

〔苏联〕Д.П.费久金 等著

橡胶

性能
技术
工艺
和
的

中国石化出版社

橡胶的技术性能和工艺性能

〔苏联〕Д.П.费久金 等著

刘约翰 译

朱敏 校

中国石化出版社

内 容 提 要

本书总结了苏联和其它国家有关橡胶配方设计的大量实际经验,论述了各种通用橡胶和特种橡胶的性能、适用领域和各种配合剂对胶料的工艺性能和硫化胶的技术性能的影响,以及如何通过配方和工艺手段,使硫化胶在静态和动态下具有高的力学性能、耐寒性、耐热性、耐化学品性、耐油性、耐辐射性和耐燃性等。

本书可供从事合成橡胶和橡胶加工以及橡胶制品使用的广大工程技术人员、研究人员阅读;也可供大专院校有关专业、职工大学和培训班的广大师生参考。

本书内容丰富,实用性强,也可做为橡胶配方设计手册用。

橡胶的技术性能和工艺性能

〔苏〕Л.Л.费久金 等著

刘约翰 译

朱敏 校

●
中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

●
787×1092毫米 32开本 8³/₄印张 195千字 印1—2850

1990年12月北京第1版 1991年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-156-8/TQ·084 定价:4.45元

译 者 的 话

在橡胶加工部门,胶料配方设计是一项非常重要的工作。它直接影响橡胶制品的性能,使用寿命和成本。

本书详细地阐述了胶料配方的设计方法。前两章介绍了现有各种橡胶的适用领域、胶料的配合原则和工艺性能以及硫化胶的力学性能。第三章至第七章详细介绍了耐寒、耐热、耐水、耐气体、耐腐蚀、耐燃和耐辐射性等硫化胶的设计方法及其试验方法。本书对广大橡胶工程技术人员,尤其对橡胶配方设计人员颇有参考价值。故将其译出,供我国橡胶工程技术人员参考,希望对橡胶工业生产、科研和教学工作有所裨益。

本书承华南理工大学朱敏教授审校。

由于译者水平所限,译文中难免有不当和错误之处,恳请读者批评指正。

3-A057/01

序 言

目前，橡胶制品已广泛应用于国民经济的各个部门。橡胶制品的加工和应用，必须保证硫化胶具有预定的技术性能为前题。而硫化胶性能的优劣，则取决于胶料配方。所以，制备符合一定性能要求（这些要求经常是互相矛盾的）的硫化胶，是一项极重要的任务。

因此，设计最佳胶料配方和制定最适宜的混炼条件，就具有特别重要的意义。由于对胶料中各组分间相互作用的基本机理尚不十分清楚，常常不能预知胶料的工艺性能和硫化胶的技术性能。胶料配方设计，一向单凭设计者的经验。所以，一个优秀的工艺师，不但应当总结个人工作中的实践经验，而且还应当善于借鉴世界各国文献中所介绍的规律和大量的试验资料。

本书试图总结在研制具有预定性能的胶料和硫化胶方面的基本趋势。和已知的一些专著不同，本书是按“指定要求——保证达到指定要求的途径”这一方式撰写的，并首次探讨了使硫化胶具有耐水性、耐有机介质性、耐热性、耐寒性、耐辐射性和耐燃性等性能的胶料配方的设计方法。

书中的大量参考资料，不仅对从事橡胶制品制造的专业技术人员有用，而且对橡胶制品的使用者亦有帮助。

第一和四～七章由Φ. A. 马赫利斯撰写；第二和第三章由费久金撰写。作者衷心感谢A. A. 董卓夫教授和B. A. 谢尔什聂夫教授对书稿提出的宝贵意见。

作 者

目 录

第一章 胶料的配合原则和工艺性能.....	1
第一节 胶料配方	1
一、橡胶的选择	5
二、硫化体系的选择	5
第二节 胶料的硫化性质	21
一、胶料组分对其硫化性质的影响	24
二、防止硫化返原	33
第三节 胶料的塑弹性	35
第二章 硫化胶的力学性能	41
第一节 硫化胶在静态负荷下的力学性能	42
一、硫化体系的影响	45
二、填充剂的影响	46
三、软化剂的影响	48
四、以各种橡胶为基础的硫化胶	50
第二节 硫化胶在动态负荷下的力学性能	70
一、弹性滞后性能	72
二、疲劳强度性能	86
第三节 耐磨性	95
一、胶种的影响	98
二、填充剂和软化剂的影响	101
第三章 硫化胶的耐寒性	103
第一节 耐寒性的测定方法	104
第二节 胶料配方对耐寒性的影响	106
一、以异戊二烯橡胶为基础的硫化胶	112

二、含丁二烯橡胶的硫化胶	112
三、以丁苯橡胶为基础的硫化胶	113
四、以丁腈橡胶为基础的硫化胶	114
五、以氯丁橡胶为基础的硫化胶	118
六、以有机氧化物为基础的硫化胶	119
七、以聚链烯烃为基础的硫化胶	120
八、以丙烯酸酯橡胶为基础的硫化胶	121
九、以氟橡胶为基础的硫化胶	122
十、以有机硅橡胶为基础的硫化胶	124
十一、以其它橡胶为基础的硫化胶	126
第四章 硫化胶的耐热性	128
第一节 热老化时硫化胶力学性能的变化	131
一、以异戊二烯橡胶为基础的硫化胶	132
二、以丁苯橡胶为基础的硫化胶	135
三、以丁腈橡胶为基础的硫化胶	137
四、以氯丁橡胶为基础的硫化胶	140
五、以有机氧化物为基础的硫化胶	141
六、以乙丙橡胶为基础的硫化胶	144
七、以氯磺化聚乙烯橡胶为基础的硫化胶	147
八、以丁基橡胶为基础的硫化胶	147
九、以丙烯酸酯橡胶为基础的硫化胶	151
十、以氟橡胶为基础的硫化胶	152
十一、以有机硅橡胶为基础的硫化胶	155
第二节 硫化胶在压缩变形时的耐热老化性	159
一、以不饱和橡胶为基础的硫化胶	161
二、以有机氧化物为基础的硫化胶	167
三、以乙丙橡胶为基础的硫化胶	168
四、以氯磺化聚乙烯橡胶为基础的硫化胶	170
五、以丁基橡胶为基础的硫化胶	170

六、以丙烯酸酯橡胶为基础的硫化胶	172
七、以氟橡胶为基础的硫化胶	172
八、以有机硅橡胶为基础的硫化胶	175
第三节 硫化胶在高温和静态负荷下力学性能的变化	178
第五章 硫化胶的化学稳定性	183
第一节 硫化胶的耐有机介质性	183
一、硫化胶的耐溶剂性	190
二、硫化胶的耐燃料油性	193
三、硫化胶的耐矿物油性	197
四、硫化胶的耐合成油性	201
五、有机液体中的添加剂对硫化胶性能的影响	204
第二节 硫化胶的耐水性	205
一、硫化胶的吸水性能	205
二、硫化胶在高温水中的性能变化	209
第三节 硫化胶的耐化学腐蚀介质性	215
第四节 硫化胶的耐气态介质性	219
第五节 硫化胶的腐蚀活性	226
第六章 硫化胶的耐燃性	231
第一节 聚合物燃烧规律性	232
第二节 胶料组成对耐燃性的影响	234
第三节 硫化胶燃烧时烟雾和有毒气体的生成	241
第七章 硫化胶的耐辐射性	242
第一节 胶料组成对耐辐射性的影响	244
一、胶种的影响	244
二、硫化体系的影响	250
三、填充剂的影响	252
四、软化剂的影响	253
第二节 硫化胶辐射老化的防护	255
参考文献	259

第一章 胶料的配合原则和工艺性能

胶料为多组分体系，由橡胶和各种配合剂组成，其中每一种组分都起一定的作用。硫化体系能保证硫化作用的进行，即使单个的橡胶大分子通过化学交联，形成统一的空间网络，从而使可塑的粘弹性胶料转变成高弹性的硫化胶。填充剂能保证硫化胶具有指定的力学性能，改善胶料的工艺性和降低胶料成本。软化剂可保证胶料具有必要的工艺性能，也可降低胶料成本。增塑剂能提高硫化胶的耐寒性，同时还起软化剂的作用。抗氧剂、抗臭氧剂、热稳定剂和抗射线剂，能提高硫化胶的耐老化性能，并能对各种类型的老化起到防护作用。

胶料应符合下列主要要求：

保证硫化胶具有指定的技术性能；

在胶料制备和制成成品的过程中工艺性能良好；

价格便宜；

所用橡胶和各种配合剂易得；

劳动生产率高，在加工制造过程中耗能最少；

符合卫生标准。

第一节 胶料配方

最普通的胶料通常含有下列组分：

橡胶（或几种橡胶并用）；

硫化体系，其中包括：硫化剂、第一促进剂和第二促进

剂、硫化活性剂；卤化氢接受体（使用含卤橡胶时）；

填充剂；

软化剂或增塑剂；

工艺添加剂，其中包括：分散剂、增粘剂和骨架材料粘合剂、制品气泡消除剂；防（模型和金属接触面）腐蚀剂、脱模剂和防止粘辊筒的物质等。

热、热氧化、臭氧、辐射、生物老化等各种老化作用的防护剂。

有些胶料配合剂除本身的主要作用外，还能起其他作用。例如，硫化体系（促进剂TMTD和氧化锌）的相互作用产物是一种有效的防老剂。炭黑可以起防老剂的作用，而二氧化硅（白炭黑）可以作为粘合体系的组分。液态氯化石蜡既是防焦剂又是软化剂。

此外，因胶料配方的不同，有些组分可能起完全相反的作用。例如，促进剂M和DM，对异戊二烯橡胶和丁苯橡胶的硫磺硫化起促进作用，但对氯丁橡胶和氯化丁基橡胶则起延迟硫化的作用。用二元胺和亚乙基硫脲硫化含卤橡胶时，氧化镁可促进硫化作用，但用氧化锌和促进剂TMTD硫化氯化丁基橡胶时，氧化镁则起延迟硫化作用。加入极少量的普通促进剂或胺类防老剂，将延迟或终止丁基橡胶胶料的树脂硫化作用。

用硫磺和促进剂硫化丁基橡胶胶料时，加入含羟甲基的树脂会有同样的作用。

胶料的用途和由其制造制品的工艺不同时，其配合剂的组成和配合量是完全不同的。通过配方设计，只能在一定范围内，提高以每种具体橡胶为基础的硫化胶的性能。也就是说，胶料的其它配合剂，仅只有助于橡胶性能的最充分的发挥。

橡胶和配合剂对胶料和硫化胶各种性能的影响是不同的。由于在每种具体情况下，胶料和硫化胶的各种性能并非同等重要，而只是某些性能重要，因此在设计胶料配方时，首先应选择那些和这些性能关系最大的配合剂。

现将对各种胶料和硫化胶的性能影响最大的配合剂列举如下：

胶料

自粘性	填充剂，改性剂
挺性	填充剂，软化剂
加工温度下的粘度 （流动性）	填充剂，软化剂
压出、压延和硫化时的收缩率	填充剂
耐焦烧性、硫化速度和硫化程度、抗返原性	硫化体系 防焦剂
贴合粘性（粘辊性）	增粘剂，抗粘附剂，软化剂
和纤维及金属的粘合性	硫化体系，粘合剂
混炼和成型时的生产率、能耗和成本	填充剂，软化剂，硫化体系

硫化胶

弹性强度性能和耐磨性	填充剂，软化剂
疲劳强度性能	硫化体系，防护剂，填充剂
硬度	填充剂，软化剂
耐寒性	增塑剂，硫化体系

耐热性

耐石油介质、水和化

学腐蚀性介质性

耐候性

耐辐射性

耐燃性

耐霉菌性

热物理性能和电性能

硫化体系, 防护剂

硫化体系, 填充剂

抗氧剂, 抗臭氧剂

抗射线剂

阻燃剂

防霉剂

填充剂

在橡胶工业中, 应用几十种橡胶和数百种配合剂。将不同的橡胶和各种配合剂进行组合时, 便可制得工艺性能不同的胶料和技术性能各异硫化胶。这与硫化体系的选择关系甚大, 因为采用不同种类的有机促进剂并用时, 可以在宽广的范围内改变胶料的工艺性能。

为了降低胶料的成本, 可以选择最便宜的橡胶和降低胶料的含胶率。为此, 可以多用炭黑和软化剂, 并采用无机填料^[1]。但是, 这样做会降低硫化胶的技术性能(图1-1)^[1]。

加入防护剂或采用降低硫磺用量的硫化体系时, 会增加胶料成本。

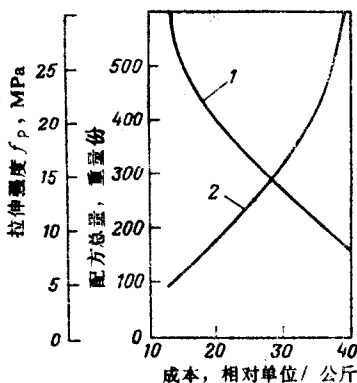


图 1-1 以100重量份橡胶为基础的胶料, 各组分的总量(1)和拉伸强度(2)与胶料成本的关系

由此可见, 胶料的研究应包括:

确定硫化胶符合制品工作性能要求的主要性能和次要性能, 以及这些性能指标值的范围;

选择橡胶品种;

确定胶料适合于制造工艺过程所必须的工艺性能, 这些性能指标值的范围;

选择能保证胶料和硫化胶达到指定性能的配合剂。

下面简述选择橡胶品种和硫化体系的基本原则, 以及关于胶料的组分对胶料的工艺性能和硫化胶的技术性能的影响的资料。

文献〔2~10, 7~21〕介绍了各种橡胶和配合剂的性质、结构和工艺特点。

一、橡胶的选择

设计胶料配方时, 应选择能保证硫化胶达到指定技术性能的、最廉价易得的橡胶, 选择时可参考表1-1。表中所列的橡胶, 是按符合指定要求递降的顺序排列的。

通常, 硫化胶必需的技术性能和胶料必需的工艺性能, 要通过两种或三种橡胶并用才能获得。例如, 二烯类橡胶同一部份三元乙丙橡胶并用, 可提高其硫化胶的耐臭氧性; 而添加氯化丁基橡胶, 则可提高其气密性。欲提高耐燃性, 可在胶料中加入氯丁橡胶或聚氯乙烯。

丁苯橡胶胶料中添加聚丁二烯橡胶, 可增加丁苯橡胶硫化胶的耐寒性, 添加异戊二烯橡胶, 则可提高其粘着性。在异戊二烯橡胶胶料中, 加进聚丁二烯橡胶和丁苯橡胶, 可增加其胶料的挺性, 提高其硫化胶的耐磨性。

二、硫化体系的选择

硫化体系应能保证硫化胶具有指定的技术性能和胶料具有指定的工艺性能。硫化胶的技术性能依从于硫化体系的组分, 决定于硫化胶空间网络的结构及其完整性。要形成具有一定交联键的空间网络, 可采用专门选择的硫化体系。采用

表 1-1 指定使用条件用的橡

次要 要求	主 要					
	硬度	强度	撕裂强度	耐磨性	耐寒性	耐热性
硬度		ПУ, ТЭП, ПИ, БСК, ПХП	ПУ, ТЭП, ПИ, ПХП	ПУ, ПБ, ПИ, БСК	ПБ, КК, ПИ, ПХП, БСК, ПУ	ФК, КК, АК, ЭПТ(К), БК, ПХП
强度	ПУ, ТЭП, ПИ, БСК, ПХП		ПУ, ТЭП, ПИ ПХП	ПУ, ПИ, ПБ, БСК, ПХП	ПБ, ПИ, БСК, ПХП, ПУ	ФК, ЭПТ, (К), БК, ХСПЭ, ПХП
撕裂强度	ПУ, ТЭП, ПИ, ПХП,	ПУ, ТЭП, ПИ, ПХП		ПУ, ПИ, ХСПЭ, ПХП	ПИ, ПХП, ПУ, ПБ	ФК, БК, ХСПЭ, ЭПТ, ПХП
耐磨性	ПУ, ПБ, ПУ, ПИ, ПИ, БСК, БСК, ПХП, ПХП ПБ	ПУ, ПИ, ПХП, ХСПЭ			ПБ, ПИ, ПХП, БСК, ПУ	ФК, ХСПЭ, ЭПТ(К), АК, ПХП, БК
耐寒性	ПИ, ПБ, ПИ, ПБ, БСК, ПХП, ПХП БСК	ПИ, ПХП, ПУ	ПБ, ПИ, ПУ, БСК, ПХП			КК, ФК ② ЭПТ(К), БК ХСПЭ, АК ②,

胶品种的选择

要		求				
耐燃料和耐油性	耐水性	不透气的	耐候性和耐臭氧性	电阻	耐辐射性	耐燃性
ПУ, ФК, ЭХГК, БНК, АК, БНК, ПХП	ЭПТ(К), БК, ФК, ПУ, АК, ЭХГК, ПИ, БСК	ФК, БК, ПУ, АК, ЭХГК, ПИ	ФК, ЭПТ(К), ХСПЭ, ПУ, АК, БК	ПИ, БСК, ПБ, БК, ЭПТ(К), КК	ПУ, ПИ, БСК, БНК	ПХП, ХСПЭ, ФК, ЭХГК
ПУ, ФК, ЭХГК, БНК, АК, БНК, ПХП	ЭПТ(К), БК, ФК, ЭХГК, ПИ, БСК	БК, ПУ, ФК, ЭХГК, ПИ, ПХП	ПУ, ЭПТ(К), ХСПЭ, БК, ФК, ПБ, ПХП	ПИ, БСК, ЭПТ(К), ПБ, БК	ПУ, ПИ, БСК, БНК	ПХП, ХСПЭ, ФК, ЭХГК
ПУ, ЭХГК, БК, БНК, АК, ЭПТ(К), ПХП, ФК	БК, ФК, ЭХГК, БНК, ПИ	БК, ЭХГК, ПУ, ПХП, ФК, ПИ, ФК	ПУ, ХСПЭ, ЭПТ(К), БК, ПХП, ФК, ЭПТ(К)	ПИ, БК, ЭПТ(К), БСК, ПБ	ПУ, ПИ, БСК, БНК	ПХП, ХСПЭ, ЭХГК
ПУ, ФК, АК, БНК, ХСПЭ, ПХП	ЭПТ(К), БК, БНК, ПБ, ПИ, БСК	ФК, ПУ, ПБ, ПИ, ХСПЭ, ПХП, БНК	ПУ, ПУ, ЭПТ(К), ПБ, ФК, АК, ЭПТ(К), ПХП	ПИ, БСК, ПБ, ЭПТ(К), БК	ПУ, ПИ, БСК, БНК	ХСПЭ, ПХП, ФК
ФК, К, ПУ, ЭПТ(К), ЭХГК, БНК ^② , АК ^② , ПХП	БК, БК, БНК ^② , ПБ, ПИ, БСК	БК, ЭХГК, ПУ, ПХП, ПБ, ПИ, БК	КК, ЭПТ(К), ПУ, ХСПЭ, БК, ЭПТ(К), ПХП	ПИ, КК, ПБ, БСК, БК	КК ^② , ПИ, БСК, БНК ^②	КК, ПХП, ХСПЭ, ЭХГК

次要	主 要					
要求	硬度	强度	撕裂强度	耐磨性	耐寒性	耐热性
耐热性	ФК, АК, ЭПТ(К) ХСПЭ, БК, ПХП	ЭПТ(К), ПХП, ФК, ХСПЭ, БК	ПХП, ХСПЭ, БК, ЭПТ(К), ФК	ЭПТ(К), ХСПЭ, ПХП, ФК, АК	КК, БК, ЭПТ(К), ХСПЭ, ПХП	
耐燃料 和耐油 性	ПУ, ФК, ЭХГК, БНК, АК, ПХП	ПУ, БНК, ХСПЭ, ПХП, ФК, ЭХГК	ПУ, ПХП, ХСПЭ, ЭХГК, БНК, ФК	ПУ, ХСПЭ, ПХП, ФК, АК, БНК, ЭХГК	ФКК, ПХП, БНК ^② , ПСК, ЭХГК, ПУ	ФК, ФКК, АК, ЭХГК, БНК, ПХП
耐水性	ЭПТ(К), ПИ, БК, ПИ, БСК, БНК, ПБ,	ЭПТ(К), ПИ, БСК, БНК, БК	ПИ, БК, БНК, ХСПЭ, ЭПТ(К)	ПИ, ПБ, ЭПТ(К), ХСПЭ, БСК	ПБ, ПИ, ЭПТ(К), БК, БНК ^② , БСК	ФК ^② , ЭПТ (К), БК, БНК, ХСПЭ
不透 气 性	ПУ, БК, ЭХГК, БНК, ПИ, БСК	БНК, ПХП, БК, ФК, ЭХГК, ХСПЭ	ПИ, ПХП, БК, ЭХГК, БНК, ХСПЭ	ПУ, ПБ, ПИ, ХСПЭ, ПХП, БСК	ПБ, БК, ЭХГК, БНК ^② , ПИ, ПХП	ФК, БК, ЭХГК, АК, ЭПТ (К), ХСПЭ
耐候性 和耐奥 氧 性	ЭПТ(К), ХСПЭ, ПУ, БК, ПХП	ПУ, ЭПТ(К), ХСПЭ, БК, ПХП	ПУ, ПХП, БК, ЭПТ(К), ХСПЭ	ПУ, ЭПТ, ХСПЭ, ПХП	КК, ЭПТ(К), БК, ПХП, ХСПЭ, ПУ	КК, ФК, АК, ЭПТ(К), ХСПЭ, БК

要 求						
耐燃料和耐油性	耐水性	不透气的	耐候性和耐臭氧性	电 阻	耐辐射性	耐燃性
ФК, ФКК, ЭХГК, АК БНК	ФК ^② ЭПТ(К), БК, БНК	ФК, БК, ЭХГК, АК, ХСПЭ, ЭПТ(К)	ФК, ЭПТ(К), КК, АК, ХСПЭ, БК	КК, БК, ЭПТ(К), ФК, ХСПЭ	КК ^② , ЭПТ(К), БНК	КК, ФК, ХСПЭ, ЭХГК, ПХП
	ФК, БНК, АК, ХСПЭ, ПХП	ФК, ЭХГК, ПУ, АК, БНК, ПХП	ФК, ФКК, ПУ, ЭХГК, АК, ХСПЭ	ФКК, ФК, ХСПЭ, АК, БНК, ЭХГК	ПУ, БНК	ФКК, ФК, ЭХГК, ХСПЭ, ПХП
ФК, БНК АК, ХСПЭ		БК, ФК, ЭПТ(К), БНК, ПИ, БСК	ЭПТ(К), ФК, БК, ХСПЭ, АК	ПИ, БСК, ПБ, БК, ЭПТ(К)	ЭПТ(К), ФК, БНК, ПИ, БСК	ХСПЭ
ФК, ПУ, ЭХГК, ПСК, АК, БНК	ФК, БК, ЭПТ(К), БНК, ПИ, БСК		ФК, ЭХГК, АК, ПУ, ЭПТ(К), БК	ПИ, БСК, БК, ПБ, ЭПТ(К), ФК	ПУ, ПИ, БНК, БСК, ЭПТ(К)	ФК, ЭХГК, ПХП, ХСПЭ
ФК, ПУ, ЭХГК, ФКК, АК, БНК	ЭПТ(К), ФК, БК, АК, ХСПЭ, БНК	БК, ФК, ЭХГК, ПУ, АК, ХСПЭ		КК, ЭПТ(К), БК, ФК, ХСПЭ	ПУ, ЭПТ(К), КК ^②	КК, ФК, ЭХГК, ХСПЭ, ПХП