

橡胶助剂手册

中国化工学会橡胶专业委员会 组织编写



化学工业出版社

橡胶助剂手册

中国化工学会橡胶专业委员会 组织编写

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶助剂手册/中国化工学会橡胶专业委员会组织编写.
北京: 化学工业出版社, 2000.4
ISBN 7-5025-2715-X

I. 橡… II. 中… III. ①橡胶助剂-手册②胶乳助
剂-手册 IV. TQ330.38-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 50701 号

橡胶助剂手册

中国化工学会橡胶专业委员会 组织编写

责任编辑: 宋向雁

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化工出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 25¼ 字数 680 千字

2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2715-X/TQ·1192

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编写人员名单

第一章	吕百龄	
第二章	吕百龄	姜明晖
第三章	余传文	曹振纲 欧育湘（第三节）
第四章	蒲启君	
第五章	李炳炎	
第六章	蒲启君	
第七章	董诚春	
第八章	魏邦柱	

内 容 提 要

本书重点围绕通过使用助剂来改善橡胶产品性能、降低消耗这一基本原则，介绍了国内外橡胶工业使用的各种橡胶助剂和胶乳助剂。以应用特点为主，按照橡胶助剂的类别分别介绍每种助剂的名称、性能、在橡胶加工中的应用要点（包括用途、用法、注意事项等）以及商品牌号和生产厂。本书首次将操作系统助剂作为橡胶助剂的一个类别作全面介绍，这类助剂将是未来我国橡胶助剂发展的重点，极具参考和实用价值。书末附相关索引。

本书的主要读者对象为橡胶行业从事配方设计、工艺管理及产品开发的工程技术人员。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 历史	1
第二节 分类	3
第三节 现状与前景	4
主要参考文献	7
第二章 硫化体系助剂	8
第一节 概述	8
第二节 硫化剂	10
一、元素硫、硒、碲	10
二、含硫化合物	15
三、有机过氧化物	22
四、醌类化合物	42
五、胺类化合物	45
六、树脂类	50
七、金属氧化物	60
八、其他硫化剂	60
第三节 促进剂	66
一、二硫代氨基甲酸盐	66
二、黄原酸盐	111
三、秋兰姆	117
四、噻唑类	137
五、次磺酰胺	153
六、胺及醛胺缩合物	171
七、胍类	180
八、硫脲类	189
第四节 活性剂	199
主要参考文献	227

第三章 防护体系助剂	229
第一节 概述	229
第二节 防老剂	230
一、胺类防老剂	230
(一) 萘胺系	230
(二) 喹啉系	234
(三) 二苯胺系	240
(四) 对苯二胺系	251
二、酚类防老剂	269
(一) 烃化单核酚	269
(二) 烃化双核酚	272
(三) 烃化多核酚	276
三、杂环类防老剂	279
四、亚磷酸酯类防老剂	283
五、其他类防老剂	286
第三节 阻燃剂	293
一、概述	293
二、溴系阻燃剂	294
三、氯系阻燃剂	299
四、磷系阻燃剂	305
五、无机阻燃剂	307
第四章 操作系统助剂	314
第一节 概述	314
一、前言	314
二、增塑剂(软化剂)基础	314
(一) 增塑剂(软化剂)的结构与作用	314
(二) 增塑剂(软化剂)的分类与性质	314
(三) 物理增塑机理	316
(四) 化学增塑机理	317
(五) 增塑剂与软化剂作用的区别	318
(六) 我国橡胶增塑剂的开发	319
三、分散剂	319
四、均匀剂	320

五、增黏剂	320
(一) 概念	320
(二) 增黏剂分类	320
(三) 烷基酚醛树脂的增黏机理	321
(四) 长效、耐湿、高性能增黏剂	324
六、防焦剂	324
(一) 橡胶加工与防焦剂	324
(二) 防焦剂的品类与性能	324
(三) 防焦剂 CTP 的防焦机理	325
第二节 增塑剂	326
一、石油系列增塑剂	326
二、松香系列增塑剂	331
三、植物油系列增塑剂	336
四、有机酸类增塑剂	339
五、酯类增塑剂	342
六、皂类增塑剂	354
七、氯化物类增塑剂	355
八、化学增塑剂(塑解剂)	357
第三节 分散剂	360
第四节 均匀剂	361
第五节 增黏剂	362
一、石油树脂	362
二、烷基酚-乙炔树脂	365
三、烷基苯酚甲醛树脂	368
四、固马隆-茛树脂	371
五、松香树脂	372
六、萜烯树脂	373
七、改性二甲苯树脂	374
第六节 脱模剂	376
第七节 防焦剂	378
第五章 补强填充体系助剂	391
第一节 炭黑	391
一、概述	391

(一) 炭黑的性质及其同胶料性能的关系	392
(二) 炭黑的分类、命名及技术标准	396
二、油炉法炭黑	400
三、热裂解法炭黑	440
(一) 热裂法炭黑	440
(二) 乙炔炭黑	444
四、气炉法炭黑	446
五、接触法炭黑	447
六、橡胶用炭黑新品种	450
第二节 白炭黑	454
第三节 无机补强剂和填充剂	461
一、概述	461
二、天然产品	464
三、沉淀法产品	488
四、金属氧化物	499
第四节 有机补强剂和填充剂	507
主要参考文献	517
第六章 黏合体系助剂	519
第一节 概述	519
一、概念	519
二、分类	521
三、黏合力	522
四、黏合机理	524
五、白炭黑在黏合中的作用	538
第二节 间-甲-白体系黏合剂	540
一、间苯二酚给予体黏合剂	540
二、亚甲基给予体黏合剂	549
三、白炭黑	558
第三节 钴盐黏合促进剂	559
第四节 三嗪类黏合剂	565
第五节 浸渍黏合剂	567
第六节 胶黏剂	574
第七章 其他助剂	582

第一节 发泡剂和发泡助剂	582
一、有机发泡剂	582
(一) 偶氮化合物	582
(二) 磺酰肼类化合物	587
(三) 亚硝基化合物	590
(四) 脲基化合物	592
(五) 其他类型发泡剂	595
二、无机发泡剂	598
(一) 碳酸盐	598
(二) 亚硝酸盐	601
三、发泡助剂	601
第二节 消泡剂(干燥剂)	604
第三节 着色剂	605
一、无机着色剂	606
二、有机着色剂	613
三、荧光树脂颜料	628
第四节 芳香剂	629
第五节 防霉剂	634
第六节 防白蚁剂	638
第七节 润滑剂和脱模剂	640
一、无机润滑剂(隔离剂)	640
二、有机润滑剂	641
三、聚合物润滑剂	646
第八节 隔离垫布处理剂	648
第九节 制品表面修饰剂	650
第十节 模具清洗剂	652
主要参考文献	654
第八章 胶乳助剂	655
第一节 表面活性剂	656
一、阴离子表面活性剂	657
(一) 磺酸盐类	657
(二) 硫酸酯盐类	660
(三) 羧酸盐类	661

(四) 磷酸酯盐类	661
二、非离子表面活性剂	662
三、阳离子表面活性剂	665
四、两性表面活性剂	666
(一) 两性咪唑啉衍生物	667
(二) 表面活性甜菜碱	668
(三) 氨基酸类表面活性剂	669
(四) 卵磷脂	670
第二节 分散剂	671
一、主要分散剂	671
二、部分分散剂新产品	682
第三节 稳定剂和乳化剂	685
一、常用的稳定剂和乳化剂	686
二、部分稳定剂和乳化剂新产品	701
第四节 湿润剂	704
一、主要湿润剂	705
二、部分湿润剂新产品	708
第五节 起泡剂、稳泡剂、发泡剂	709
第六节 消泡剂、抗泡剂、抗蹼剂	713
一、有机硅乳液消泡剂	714
二、聚硅氧烷聚醚共聚型消泡剂	717
三、常用的消泡剂、抗泡剂和抗蹼剂	718
四、部分消泡剂、抗泡剂和抗蹼剂新产品	721
第七节 增稠剂和膏化剂	725
一、常用的增稠剂和膏化剂	726
二、部分增稠剂、黏度稳定剂和退黏剂、膏化剂新产品	732
第八节 防腐剂和保存剂	733
一、常用的防腐剂和保存剂	733
二、部分保存剂新产品	738
第九节 凝固剂、胶凝剂和热敏剂	739
一、常用的凝固剂、胶凝剂和热敏剂	739
二、部分凝固剂、胶凝剂和热敏剂新产品	746
第十节 胶乳制品表面处理剂	747

一、常用隔离剂和防黏剂·····	748
二、胶乳制品表面卤化处理·····	752
三、胶乳制品表面润滑剂·····	753
四、部分防黏剂、隔离剂和润滑剂新产品·····	756
主要参考文献·····	759
中文索引·····	761
英文索引·····	782

第一章 绪 论

第一节 历 史

橡胶助剂是橡胶工业主要原材料之一。它的历史与整个橡胶工业的发展，尤其是与天然橡胶和合成橡胶的发展有着密切的关系。

天然橡胶的发现首推欧洲人哥伦布 (Christopher Columbus)。他在 1493 ~ 1496 年期间发现美洲新大陆第二次返航时，在海地 (Haiti) 看到土著人用“流泪树”上流出的乳液经烟熏干燥制成的球做游戏，并用以制成防雨布和防水鞋。这一最早的发现被记录在历史著作中。

橡胶作为一种有实用价值的材料，应当归功于美国人固特异 (Charles Goodgear) 和英国人韩可克 (Thomas Hancock)，他们俩分别于 1839 年和 1843 年先后发现橡胶与硫黄共热能变为硬实而有弹性的物质，并把这一现象正式命名为“硫化”。从此，硫黄作为橡胶的主要硫化剂，一直沿用了一个半世纪至今。

1840 年，帕克 (Alexander Parkes) 发现用一氯化硫能硫化橡胶，这一过程勿需加热，故称之为“冷硫化”。

1881 年，罗列 (Thomas Rowley) 发现氨能加速橡胶硫化。1908 年，奥斯特瓦尔德 (Wa Ostwald) 获得苯胺作为硫化促进剂的专利，同时发现，它还可用作橡胶抗氧剂。1914 年，博格 (Boggs) 发现胺类，如 β -萘胺和对苯二胺可同时用作促进剂和防老剂。

1912 年，霍夫曼 (Fritz Hofmann)、德布鲁克 (K. Delbrück) 和包格曼 (M. Bögmann) 发现二硫代氨基甲酸盐可用作促进剂。奥斯特洛梅斯连斯基 (Ostromislensky) 发现有机过氧化物如过氧化苯甲酰及芳香硝基化合物也能使橡胶硫化。1915 年他还最早使用烷基黄原酸锌作促进剂。

1920 年，布鲁尼 (Bruni) 和罗迈尼 (Romani) 在意大利，1925

年塞布雷 (Sebrell) 和贝福德 (Bedford) 在美国先后获得硫醇基苯并噻唑作促进剂的专利。在这期间, 莫罗尼 (Molony) 发现使用秋兰姆作促进剂可用于低硫配方, 后用于无硫硫化体系。

综合性能最好的次磺酰胺促进剂是 1931 年德国拜耳公司 (Bayer AG) 发明的。它一问世就受到世界各大轮胎公司的关注, 沿用半个多世纪, 迄今尚无新类型能替代。

最早发现的防老剂是苯胺。由于氨基有毒性, 为降低其毒性, 发展了一系列苯胺的衍生物。

1924 年, 威克尔曼 (Winkelmann) 和格雷 (Gray) 开发 3-羟基丁醛- α -萘胺 (即防老剂 AH), 获得了广泛应用。

1928 年, 洛宾森 (Robinson) 开发了苯基- α -萘胺 (即防老剂 A)。1932 年, 卡可特 (Calcott) 和道格拉斯 (Doglass) 开发了丁醛苯胺 (即防老剂 DA)。1933 年, 切斯诺柯夫 (Chesnokov) 开发了苯基- β -萘胺 (即防老剂 D)。

综合性能最好的防老剂是 1937 年发明的对苯二胺类防老剂, 又称为“4000 系列防老剂”, 如 4010、4010NA、4020 和 4030 等。这类防老剂不仅抗氧、抗臭氧, 也抗屈挠龟裂。但会使橡胶变色, 有一定程度的污染性。

第一个非污染型防老剂 (酚类) 是 1931 年发现的, 后来又发现了一些完全不污染的取代酚类防老剂以及醇酯、苄醚和咪唑类非污染型防老剂。

其他助剂主要品种还有 1941 年偶氮脒作发泡剂被介绍, 1943 年异氰酸酯黏合剂问世, 1966 年 Cohedur 黏合剂出现以及 1970 年三嗪促进剂开发成功等等。

炭黑是补强剂的主要代表, 在橡胶工业中其用量仅次于生胶。它最早出现在中国, 早在 3000 多年前殷朝甲骨文中就有“烟灰”的记载。当然在古代中国其用途主要是作为书写用墨汁的原料。

1740 年, 美国用鱼油、树脂、焦油作原料, 生产灯烟炭黑。1872 年, 美国建立 Hydro Carbon Black 公司, 用天然气作原料生产炭黑。

1910 年, 英国轮胎公司将炭黑用于轮胎, 意外发现炭黑对橡胶

有补强作用，从此炭黑用量大增。

最早使用的炭黑是天然气槽法炭黑。随着合成橡胶用量的扩大，使用槽法炭黑遇到困难。1947年，菲利普公司（Philippe Co.，）开发出以芳烃重油为原料的油炉法炭黑，实现了原料由天然气到石油，产品由槽法到炉黑的转化。炉黑的出现，确立了现代炭黑工业的基础。

1972年，新工艺炭黑以第三代炭黑的面目出现，它不仅使燃料油和原料油达到更合理的应用，使炭黑收率显著提高，而且还给橡胶制品带来某些优良性能。在理论上，也使人们对炭黑的结构、比表面积、表面活性等有了新的认识。它的出现使炭黑工业的发展上到一个新的高度。

含硅化合物是补强剂中一类很有前途的产品。1949年由美国发明生产的“白炭黑”，其主要化学成分是二氧化硅。近年来研究发现，用德国德固萨公司（Degussa Co., Ltd.）发明生产的 Si-69 改性“白炭黑”，被法国米其林公司（Michelin Co., Ltd.）成功地用来制造绿色轮胎（Green Tyre），其节油率比一般子午线轮胎提高 5%，轮胎寿命与汽车寿命相同。

在特殊用途助剂中，最重要的一类是增进橡胶/纤维、橡胶/金属黏合的黏合剂。这类产品中最重要的是 60 年代德国拜耳公司开发的 Cohedur A、RS、RL 系列“间甲白”体系黏合剂，和 80 年代英国铭坚公司（Manchem Co.,）开发的包括环烷酸钴、硬脂酸钴、癸酸钴和硼酰化钴在内的 Manobond 系列钴盐黏合剂等。

橡胶助剂发展至今，已形成包括硫化、防护、补强、黏合、工艺操作和特殊用途在内的 6 个大类、30 多个剂种、2000 多个品种的体系。广大从事橡胶配方研制的工作者可以根据产品性能的要求和工艺条件的需要在如此广阔的范围内任意选用。

第二节 分 类

橡胶助剂按其作用，大体上可以分为下述 6 个大类。

(1) 硫化助剂 包括硫化剂（交联剂）、促进剂、活性剂和防焦剂等。

(2) 防护助剂 包括抗氧剂、抗臭氧剂、抗屈挠龟裂剂、光稳定剂、紫外光吸收剂、有害金属抑制剂、物理防老剂、防白蚁剂、防霉剂等。

(3) 补强助剂 包括炭黑、白炭黑(含硅化合物)、金属氧化物、无机盐、树脂等。

(4) 黏合助剂 包括间甲白体系和钴盐体系黏合剂和胶黏剂。

(5) 工艺操作助剂 包括塑解剂、增容剂、增塑剂、软化剂、均匀剂、润滑剂、分散剂、增黏剂、隔离剂、脱模剂等。

(6) 特殊助剂 包括着色剂、发泡剂、消泡剂、增稠剂、膏化剂、湿润剂、乳化剂、稳定剂、凝固剂、热敏剂、抗蹊剂、防腐剂、保存剂、阻燃剂、抗静电剂和芳香剂等。

按是否具有功能性作用,也可以简单地分为以下两大类。

(1) 功能型助剂 包括上述硫化、防护、补强、黏合和特殊作用 5 大类助剂。它赋予胶料某种功能。

(2) 操作型助剂 仅指上述第(5)类助剂。它对胶料性能基本上没有影响,仅对工艺操作性能有影响。

上述每一类助剂又可以根据其作用程度的强弱来分类,也可以按其化学组成来分类。如促进剂,既可按其硫化速度分为超促进剂、半超促进剂、中速促进剂和迟延性促进剂,又可按其化学组成为醛胺类、胍类、噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类、黄原酸类和次磺酰胺类等。

补强剂中炭黑的分类既可以根据生产工艺方法的不同分为槽法炭黑、炉法炭黑和热裂法炭黑,又可以根据其结构、性能不同分为高结构超耐磨炉黑、低结构中超耐磨炉黑、易混槽黑和细粒子热裂法炭黑等。国际上应用最普遍、比较科学的分类法是美国材料试验学会(ASTM)的分类命名法。详见第五章。

第三节 现状与前景

橡胶助剂的消耗量取决于生胶的消耗量。1995 年,全世界生胶消耗量约为 1500 万 t,按橡胶助剂用量占生胶耗量 4% 计算,共耗橡

胶助剂 60 万 t (不包括炭黑、白炭黑等补强剂)。其中防老剂占 50%, 促进剂占 40%, 其他助剂占 10%。从使用方向来看, 65% 用于轮胎, 18.5% 用于工业制品, 6% 用于胶鞋, 3.5% 用于乳胶制品, 1% 用于电线电缆。按地区分布来看, 亚洲占 36%, 欧洲占 32%, 美洲占 30%, 非洲仅占 2%。

世界上最大的橡胶助剂公司有四家, 即美荷联营的惠利实公司 (Flexsys Co.)、美国尤尼劳尔公司 (Uniroyal Ltd.)、德国拜耳公司 (Bayer A. G.) 和斯洛伐克的波特里密克斯公司 (Petrimech Ltd.)。

我国的橡胶助剂工业是建国以后依靠自己的力量发展起来的。1952 年, 南京化工厂和沈阳新生化工厂分别投产了防老剂 A 和促进剂 M。1958 年以后, 开发投产了防老剂 H、DNP、4010, 促进剂 TETD、CZ、NOBS。70 年代, 兰州、重庆、牡丹江相继建起了助剂厂。为配合子午线轮胎攻关, 完成了几十个新型助剂的配套开发。经过 40 多年的努力, 现已发展成为由南京化工厂、沈阳东北助剂总厂、四川染料厂、兰化有机厂四大基地和上百个中小企业构成的一个比较完整的行业。

1995 年, 我国橡胶行业耗胶量达 137 万 t, 其中天然橡胶 75 万 t, 合成橡胶 62 万 t。生产轮胎 5500 万套, 其中子午线轮胎 760 万套。与之相适应, 我国橡胶助剂 (不包括补强剂) 产量达 6 万 t, 其中促进剂 2.5 万 t, 防老剂 3.0 万 t, 其他助剂 5000t。到 2000 年, 耗胶量将达到 180~200 万 t, 助剂需求量将达到 7.36~8.42 万 t, 其中需促进剂 3.36~3.84 万 t, 防老剂需 3.33~3.81 万 t, 其他助剂需 6700~7700t。

橡胶助剂发展的方向: 品种主要发展高效、多功能型的。如促进剂重点发展安全性好、硫化速度快、硫化胶性能好的次磺酰胺类; 防老剂重点发展长效、综合性能好的“4000”系产品; 其他助剂重点发展工艺操作型。为适应混炼工艺设备的改进, 剂型应发展造粒和复配型, 为便于区别可制成彩色母粒。为改善橡胶产品外观, 使之色彩多样化, 应发展不变色、不污染的助剂, 有时污染与性能不能兼顾, 就应在使用时加以综合平衡。当前国际橡胶行业对环境保护的要求越来越