

橡胶胶料工艺性能的控制与调节

[苏] M.Л. 乌拉尔斯基 P.A. 戈列里克 A.M. 布卡诺夫 著



化学工业出版社

橡胶胶料工艺性能的 控制与调节

M.Л. 乌拉尔斯基
〔苏〕 P. A. 戈列里克 著
A.M. 布卡诺夫
胡又牧 译
欧阳光 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了橡胶加工各阶段中橡胶胶料工艺性能的控制、调节、稳定的方法,系统总结了橡胶制品加工过程中可能出现的各种类型工艺问题及其消除方法。对橡胶工艺性能的原理及测试方法也作了简明的阐述。

本书可供橡胶工业及有关部门工程技术人员、管理干部并广大职工阅读,也可供橡胶专业大专院校及中专学校师生参考。

Уралский М.Л., Горелик Р.А., Букапов А.М.
Контроль и Регулирование Технологических Свойств

Резиновых Смесей

М., «Химия», 1983.

橡胶胶料工艺性能的控制与调节

胡又牧 译

欧阳光 校

责任编辑: 张玉崑

封面设计: 许 立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张5 字数115千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印 数1—1,920

ISBN 7-5025-0644-6/TQ·383

定 价2.50元

前 言

橡胶是最重要的现代结构材料之一，它在国民经济各个领域及日常生活中都得到了应用。橡胶制品具有独特的综合性能：在较宽的温度范围内及形变条件下能保持非常高的弹性，耐疲劳性，耐磨性，不透水性和不透气性，耐各种有害介质的作用。这一切保证了工业橡胶制品需求量的持续增长及其规格品种的更新与扩大。在工业橡胶制品的需求与生产厂家满足这种需求的可能性之间往往存在着矛盾，因为这些制品的生产过程劳动强度很大，工序繁多，而且基本工艺过程的自动化程度不高。工业橡胶制品生产的另一特点是其产品品种繁多而且性能各异。

为解决国民经济所必需的工业橡胶制品的供应问题，必须采取旨在更新设备、强化生产及大幅度提高产品质量的一系列组织措施和技术措施。橡胶制品的质量取决于装备的型号及状况、原材料的质量、生产组织及职工素质等，但是，配方及胶料的准备与加工起着特殊的作用，这些决定着现代橡胶生产的工艺水平。

胶料——用于制备橡胶制品的基础原料，是橡胶与各种化学物质（即配合剂）的复杂组合体。胶料组分（配方）决定着它的工艺性能及制品的物理机械性能与使用性能，而工艺性能又决定着胶料加工行为的特征，可见，它是胶料最重要的质量指标。

因此，在生产实践中，制定与贯彻一整套措施来保证橡胶

制品生产各主要阶段对胶料工艺性能进行连续而有效的控制，具有特殊的现实意义。

现阶段橡胶工业发展的特点是提高整个生产工艺过程中受控操作的比重。橡胶制品厂必须结合具体的生产条件，不断地装备分析与控制橡胶胶料质量的最新仪器。实施受控操作的速度也正在不断提高。

但是，在这方面所积累的生产经验实际上至今尚未系统总结，缺乏选择这种测试方法还是另一种测试方法的介绍，对使用不同仪器测定有关弹性体工艺性能的测试结果缺乏统一的见解。

在加工过程中，为提高胶料加工过程中的稳定性，对胶料工艺性能进行定向调节是决定工业橡胶制品质量的重要生产步骤。在生产中，采用配方—工艺调节方法，也就是在配方中加入既能改善与稳定胶料工艺性能，又不致影响产品性能的专用加工助剂，得到了推广。

在橡胶工业中各种加工助剂的应用已积累了丰富的经验，但这些经验至今尚未系统化，有关的资料散见于各种期刊、工厂报告以及科研总结中。

奉献给读者的本书总结了工业橡胶制品生产中，在橡胶工艺性能控制与调节方面积累的现代生产经验。

书中阐述了胶料的工艺性能，橡胶与配合剂的结构特征以及加工过程中各种结构的转化对工艺性能的影响。本书对在生产实践条件下应用现代仪器控制弹性体的工艺性能给予了足够的重视。对于胶料配方中应用各种加工助剂的实例，本书也作了详尽的叙述。

本书缺点在所难免，对本书内容提出意见与建议的读者，作者深表谢忱。

本书所用符号

ФТИ——工业橡胶制品	η_0 ——有效粘度
НК——天然橡胶	n ——流动指数
СК——合成橡胶	K ——稠度指数
БК——丁基橡胶	$\dot{\gamma}_k$ ——剪切临界速度
БСК——丁苯橡胶	τ_k ——剪切临界应力
ИХИ——氯丁橡胶	G_c ——剪切模量
СКА——丙烯酸酯橡胶	G_e ——弹性模量
СКБ——丁钠橡胶	$\theta_{p, \lambda}$ ——平均松弛时间
СКД——顺丁橡胶	f_k ——内聚强度
СКИ——异戊橡胶	f_p ——假定拉伸强度
СКН——丁腈橡胶	ε ——相对变形
СКУ——聚氨酯橡胶	$\overline{M}$ ——平均分子量
СКФ——氟橡胶	$\overline{M}_w$ ——重均分子量
СКЭП——乙丙橡胶	$\overline{M}_n$ ——数均分子量
СКЭПТ——三元乙丙橡胶	$\overline{M}_\eta$ ——粘均分子量
ТД——工艺添加剂	$\overline{M}_c$ ——临界分子量
НТД——低分子工艺添加剂	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ——多分散度
ОТД——低聚物工艺添加剂	G ——橡胶中凝胶含量
ЗП——硫化延缓剂	θ ——橡胶中凝胶剪切稳定性指标
γ ——剪切形变	φ ——体积分数
$\dot{\gamma}$ ——剪切速度	P ——可塑性
τ ——剪切切向应力	ЖД——德弗刚性
τ_0 ——流动极限	ЭД——德弗弹性恢复
σ ——剪切法向应力	ML——门尼粘度
η ——牛顿粘度	M ——扭转力矩
η_0 ——最大牛顿粘度	

目 录

前言

本书所用符号

第一章 胶料组分 1

1.1 橡胶的结构与基本性能 1

1.2 填充剂 10

1.3 增塑剂 18

1.4 硫化剂、促进剂及活性剂 20

第二章 橡胶及胶料的工艺性能 24

2.1 胶料的流变性能 24

2.2 胶料的粘附性能及摩擦性能 47

2.3 胶料的硫化性能 52

2.4 胶料工艺性能的预测 54

第三章 胶料工艺性能的控制方法 56

3.1 塑性测定法 56

3.2 转子型粘度测定法 58

3.3 毛细管粘度测定法 69

3.4 拉伸测定法(强度测定法) 72

3.5 胶料粘附性能的测定 73

3.6 胶料工艺性能的快速检验 74

3.7 用不同方法测得的胶料工艺性能指标的相关性 77

3.8 胶料工艺性能生产控制的发展前景 79

第四章 胶料工艺行为的调节措施及半成品质量各工序的控制 82

4.1 胶料的制备(混炼) 82

4.1.1 开炼机混炼 83

4.1.2 在密炼机中制备胶料 88

4.2 混炼的质量控制	92
4.3 压延过程的调节与控制	99
4.4 压出过程的调节与控制	103
4.5 注压过程的调节与控制	107
第五章 调节胶料工艺性能的配方方法	114
5.1 低分子单功能工艺添加剂	115
5.1.1 早期硫化延缓剂(防焦剂)	115
5.1.2 提高胶料粘合性及内聚强度的低分子改性剂	121
5.2 多功能低分子工艺添加剂	125
5.3 低聚物工艺添加剂	130
5.4 高分子工艺添加剂	135
参考文献	150

第一章 胶料组分

胶料是以聚合物为基础的多组分体系，其中分散着各种化学物质——配合剂^{〔1~3〕}。

天然橡胶、合成橡胶及类橡胶原料构成了聚合物基础。

胶料是由5~92%（重量份）的生胶与各种配合剂混炼而成的。根据不同的用途，配合剂可分为填充剂、增塑剂和硫化剂等^{〔1〕}，这种分类并不严格，因为同一种配合剂可能具有几种不同的功能。

胶料的成分决定着它的工艺性能以及由它所制得的成品的物理机械性能和使用性能。

胶料工艺性能不仅取决于其原料的种类与用量，而且橡胶和配合剂的结构特性、以及它们之间相互作用的性质同样也起着十分重要的作用，后一因素对胶料的形态具有决定性的影响。确定胶料成分、结构与性能之间的相互关系是现阶段橡胶生产工艺发展中最重要任务，这一任务的解决使合成具有给定工艺性能及技术性能的弹性体有了可能，同时又有助于大大简化及强化工艺，提高橡胶制品的质量。

本章简述对工艺性能有决定性影响的胶料成分，如生胶、填充剂、增塑剂、硫化剂和硫化促进剂。主要集中阐述橡胶及填充剂的结构特征。

1.1 橡胶的结构与基本性能

橡胶是由为数众多的相同基团化合而成的高分子化合

物^[1,3~5]。工业上用的天然橡胶及合成橡胶是各种低分子有机物和无机物在高聚物介质中的高粘度溶液。橡胶的性质取决于它的组成、化学结构、分子及超分子结构^[1,5]。

天然橡胶中，除高分子碳氢化合物外，还含有胶乳凝固后残留的低分子非橡胶成分：脂肪酸、甾体化合物、胡萝卜素、含氮物（蛋白质及其分解产物——氨基酸）、矿物质（Na、K、Ca、Mg、P、Fe、Cu和Mn的化合物）及水分。

在合成橡胶工业产品中不含蛋白质、甾体化合物、胡萝卜素和聚酯类化合物等，但它含有合成防老剂、残余单体、乳化剂及催化剂。低分子组分的存在对橡胶的性质有着显著的影响。例如脂肪酸有利于配合剂的分散，它能降低胶料粘性，活化待硫化的胶料。多价金属化合物能催化氧化过程，天然橡胶中的蛋白质及聚酯是氧化抑制剂，它还能促进橡胶的硫化。

构成橡胶的单体的性质决定着橡胶的化学结构。由两种或两种以上单体共聚而成的橡胶，包括丁腈橡胶、丁苯橡胶和三元乙丙橡胶，其中每个组分的含量及其分布特征对材料性能有着重要的影响。橡胶的化学结构决定于其硫化过程的特征及物理性能，其中包括强度，介电穿透性，导热及导温性，透气及透蒸气性，耐光、耐臭氧、耐油及耐汽油性，可燃性，耐酸和耐碱性。

聚合物链的微观结构、分子量、分子量分布、支化度、立体交联结构（凝胶相）的含量都能说明橡胶分子结构的特征。

聚合物的微观结构可理解为分子链的基本链节相互排列和交替的构成与特性^[5]。橡胶的微观结构对胶料的硫化性能、弹性滞后性能及低温下伸张时的结晶能力均有明显的影响，而且分子链的规整性是最重要的结构因素。例如，高含量的分子链节呈反式1,4排列的橡胶（氯丁橡胶、反式聚丁二烯橡胶、古

塔波胶) 具有优异的结晶能力。相应的顺式1, 4聚合物虽然也具有较高的结晶能力, 但其结晶速度及最大结晶度随分子链中顺式链节含量的减少而降低。含30~70%顺式链节的弹性体不结晶。共聚物的结晶能力低于均聚物。

工业用弹性体的分子量约为 $10^5 \sim 10^6$ 数量级。近来, 为了制得不同的橡胶制品, 愈来愈广泛地应用分子量为 $10^3 \sim 10^4$ 的所谓低分子橡胶^[5~7]。

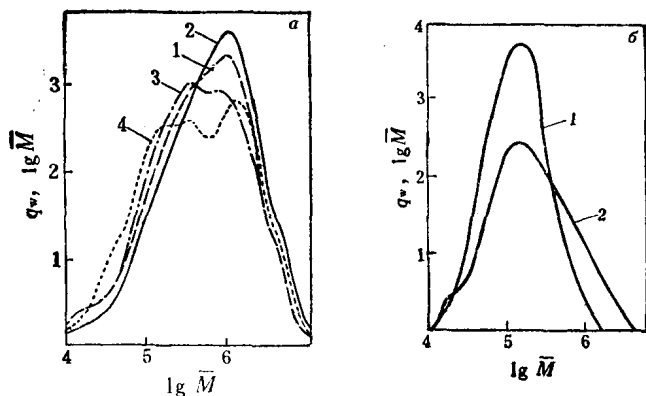


图 1.1 不同重均分子量天然橡胶 (a) 与丁苯橡胶 (b) 的分子量分布曲线

- a: 1 $\bar{M}_w = 8.0 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 13.5;$
 2 $\bar{M}_w = 9.97 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 11.6;$
 3 $\bar{M}_w = 7.98 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 15.7;$
 4 $\bar{M}_w = 8.63 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 19.1$
- b: 1 $\bar{M}_w = 9.93 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 10.9;$
 2 $\bar{M}_w = 7.34 \times 10^5, \bar{M}_w/\bar{M}_n = 14.8$

实际上,所有的合成橡胶及天然橡胶都是多分散体系,也就是说,它们都是不同分子量的大分子的混合物。分子量 M 对于任一种橡胶都只代表某种平均值,其数值决定于其测试方法,分别为数均分子量 $\overline{M}_n$ 、重均分子量 $\overline{M}_w$ 及粘均分子量 $\overline{M}_v$ 。对于大多数橡胶来说 $\overline{M}_n < \overline{M}_w$,而 $\overline{M}_w \approx \overline{M}_v$ 。

橡胶的多分散性在定量上可以是分子量分布的函数,也就是将含有一定分子量的大分子相对重量或数量分数 $q_w(M)$ 对分子量作图(图1.1)。 $q_w(M)-M$ 函数一般称为分子量分布(MMP)。MMP峰的宽度代表 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比值,反映橡胶的多分散性程度。

橡胶也可以用乳液聚合法制得^[5]。此法聚合机理的特点在于,对导致形成支化结构的二次反应起着重要作用。从数量上表征橡胶支化程度的是支化度,它是支化链节数与总链节数的比值。例如,对于 $\overline{M}=2 \times 10^5$ 的乳液聚合聚丁二烯橡胶(CKA)来说, $g \approx 10^{-6}$;当分子量 $\overline{M}=1.5 \times 10^6$ 时, $g \approx 1.2 \times 10^{-5}$ ^[5]。对于丁腈橡胶(CKH-26)来说,当 $\overline{M}=2.5 \times 10^5$ 时, $g=0$;当 $\overline{M}=1.27 \times 10^6$ 时, $g \approx 3.5 \times 10^{-6}$ 。

在乳液聚合过程中,当支化结点的浓度超过凝胶点的极限值时,在体系中单个胶乳粒子范围内,产生胶体大小的交联结构——微粒凝胶^[5~7]。对于工业橡胶制品,其微粒凝胶的大小及分子量与合成条件有关,其相应的值为 $2 \sim 5 \times 10^3 \text{ \AA}$ 及 $10^7 \sim 10^8$ 。

使用多相催化体系进行溶液聚合时,形成“溶液微粒凝胶”。它的产生是由于大分子链在催化剂粒子表面上吸附并相互作用的结果。溶液微粒凝胶的粒子的中心为实心核,有一定量的线型分子的自由端基粘附其上部。与乳液聚合微粒凝胶相比较,溶液聚合的微粒凝胶的主要特点在于其分子量及支化度

均较高，两种微粒凝胶的结构如图1.2所示。

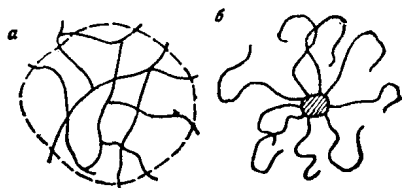


图 1.2 弹性体中微粒凝胶结构示意图

a—在单个胶乳粒子中交联反应形成的乳液聚合微粒凝胶；**b**—在多相催化体系聚合时形成的溶液聚合微粒凝胶

鉴于微粒凝胶的分子量为 $2 \sim 7 \times 10^7$ ，即使它在聚合物中的含量不大，也能对橡胶分子量分布特性及多分散度产生重要影响。从分子量分布曲线来看，由于微粒凝胶的存在，出现第二峰（双峰性，见图1.1），在这种情况下，由于 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的平均值异常高（ >10 ），为了准确评价橡胶的多分散度，需要分别计算线型分子及微粒凝胶的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值。

在橡胶中，由于微粒凝胶粒子的相互聚结的结果，形成大粒凝胶（图1.3），大粒凝胶这样的结构非常不均一，它取决于微粒凝胶粒子的交联密度、排列的紧密程度、微粒凝胶粒子大

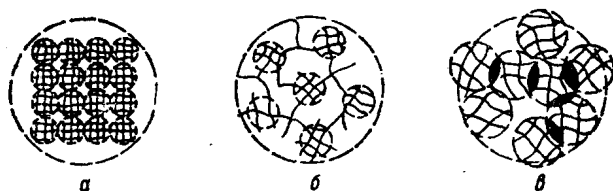


图 1.3 大粒凝胶形成时微粒凝胶粒子的排列

a—高交联粒子；**b**—低交联粒子；**c**—“覆盖”粒子

表 1.1 工业生产的橡胶的基本参数

指 标	天然橡胶 НК	异戊橡胶 СКИ-3	顺丁橡胶 СКД	丁钠橡胶 СКБ	丁苯橡胶 БСК	丁腈橡胶 СН	氯丁橡胶 ПХП	乙丙橡胶 СКЭП
密度, kg/m ³	913	913	900~920	900~920	900~990	943~986	1200~1240	850~870
链节含量, % (重量)								
1,4-顺式	98	92~99	93~98	10~15	7~12	12	11.7~12.8	—
1,4-反式	0	0~4	2~4	15~25	72	80	86.0~87.2	—
1,2-	0	0~2	2~4	65~70	15~21	8	0.1~0.7	—
3,4-	2	1~3	0	0	0	0	0.5~1.2	—
凝胶含量, % (重量)	40	30	0	12~40	8	9	0~80	0
$M_n \cdot 10^{-3}$	14~26	3.5~13	2.7~13	13~20	10~25	2~8	3~7	0.7~1.5
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	20	1.7~3.0	1.6~3.0	30~60	5~10	10	3.0~10	2~5
玻璃化温度, °C	-70~-72	-66~-69	-95~-110	-48~-54	-11~-70*	-7~-55**	-40~-45	-58~-68
最大结晶速度的温度 °C	-25	-25	-55~-60	—	—	—	-10	—
结晶熔化温度 °C	40	25	-3~-30	—	—	—	40~65	—
分子量分布	双峰	双峰	单峰	双峰	双峰	双峰	双峰	单峰

* 与结合苯乙烯或 α -甲基苯乙烯含量有关。

** 与结合丙烯腈含量有关。

分子链段相互扩散而形成的过渡层的存在,以及粒子间化学键合的数值^[5]。这些问题在文献[5~9]中已作了详尽的阐述^[5~9]。

工业生产的橡胶的基本特性如表1.1所示。

用专门的结构化助剂在胶乳粒子中进行大分子的定向交联而形成体型交联结构的弹性体在工业上已获得了广泛的应用。这类弹性体称为横键交联橡胶^[8~10]。

生产横键交联橡胶时,广泛应用含活性反应基团的物质(如乙烯基苯、二丙烯基邻苯二甲酸酯、四甲基丙烯酸酯等)作交联剂(结构化剂)。横键交联橡胶也可以在高转化度,在不使用分子量调节剂的条件下或者对胶乳进行 γ 射线照射通过乳液聚合制得。调节交联剂用量或照射剂量可以得到具有所需要交联度的胶乳,这种胶乳凝固后制成凝胶含量十分高的(接近90%)的橡胶。这类胶乳一般可与一定比例的普通弹性体胶乳进行混合,这样可以在很大范围内调节橡胶的交联结构及其性能。

与一般弹性体不同,横键交联橡胶的主要工艺性能取决于它的体型交联结构的特征。文献[8]指出,此类橡胶的工艺性能直接与其所含凝胶的含量 G 及其剪切稳定性 θ 有关,后一指标通过橡胶(一般在实验室炼胶机上于30℃左右塑炼10分钟)在剪切变形时其凝胶含量的变化来加以测定。在表1.2中列举了各种横键交联橡胶分子特性值及其凝胶剪切稳定性指标 θ 值。

根据橡胶的性能及其应用范围可分为通用橡胶(天然橡胶、聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶和丁二烯丙烯交替共聚橡胶^[11,12])及特种橡胶(丁腈橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶等)。通用橡胶用于生产量大面广的橡胶制品,特种橡胶用于生产特种性能的橡胶制品,如较

表 1.2 各种横键交联橡胶的大粒凝胶含量平均分子
量 (M_n) ; 平衡溶胀值 (θ_p) ; 大粒凝胶剪切稳定
性指标 (θ) 溶解组分的含量 (S)^[8]

橡胶	$G, \%$	$M_n \times 10^{-4}$	θ_p	θ	$S, \%$
丁腈橡胶 (СКН-40СНІ)	84.2	3.8	12.6	1.0	15.8
丁苯橡胶 (СКС-3-ПІС)	71	1.47	26.0	0.23	29.0
氯丁橡胶 Наприт ВС	90.0	3.2	12.7	1.0	10.0
氯丁橡胶 (Бутахлор МЕ-20)	40.0	2.4	22.0	1.0	60.0

高的耐各种腐蚀性介质作用的橡胶制品和气密性好的橡胶制品^[1,4,5] (表1.3)。

横键交联橡胶属于特种橡胶的特殊品种, 它的应用仅仅是为了改善胶料的工艺性能 (参见第五章)。

改变不同的配方, 如加入一定的硫化剂, 改变填充剂及增塑剂组分, 应用不同的防老剂和防焦剂等都可以调整胶料及硫化胶的各种性能。可是, 只有正确地选择胶料才能保证工业橡胶制品各种必要的稳定性和耐用性, 这一点在参考文献中有详细介绍^[1,2]。

在制定胶料的生产配方时, 一定品种的橡胶或橡胶并用体系的应用取决于制品的技术性能、作用性能和经济指标以及胶料稳定的工艺性能。必须指出, 橡胶的选择有时也与国民经济的总行情有关。

用来制造最常用的工业橡胶制品的橡胶品种列举如下。

制品名称	橡胶品种
橡胶及橡胶金属减震器 包胶金属辊	顺丁橡胶、异戊橡胶、天然橡胶 氯丁橡胶、天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、
辅助性的非受力部件	氯丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶
挠性接头、套管及橡胶 防护用品	丁腈橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、三元乙丙橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶
装饰用品	氯丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶
汽车配件及生活用品 运输带	丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶 异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶
各种非模压密封制品	丁苯橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶
滑动支撑	异戊橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶
各种橡胶板	丁苯橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶
传动带	异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶
各种耐压夹布胶管	氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶
橡胶及橡胶金属受力部件	异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶