 是什么	029
2.1.1 NR 是什么	004	2.6.2 NBR 的分类品种	030
2.1.2 NR 的分类品种	004	2.6.3 NBR 的结构特点	031
2.1.3 NR 的结构特点	011	2.6.4 NBR 的性能	031
2.1.4 NR 的性能	011	2.6.5 NBR 的应用	033
2.1.5 NR 的应用	013	2.7 丁基橡胶	034
2.2 异戊橡胶	014	2.7.1 IIR 是什么	034
2.2.1 IR 是什么	014	2.7.2 IIR 的分类品种	034
2.2.2 IR 的分类品种	014	2.7.3 IIR 的结构特点	035
2.2.3 IR 的结构特点	015	2.7.4 IIR 的性能	036
2.2.4 IR 的性能	015	2.7.5 IIR 的应用	038
2.2.5 IR 的应用	016	2.8 乙丙橡胶	039
2.3 丁苯橡胶	017	2.8.1 EPR 是什么	039
2.3.1 SBR 是什么	017	2.8.2 EPR 的分类品种	039
2.3.2 SBR 的分类品种	017	2.8.3 EPR 的结构特点	041
2.3.3 SBR 的结构特点	018	2.8.4 EPR 的性能	041
2.3.4 SBR 的性能	019	2.8.5 EPR 的应用	044
2.3.5 SBR 的应用	020	3 硫化体系	045
2.4 顺丁橡胶	020	3.1 概述	045
2.4.1 BR 是什么	020	3.1.1 硫化体系的作用	045
2.4.2 BR 的分类品种	020	3.1.2 硫化的本质	046
2.4.3 BR 的结构特点	022	3.1.3 交联结构与硫化胶性能的 关系	048
2.4.4 BR 的性能	022	3.2 硫化历程	050

3.2.1	微观上硫化历程	050	4.4.2	陶土	138
3.2.2	宏观上硫化历程	051	4.4.3	碳酸镁	139
3.2.3	硫化曲线	054	4.4.4	硫酸钡	139
3.2.4	合理的硫化历程	056	4.4.5	滑石粉	140
3.3	硫化体系的类型	057	4.4.6	硅铝炭黑和改性硅铝 炭黑	140
3.3.1	硫黄硫化体系	058	4.4.7	其他矿质填料	141
3.3.2	过氧化物硫化体系	096	4.5	填料表面的活化	141
3.3.3	金属氧化物硫化 体系	102	4.5.1	表面活性剂表面活化 处理	141
3.3.4	树脂硫化体系	103	4.5.2	偶联剂表面活化 处理	141
3.3.5	其他硫化体系	107	5	软化增塑体系	146
4	填充补强体系	111	5.1	软化增塑剂的概述	146
4.1	概述	111	5.1.1	软化增塑剂的作用	146
4.1.1	填料及其作用	111	5.1.2	软化增塑剂的概念	146
4.1.2	填料的分类	111	5.2	软化增塑原理	147
4.2	炭黑	112	5.2.1	溶解度参数与橡胶-软 化增塑剂混溶性的 关系	147
4.2.1	炭黑	112	5.2.2	溶剂化效应与橡胶-软 化增塑剂混溶性的 关系	148
4.2.2	炭黑的分类和命名	112	5.2.3	软化增塑原理	149
4.2.3	炭黑的微观结构和 组成	116	5.3	软化增塑剂的分类及常用 品种	150
4.2.4	炭黑的基本性质	118	5.3.1	软化增塑剂的分类	150
4.2.5	炭黑基本性质对橡胶 性能的影响	124	5.3.2	石油系软化增塑剂	151
4.2.6	炭黑对橡胶的补强作 用机理	127	5.3.3	煤焦油系软化增 塑剂	155
4.2.7	常用炭黑的使用性能 及选择	131	5.3.4	松油系软化增塑剂	156
4.3	白炭黑	133	5.3.5	脂肪油系软化增 塑剂	156
4.3.1	白炭黑	133	5.3.6	酯类增塑剂	157
4.3.2	白炭黑的品种、结构 与性质	133	5.4	软化增塑剂的选择	158
4.3.3	白炭黑对橡胶性能的 影响	136			
4.4	其他填料	137			
4.4.1	碳酸钙	138			

5.4.1	混溶性	158	6.6.2	防老剂的并用	184
5.4.2	填料的分散性	159	7	其他配合剂	186
5.4.3	胶料的加工性和黏 着性	159	7.1	着色剂	186
5.4.4	硫化胶性能	159	7.1.1	着色剂及其着色 意义	186
5.4.5	污染性	160	7.1.2	色彩及配色要求	186
5.4.6	成本	160	7.1.3	对着色剂的性能 要求	188
6	防护体系	161	7.1.4	着色剂的常用 品种	188
6.1	橡胶的老化及防护	161	7.2	发泡剂	191
6.1.1	橡胶老化	161	7.2.1	发泡剂概述	191
6.1.2	防护方法	161	7.2.2	发泡剂和海绵橡胶孔 结构的关系	191
6.2	橡胶防老剂	162	7.2.3	发泡剂的常用品种	192
6.2.1	防老剂分类	162	7.3	阻燃剂和抗静电剂	196
6.2.2	化学防老剂的常用品种 和使用性能	163	7.3.1	阻燃剂	196
6.2.3	反应型防老剂	165	7.3.2	抗静电剂	199
6.3	橡胶的氧化老化及其 防护	168	8	通用橡胶制品配方	201
6.3.1	橡胶的氧老化	168	8.1	轮胎	201
6.3.2	抗氧化剂对氧老化的 防护	173	8.1.1	汽车轮胎	201
6.4	橡胶的臭氧老化及其 防护	177	8.1.2	农业轮胎	202
6.4.1	橡胶的臭氧老化	177	8.1.3	工业轮胎	203
6.4.2	抗臭氧剂的作用 机理	178	8.1.4	工程机械轮胎	204
6.4.3	防护蜡的隔离作用	179	8.1.5	航空轮胎	205
6.5	橡胶的疲劳老化及其 防护	180	8.1.6	摩托车轮胎	206
6.5.1	疲劳老化的本质	180	8.1.7	力车轮胎	207
6.5.2	疲劳老化的影响 因素	181	8.1.8	实芯轮胎	208
6.5.3	疲劳老化的防护	182	8.1.9	翻修轮胎	209
6.6	防老剂的选择	183	8.2	胶管	210
6.6.1	防老剂的选择原则	183	8.2.1	全胶管	210
			8.2.2	普通夹布胶管	211
			8.2.3	普通纤维编织(缠绕) 胶管	213
			8.2.4	耐油胶管	214

8.2.5 耐热胶管	215	8.4.1 布面胶鞋	222
8.2.6 其他专用胶管	216	8.4.2 胶面胶鞋	223
8.3 胶带	217	8.4.3 鞋底鞋跟	225
8.3.1 输送带	217	8.5 其他橡胶制品	226
8.3.2 V带(三角带)	219	8.5.1 通用橡胶制品胶料	226
8.3.3 平带	220	8.5.2 O形密封圈	227
8.3.4 其他胶带	221	参考文献	229
8.4 胶鞋	222		

1

绪 论

1.1 通用橡胶简介

1.1.1 生胶的认知

1.1.1.1 生胶组成

生胶 (raw rubbers) 是一种独具高弹性的聚合物材料, 是制造橡胶制品的母体材料, 一般指未硫化的橡胶胶料。

一般生胶中是不含配合剂的, 但在实际中, 有些生胶品种会含有一两种配合剂, 如大多数不饱和的合成橡胶在合成完毕后会加入一定的防老剂, 以提高生胶的储存稳定性; 除此之外, 为了便于橡胶制品的加工和生产, 有些生胶会含有一些填料或增塑剂, 如充油丁苯橡胶、充炭黑丁苯橡胶和充炭黑充油丁苯橡胶。

1.1.1.2 生胶外观

生胶的商品形式绝大多数呈块状、片状, 少量为黏稠状液体, 也有粉末状的, 如图 1-1 所示。

1.1.1.3 生胶的 ASTM 定义

美国材料和测试协会 (ASTM) 给橡胶的定义是: 橡胶是一种材料, 它在大的形变下能迅速而有力地恢复其形变, 能够改性 (指的是硫化)。

ASTM D1566: rubber, n—a material that is capable of recovering from large deformations quickly and forcibly, and can be, or already is, modified to a state in which it is essentially insoluble (but can swell) in boiling solvent, such as benzene, methyl ethyl ketone, or ethanol-toluene azeotrope. Discussion—A rubber in its modified state, free of diluents, retracts within 1 min to less than 1.5 times

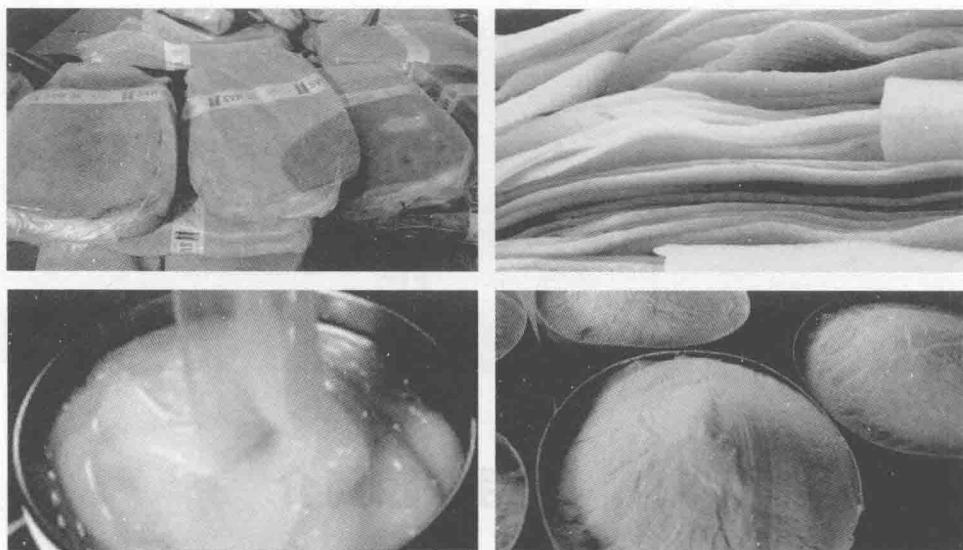


图 1-1 各种外观形态的生胶

its original length after being stretched at room temperature (18 to 29°C) to twice its length and held for 1 min before release.

1.1.1.4 生胶的其他特点

生胶是分子量在 10 万~100 万甚至 100 万以上的黏弹性物质，在室温和自然状态下有极大的弹性，而在 50~100°C 开始软化，此时进行机械加工能产生很大的塑性变形，易于将配合剂均匀地混入并制成各种胶料和半成品。这种配合后的胶料在 140~180°C 下，经过一定时间（通常为 2~40min）的硫化，转变成为有实用价值的既有韧性又很柔软的弹性体。

（注：我国习惯上把生胶、硫化胶统称为橡胶，所以本书中有时也把生胶称为橡胶。）

1.1.2 通用橡胶范畴

通用橡胶的名称是从橡胶的一种分类方法中来的，即根据橡胶的性能和用途分类，可分为通用橡胶和特种橡胶，其中通用橡胶指的是产量大、应用广、在使用上一般无特殊性能要求的橡胶。

本书中通用橡胶主要指的是天然橡胶/异戊橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和乙丙橡胶（注：由于橡胶行业的不断发展，通用橡胶的品种数量可能略有变化，如本书中将乙丙橡胶划为通用橡胶品种之中）。

1.2 通用橡胶制品原材料的组成及作用

1.2.1 原材料组成

为了使通用橡胶制品能满足使用性能的要求,更加容易地加工以及满足成本要求,通用橡胶制品原材料中,除了含有通用橡胶外(即生胶体系),通常还必须包含其他一系列的配合体系,即硫化体系、填充补强体系、软化增塑体系和防护体系,它们和生胶体系一起组成了我们通常所说的“五大体系”。

某些时候,为了实现一些特殊的目的,还会加入一些其他配合剂,如阻燃剂、着色剂、发泡剂和抗静电剂等。

(注:随着橡胶加工技术的不断发展,近年来橡胶原材料的品种也不断增多,尤其是一些加工助剂的应用不断增加,使橡胶制品原材料不断丰富,但本书中不涉及这些内容。)

1.2.2 各组分作用简介

生胶体系——是制造橡胶制品的基础材料,也称母体材料或基体材料,呈连续相;生胶的性能对最终产品的某些性能有着重大或者决定性的影响,如耐老化性、耐油性、绝缘性等。

硫化体系——与橡胶大分子起化学作用,使橡胶线型大分子交联成空间网状结构,提高性能,稳定形状,其对最终产品的性能也有着重要影响,如耐热性、弹性、耐疲劳性、抗压缩永久变形性等。

填充补强体系——通过与橡胶分子作用提高橡胶的力学性能,通过占有一定的体积分数改善加工工艺性能、降低成本等,例如提高橡胶的拉伸强度、降低挤出胀大性或压延后的收缩性等。

软化增塑体系——通过降低分子间的作用力,降低混炼胶的黏度,改善加工性能,降低成品硬度等。

防护体系——通过与老化过程中的一些物质产生化学反应,延缓橡胶老化进程,进而延缓橡胶老化,延长制品使用寿命。

其他配合剂,例如阻燃剂提高制品的阻燃性,防止火灾的发生;着色剂使制品颜色更加多变和鲜艳,提高制品的美观程度和附加值;发泡剂使制品发泡制成海绵状,柔软性更高,绝热性更好;抗静电剂提高制品的导电效率,降低静电危害等。

生胶体系

2.1 天然橡胶

2.1.1 NR 是什么

天然橡胶 (natural rubber, NR) 是从天然植物中获取的以聚异戊二烯 (polyisoprene) 为主要成分的天然高分子化合物。在橡胶工业中, 也包括以 NR 为基础, 用各种化学药剂处理的改性 NR。

地球上能进行生物合成橡胶的植物约有 20 多种, 但具有采集价值的只有几种, 其中主要是巴西橡胶树, 即三叶橡胶树, 其次是银菊、橡胶草、杜仲树等。本书中, 也即我们平时所提的 NR 指的就是来源于三叶橡胶树的天然胶, 其化学结构为顺式聚异戊二烯。值得注意的是, 杜仲树生产的 NR 为反式聚异戊二烯, 与国外的古塔波胶、巴拉塔胶均属一类。

在合成橡胶大量出现之前, NR 曾是橡胶工业及其制品的万能原料, 有“褐色黄金”之称。如今, 虽然合成橡胶产量已大大提高, 达到年产 1000 多万吨, 但 NR 仍被公认为是性能最好的通用橡胶, 在轮胎、医疗卫生用品等领域仍然是主导的原料橡胶。图 2-1 和图 2-2 分别为 2008~2016 年合成橡胶和 NR 的产量情况。

2.1.2 NR 的分类品种

NR 主要根据制造方法进行分类, 每类中又可按外观质量或理化指标进行分级。NR 的分类如图 2-3 所示, 其中通用类中的颗粒胶、烟片胶及绉片胶为目前主要应用品种。

2.1.2.1 通用类 NR 的制造

(1) 原料

通用类 NR 的制造原料首选为新鲜胶乳, 其次为杂胶。杂胶包括胶杯凝胶、

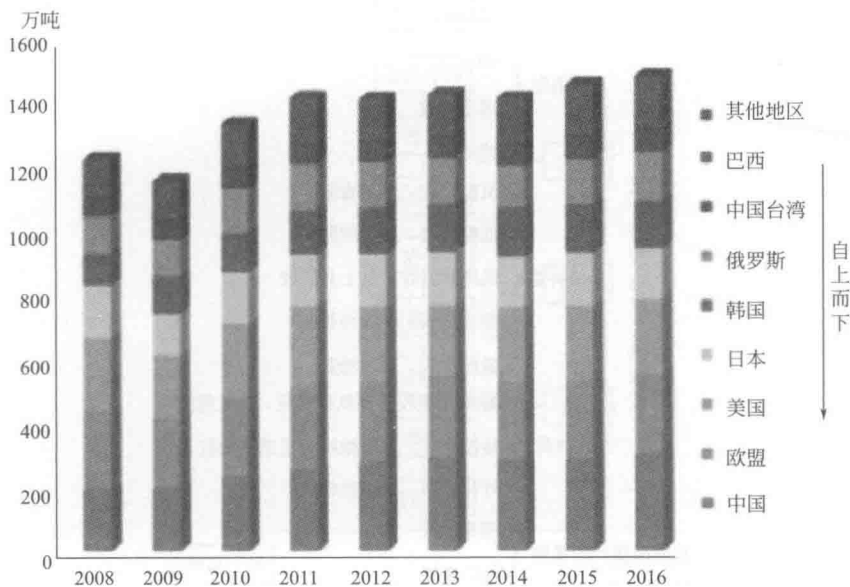


图 2-1 2008~2016 年合成橡胶产量情况

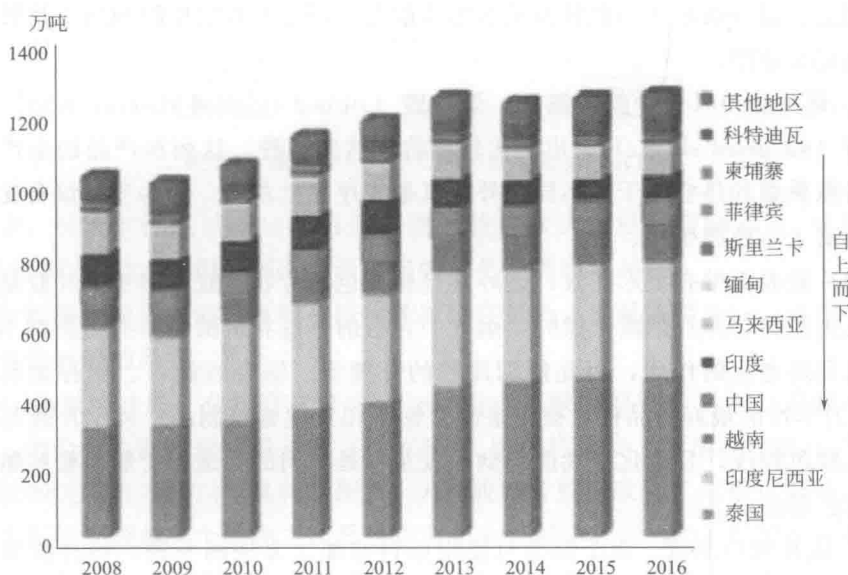


图 2-2 2008~2016 年 NR 产量情况

自凝胶块、胶线、皮屑胶、泥胶、浮渣胶以及未熏烟片胶和分级剪出的碎胶。

(2) 制造工艺

用新鲜胶乳制造的干胶质量较好，可用于制造烟片胶、风干片胶、绉片胶和颗粒胶，其制造的步骤原则相同，但各步骤的实施工艺方法不相同；用杂胶为原

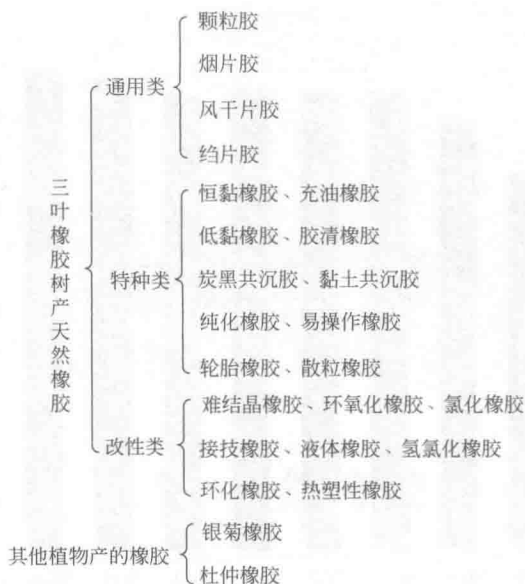


图 2-3 NR 的分类

料可制造质量等级较低的颗粒胶及杂绉片胶等。图 2-4 为烟片胶和风干片胶制胶工艺流程示意图。

① 烟片胶和风干片胶的制造。烟片胶（ribbed smoked sheets, RSS）和风干片胶（air dried sheets）是出现比较早的天然胶品种，这两种产品的生产工艺和设备除熏烟和热空气干燥不同之外，其他工序完全相同。因为生产设备比较简单，故适于小胶园生产。

烟片胶表面带有菱形花纹，是外观呈棕黄色的片状橡胶。由于烟片胶是以新鲜胶乳为原料，并且烟熏干燥时，烟气中含有的一些有机酸和酚类物质对 NR 具有防腐和防老化的作用，因此使烟片胶的片胶干、综合性能好、保存期长，是 NR 中力学性能最好的品种，被用来制造轮胎和其他橡胶制品；风干片胶与烟片胶相比颜色较浅，且硫化胶性能与烟片胶基本是相同的，适用于制造轮胎胎侧和其他浅色制品。

② 绉片胶的制造。由于制造时使用原料和加工方法的不同，绉片胶分为胶乳绉片胶和杂胶绉片胶两大类。

a. 胶乳绉片胶。胶乳绉片胶是以胶乳为原料制成的，有白绉片胶（white crepes）和浅色绉片胶（pale crepes），还有一种低级的乳黄绉片胶。其制胶工艺流程如图 2-5 所示。

用分级凝固法制得的白绉片胶（white crepes）颜色洁白，用全乳凝固法制得的浅色绉片胶（pale crepes）颜色浅黄。与烟片胶（RSS）相比，前两者杂质

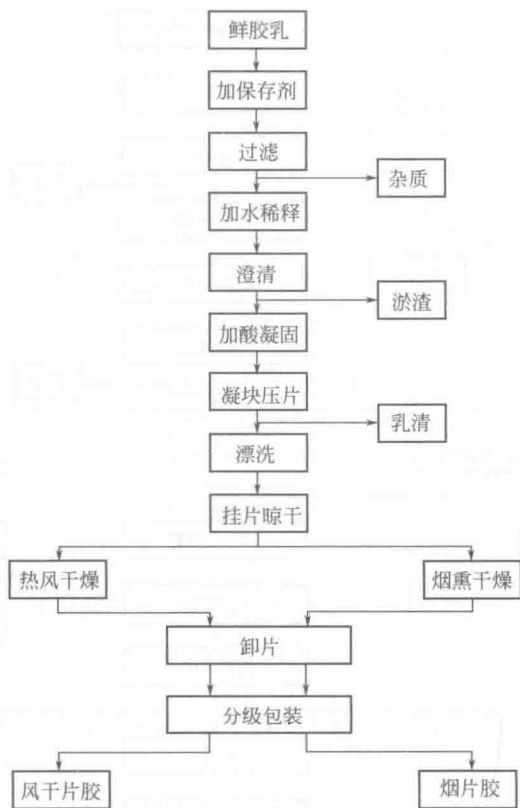


图 2-4 烟片胶和风干片胶制胶工艺流程示意图

含量少，但力学性能稍差（漂白剂会使橡胶变软，门尼黏度降低），成本更高（白帘片胶尤甚），适用于制造色泽鲜艳的浅色及透明制品。

分级凝固中得到的乳黄帘片胶因橡胶烃含量低，为低级帘片胶，通常用作制造杂胶帘片胶的原料。

b. 杂胶帘片胶。杂胶帘片胶（scrap crepes）根据原料的不同分为胶园褐帘片胶、混合帘片胶、薄褐帘片胶（再炼胶）、厚毡帘片胶（琥珀帘片胶）、平树皮帘片胶和纯烟帘片胶六个品种。图 2-6 为杂胶帘片胶制胶工艺流程示意图。

杂胶帘片胶的各个品种之间质量相差很大。其中胶园褐帘片胶是使用胶园中新鲜胶杯凝胶和其他高级胶园杂胶制成的，因此质量较好；而混合帘片胶、薄褐帘片胶、厚毡帘片胶等，因制胶原料中掺有烟片胶边角料、湿胶或皮屑胶，因此质量依次降低；平树皮帘片胶是用包括泥胶在内的低级杂胶制成的，因此杂质最多，质量最差。

总的来说，杂胶帘片胶一般颜色深、杂质多、性能低，但价格便宜，可用于制造深色的一般或较低级的制品。

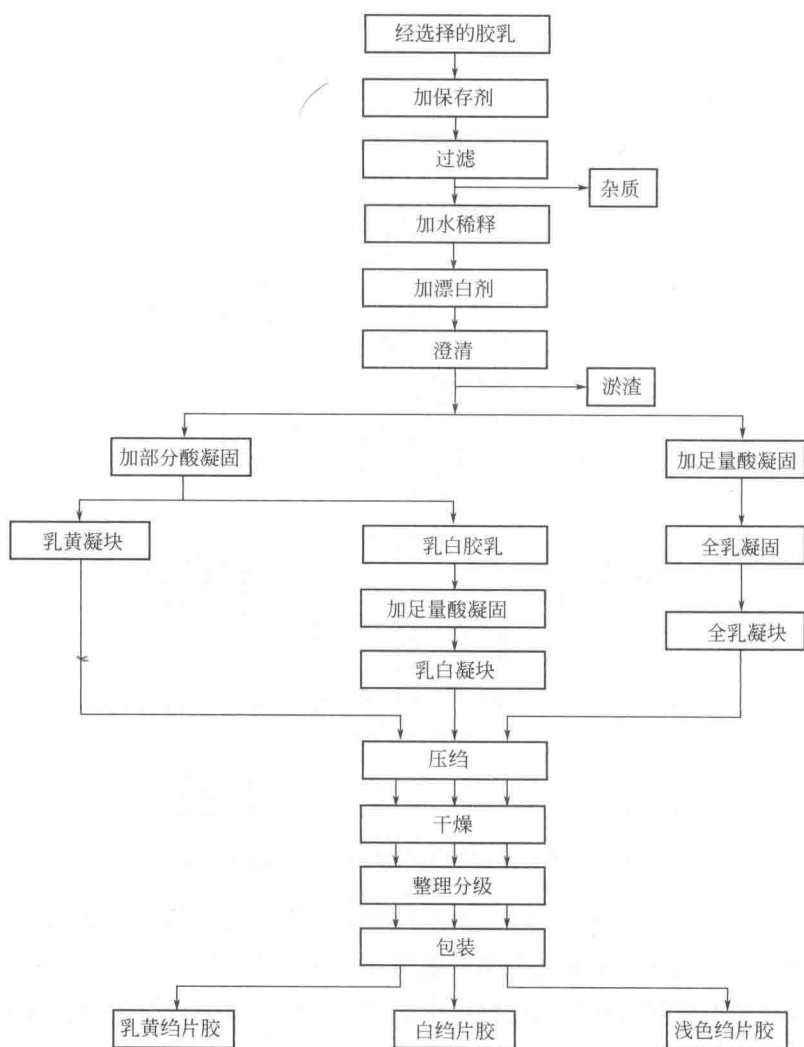


图 2-5 胶乳绉片胶制胶工艺流程示意图

③ 颗粒胶或标准马来西亚橡胶的制造。颗粒胶 (granular rubber) 或碎裂胶 (crumb rubber) 是 20 世纪 60 年代发展起来的 NR 新品种, 它是马来西亚首先生产的, 所以被命名为“标准马来西亚橡胶”, 并以 SMR 作为代号。标准马来西亚橡胶的生产是以提高 NR 与合成橡胶的竞争能力为目的的, 打破了传统烟片胶和绉片胶的制造方法和分级方法, 具有生产效率高, 成本低, 有利于大型化、连续化生产, 分级方法较科学, 有利于质量控制, 所得生胶杂质较少, 质量均一等一系列优点。因此, 颗粒胶的生产发展很快, 其产量早已超过传统烟片胶、风干片胶和绉片胶的总和。

颗粒胶的原料有两种, 即鲜胶乳和杂胶, 其中鲜胶乳制成的颗粒胶质量较

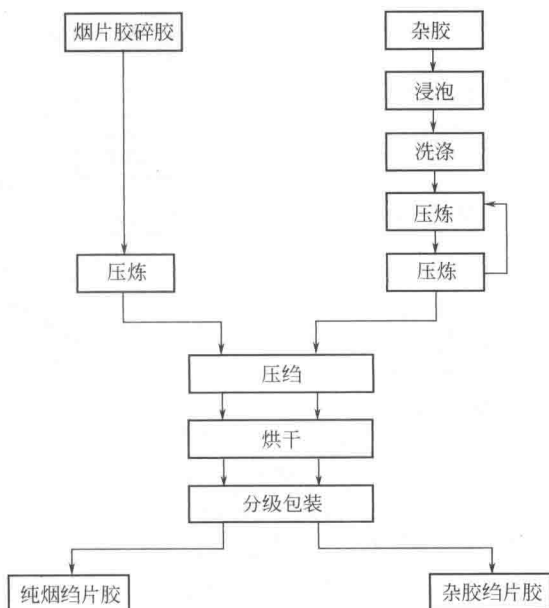


图 2-6 杂胶绉片胶制胶工艺流程示意图

好，杂胶制成的颗粒胶质量较差，用于生产中档和低档质量的产品。其制胶工艺流程如图 2-7 所示。

颗粒胶（SMR）的用途与烟片胶（RSS）相同。与烟片胶相比，颗粒胶胶质较软，易加工，但耐老化性稍差。

2.1.2.2 通用类 NR 的分级

(1) 烟片胶、绉片胶的分级方法

国际上按照其生胶制造方法及外观质量进行分级。具体品种介绍如下。

烟片胶（RSS）：分为 NO.1X、NO.1、NO.2、NO.3、NO.4、NO.5 及等外七个等级，其质量按顺序依次降低。

胶乳绉片胶：以胶乳为原料生产的白绉片胶和浅色绉片胶，共分为十个等级。其中包括薄白绉片胶 NO.1X、NO.1；浅色绉片胶薄、厚两类各有 NO.1X、NO.1、NO.2、NO.3 之分，号数越大，黄色程度越深。

杂胶绉片胶：以杂胶为原料生产的胶园褐绉片胶薄、厚两类各有 NO.1X、NO.2X、NO.3X 等六个等级，号数越大，褐色程度越深，质量越差。

(2) 马来西亚标准橡胶分级法

马来西亚标准橡胶分级方法是以天然生胶的理化性能为分级依据，能较好地反映生胶的内在质量和性能，现已被采用为国际标准 NR 分级法。其中以机械杂质含量和塑性保持率（PRI）为分级的重要指标。塑性保持率是表示生胶的