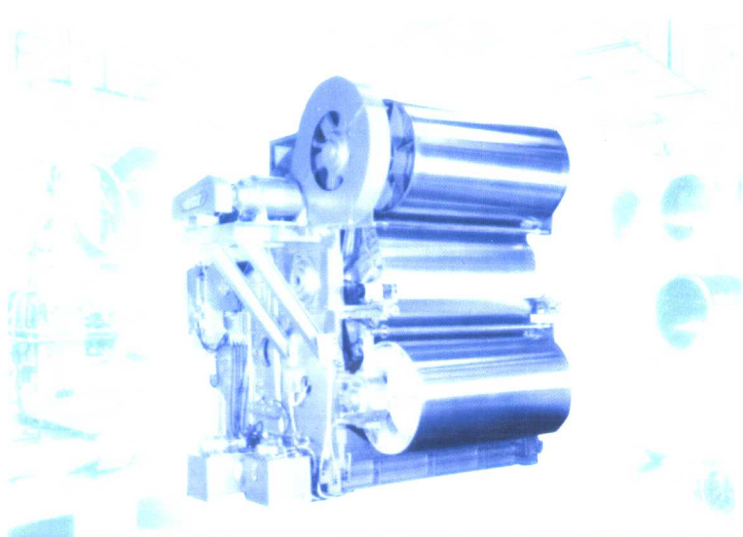


杨清芝 主编

实用橡胶工艺学



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

实用橡胶工艺学

杨清芝 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实用橡胶工艺学/杨清芝主编. —北京: 化学工业出版社,
2005. 4
ISBN 7-5025-6939-1

I. 实… II. 杨… III. 橡胶加工-工艺学 IV. TQ330.5
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 029220 号

实用橡胶工艺学

杨清芝 主编

责任编辑: 宋向雁 李晓文

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 29¼ 字数 552 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6939-1

定 价: 58.00 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

前 言

近二十年来我国的橡胶工业取得了巨大的进步，已经在世界橡胶业中占有重要的地位。据测算，2003年我国橡胶消耗总量超过310万吨，连续两年稳居世界首位。随着橡胶加工企业的不断壮大，产品日趋向高端化发展，因此对于橡胶工程技术人员专业技术水平的要求也越来越高。为了适应这种形势，我们编写了本书。

本书是一本橡胶加工配合的专著。其特点在于：①内容比较系统全面；②既有技术理论又有实际操作方法；③技术理论内容注重加强与基础化学、物理、高分子物理化学等基础理论的结合；力求克服橡胶工艺和基础理论结合不紧、甚至脱离的现象，以利于引导读者理性思维；④实际操作方法的介绍注重与生产实践的有机结合，主要采用叙述加典型实例的方法，力求强化指导实际的配方设计能力和确定加工方法的能力。

本书共十三章，分三大部分论述，第一部分（第一章至第八章）是各配合体系原材料的主要品种、性能、作用原理和使用方法；第二部分是配方设计原理和方法（第九章）；第三部分是橡胶加工过程原理、加工方法及典型实例（第十章至第十三章）。同时各章也适当地介绍了橡胶加工技术进展情况。

本书适合于高分子材料专业的学生和专业工程技术人员学习使用。

本书各章的编写人员如下。

绪论	杨清芝	第七章	郝立新
第一章	杨清芝	第八章	辛振祥
第二章	赵菲	第九章	张殿荣
第三章	杜爱华	第十章	安宏夫
第四章	郝立新	第十一章	安宏夫
第五章	刘毓真	第十二章	刘毓真
第六章	吴明生	第十三章	邓涛

本书编写过程中，原东风轮胎厂副总工程师郑竹洲对炼胶工艺和压延工艺部分提出许多宝贵意见；北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师谢忠

麟和润蚨祥油封有限公司杜杰工程师也给予了热忱的帮助。本书的出版也得到了化学工业出版社的大力支持。编者在此谨致衷心的感谢。

由于橡胶工程的复杂性，加上编者橡胶工程实践经验和运用基础理论能力的不足，书中难免会有一些介绍不够透彻甚至错误之处，敬请广大读者批评指正。

编 者
2005年2月于青岛

目 录

绪论	1
一、高弹性——橡胶材料的特征	1
二、橡胶配合加工的内容	2
三、橡胶的历史及发展现状	4
主要参考文献	9
第一章 生胶	10
第一节 概述	10
一、橡胶的分类方法和种类	10
二、各种类橡胶的用量范围	10
第二节 天然橡胶	11
一、天然橡胶植物	11
二、天然橡胶的制造	11
三、天然橡胶的分类和等级	11
四、天然橡胶的成分及其对加工使用性能的影响	13
五、天然橡胶的分子链结构和集聚态结构	14
六、天然橡胶的链烯烃的化学性质和物理机械性能	15
七、天然橡胶的配合加工方法	18
八、天然橡胶的质量控制	19
九、异戊橡胶	19
十、天然橡胶的应用领域	19
第三节 丁苯橡胶	20
一、单体及分类	20
二、丁苯橡胶的非橡胶成分	20
三、丁苯橡胶的结构与苯乙烯含量和性能的关系	20
四、丁苯橡胶的性能	21
五、丁苯橡胶的配合与加工特点	22
六、丁苯橡胶的适用范围	22
第四节 聚丁二烯橡胶	23
一、单体聚合的几种异构和聚丁二烯的分类	23
二、顺丁橡胶聚结构与性能	24

三、顺丁橡胶配合与加工及其加工问题的分析	24
四、顺丁橡胶的应用领域	25
第五节 乙丙橡胶	26
一、单体和分类	26
二、乙丙橡胶的结构及其聚合单体比例对性能的影响	26
三、链烷烃乙丙橡胶的化学稳定性和物理机械性能	27
四、乙丙橡胶的配合与加工特点	28
五、茂金属催化聚合乙丙橡胶	29
六、乙丙橡胶适用范围	30
第六节 丁基橡胶	30
一、单体与分类	30
二、丁基橡胶结构特点——分子链上密集的侧甲基	31
三、丁基橡胶的性能特点——气密性和阻尼性	31
四、丁基橡胶的配合加工特点	33
五、氯化 and 溴化丁基胶	34
六、丁基橡胶的适用范围	34
第七节 丁腈橡胶	35
一、丁腈橡胶的结构和极性	35
二、丁腈橡胶的性能与丙烯腈含量的关系	35
三、丁腈橡胶的应用范围	36
第八节 氯丁橡胶	38
一、单体键合方式与氯丁橡胶的结构	38
二、氯丁橡胶性能特点——阻燃性和较好的耐老化性	38
三、氯丁橡胶的配合与加工特点	39
四、氯丁橡胶的应用范围	39
第九节 特种橡胶	40
一、碳链饱和极性橡胶	40
二、杂链橡胶	40
第十节 热塑性弹性体	42
第十一节 液体橡胶和粉末橡胶	43
一、液体橡胶	43
二、粉末橡胶	43
第十二节 胶粉和再生胶	43
一、胶粉	43

二、再生胶	44
主要参考文献	44
第二章 橡胶的硫化体系	45
第一节 概述	45
第二节 交联密度的表征	46
一、交联点间分子量 M_c	46
二、交联密度	46
第三节 橡胶的硫化反应和硫化历程	47
一、橡胶的硫化历程	47
二、硫化曲线及参数	48
第四节 无促进剂的纯硫黄硫化	50
一、硫黄的品种	50
二、硫黄的裂解和活性	50
三、不饱和橡胶分子链的反应活性	50
四、纯硫黄硫化胶的结构	51
第五节 有促进剂、活性剂的硫黄硫化	51
一、促进剂的分类	51
二、常用促进剂的结构与特点	52
三、促进剂的并用	57
四、促进剂的发展方向	58
五、有促进剂、活性剂的硫黄硫化机理	58
六、硫载体硫化机理	60
七、活性剂氧化锌和硬脂酸的作用	61
八、防焦剂的作用	61
第六节 各种硫黄硫化体系	61
一、普通硫黄硫化体系	61
二、有效硫化体系	62
三、半有效硫化体系	63
四、高温快速硫化体系	64
五、平衡硫化体系	65
第七节 非硫黄硫化体系	67
一、过氧化物硫化体系	67
二、金属氧化物硫化	69
三、酚醛树脂、醌类衍生物和马来酰亚胺硫化体系	70
四、通过链增长反应进行的交联	71

五、辐射硫化	71
第八节 硫化胶的结构与性能的关系	72
一、交联密度对硫化胶性能的影响	72
二、交联键的类型对硫化胶性能的影响	72
主要参考文献	74
第三章 橡胶的补强与填充体系	76
第一节 概述	76
一、补强与填充的意义	76
二、填料的分类	77
三、补强与填充的发展历史	77
第二节 炭黑的品种与性质	78
一、炭黑的品种及分类方法	78
二、炭黑的微观结构	80
三、炭黑的性质	81
第三节 炭黑对橡胶加工性能的影响	84
一、炭黑的结构与包容橡胶	85
二、炭黑性质对混炼过程及混炼胶的影响	85
三、炭黑性质对挤出的影响	87
四、炭黑性质对硫化的影响	87
第四节 炭黑对硫化胶性能的影响	87
一、炭黑结合胶及影响因素	88
二、炭黑性质对硫化胶一般技术性能的影响	88
三、炭黑的性质对硫化橡胶动态性能的影响	90
四、炭黑的性质对硫化胶导电性的影响	91
第五节 炭黑的补强机理	92
一、应力软化效应	92
二、炭黑的补强机理	92
第六节 白炭黑	93
一、白炭黑的结构	94
二、白炭黑的表面化学性质	94
三、白炭黑对胶料工艺性能和硫化胶性能的影响	95
四、白炭黑的应用与发展	96
第七节 有机补强剂	96
一、酚醛树脂	96
二、石油树脂	97

三、苯乙烯树脂	99
四、木质素	99
第八节 无机填充剂	99
一、无机填料的特点及表面改性的主要方法	99
二、偶联剂及活性剂的分类及其改性	99
三、典型的无机填充剂	101
第九节 短纤维补强	101
一、短纤维的特点	101
二、短纤维应用于橡胶中的某些实际问题	102
三、短纤维在橡胶制品中应用	102
四、短纤维橡胶复合材料的进展	103
第十节 新型纳米增强技术	103
一、插层复合法	103
二、溶胶-凝胶法	106
三、原位聚合增强法	107
主要参考文献	110
第四章 橡胶的老化与防护	112
第一节 概述	112
第二节 橡胶的热氧老化	113
一、橡胶的氧化反应机理——自动催化自由基链反应	113
二、影响橡胶热氧老化的因素	117
三、橡胶的热稳定性	119
第三节 橡胶热氧老化的防护	120
一、自由基终止型抗氧剂的作用机理	120
二、分解过氧化氢物抗氧剂的作用机理	122
三、抗氧剂的结构与防护效能的关系	122
四、抗氧剂的并用效能	124
第四节 橡胶的臭氧老化和防护	126
一、橡胶臭氧化反应机理	126
二、影响橡胶臭氧化的因素	127
三、橡胶臭氧老化的防护方法	129
第五节 橡胶的其他老化及防护	130
一、橡胶的疲劳老化及防护	130
二、有害金属离子的催化氧化及防护	132
三、橡胶的光氧老化及防护	134

四、橡胶的生物老化与防护	135
第六节 橡胶防老剂的使用及进展	135
一、普通防老剂	135
二、长效性防老剂	139
三、橡胶防护体系的设计	142
主要参考文献	143
第五章 橡胶的增塑剂及其他操作助剂	144
第一节 增塑剂及其分类	144
第二节 橡胶增塑原理	145
一、增塑剂与橡胶的相容性	145
二、增塑剂对橡胶玻璃化温度的影响	147
第三节 石油系增塑剂	149
一、石油系增塑剂的生产	149
二、操作油的类型、特性及对橡胶加工与性能的影响	150
三、工业凡士林、石蜡、石油树脂和石油沥青	161
第四节 煤焦油系增塑剂	162
一、古马隆树脂	163
二、煤焦油	164
第五节 松油系增塑剂	164
一、松焦油	165
二、松香	165
三、歧化松香(氢化松香)	165
四、妥尔油	165
第六节 脂肪油系增塑剂	165
一、油膏	166
二、硬脂酸	166
三、其他	166
第七节 合成增塑剂	167
一、合成增塑剂的分类及特征	167
二、酯类增塑剂对橡胶性能的影响	169
三、酯类增塑剂在几种橡胶中的使用特点	170
第八节 增塑剂的质量检验	173
一、增塑剂标准	173
二、增塑剂的检验方法	174
第九节 其他工艺操作助剂	174
一、分散剂	174

二、润滑剂	175
三、其他助剂	176
第十节 反应型增塑剂	176
主要参考文献	176
第六章 橡胶的特种配合体系	178
第一节 发泡体系	178
一、发泡剂的分类	178
二、发泡剂及其作用特性	179
三、橡胶的发泡原理及影响因素	183
四、海绵橡胶的泡孔结构和性能特点	187
五、海绵橡胶的制造方法	188
六、海绵橡胶制品的性能检测	189
七、配方举例	190
第二节 黏合体系	190
一、黏合体系的分类及几个术语的含义	191
二、黏合的基本原理	191
三、常用的黏合方法	193
四、黏合强度及测试方法	199
第三节 阻燃体系	203
一、阻燃剂的分类	203
二、高聚物燃烧及发烟机理	204
三、阻燃剂的阻燃机理	205
四、制造阻燃橡胶的方法	207
五、阻燃性的测定	209
第四节 着色体系	209
一、颜色的基本性质及着色剂的性能	209
二、橡胶着色剂的分类	210
三、彩色橡胶制造方法	211
第五节 其他特种配合剂	213
一、导电剂(导电填料)	213
二、抗静电剂	214
主要参考文献	215
第七章 橡胶的共混与改性	217
第一节 概述	217
一、橡胶共混的目的和意义	217
二、橡胶共混理论的发展	218

三、橡胶共混的实施方法和共混改性的进展	218
第二节 聚合物的相容性	219
一、聚合物的热力学相容性	219
二、聚合物的工艺相容性	220
三、聚合物相容性的预测	220
四、不相容聚合物的增容	222
五、聚合物共混物实际相容性的表征	223
第三节 聚合物共混物的形态结构	224
一、共混物的相态类型及其与性能的关系	224
二、海-岛结构中岛相的分散度和均一性	225
三、海-岛结构中两相聚合物的界面结构	225
四、影响聚合物共混物形态结构的因素	226
第四节 配合剂在橡胶共混物中的分配	229
一、补强剂在共混物中的分配	229
二、交联剂在橡胶共混物中的分配	231
第五节 橡胶共混物的共交联	235
一、橡/橡共混物的共交联	236
二、橡/塑共混物的共交联	237
三、橡胶共混物共交联的表征	238
第六节 橡胶共混物胶料的配方设计要点和制备	239
一、胶料配方设计要点	239
二、橡胶共混物胶料的制备	240
三、典型橡胶共混物的性能和应用	242
第七节 橡/塑共混型热塑性弹性体	242
一、共混型 TPE 的制备原理	243
二、共混型 TPE 的制备方法	244
主要参考文献	245
第八章 橡胶骨架材料	246
第一节 橡胶骨架材料简介	246
一、橡胶骨架材料的基本作用	246
二、橡胶骨架材料的种类与分类	246
三、橡胶骨架材料常用术语及表示方法	247
第二节 橡胶骨架材料的应用	249
一、线绳与钢丝	249
二、帘线	250
三、帘布	250

四、帆布·····	252
五、金属骨架·····	255
主要参考文献·····	255
第九章 橡胶配方设计 ·····	256
第一节 橡胶配方设计概述 ·····	256
一、橡胶配方设计的内容·····	256
二、橡胶配方设计的原则·····	256
三、橡胶配方的分类和设计程序·····	257
四、橡胶配方的组成和表示方法·····	262
五、橡胶配方性能的检测·····	265
第二节 橡胶配方设计与性能的关系 ·····	269
一、橡胶配方设计与硫化橡胶物理性能的关系·····	270
二、橡胶配方设计与胶料工艺性能的关系·····	285
三、橡胶配方设计与使用性能的关系·····	298
主要参考文献·····	312
第十章 混炼工艺 ·····	314
第一节 炼胶设备简介 ·····	314
一、开放式炼胶机·····	315
二、密闭式炼胶机·····	315
第二节 生胶塑炼工艺 ·····	325
一、生胶的增塑方法和机理·····	326
二、机械塑炼工艺·····	333
第三节 胶料混炼工艺 ·····	340
一、混炼前的准备·····	340
二、开炼机混炼工艺·····	340
三、密炼机混炼工艺·····	344
四、混炼后胶料的补充加工和处理·····	352
五、几种橡胶的混炼特性·····	352
第四节 混炼胶的质量检验 ·····	354
一、胶料的快速检查·····	354
二、炭黑分散度的检查·····	355
第五节 混炼理论 ·····	358
一、混炼胶的结构特性·····	358
二、胶料的混炼过程·····	359
三、混炼机理·····	360
四、结合橡胶的作用·····	362

五、表面活性剂的作用·····	362
主要参考文献·····	363
第十一章 压延工艺 ·····	364
第一节 压延原理 ·····	364
一、压延时胶料的塑性流动变形·····	364
二、胶料在辊筒上的受力状态和流速分布·····	365
三、辊筒挠度及其补偿·····	366
四、压延后胶料的收缩变形和压延效应·····	367
第二节 压延准备工艺 ·····	368
一、胶料的热炼与供胶·····	368
二、纺织物干燥·····	369
三、纺织物浸胶·····	370
四、尼龙和聚酯帘线的热伸张处理·····	373
第三节 压延工艺 ·····	375
一、胶片压延·····	375
二、纺织物挂胶·····	382
三、钢丝帘线的覆胶压延工艺·····	386
四、骨架材料的压延、挤出工艺要点·····	388
主要参考文献·····	391
第十二章 挤出工艺 ·····	392
第一节 橡胶挤出机 ·····	392
第二节 挤出原理 ·····	394
一、挤出机的喂料·····	394
二、胶料在挤出机内的塑化·····	395
三、胶料在挤出机中的运动状态·····	395
四、胶料在机头内的流动状态·····	396
五、胶料在口型中的流动状态和挤出变形·····	397
六、挤出过程中的压力变化及温度的变化·····	398
七、挤出破裂·····	398
第三节 挤出机的生产能力及挤出机的选型 ·····	401
一、挤出机的生产能力·····	401
二、挤出机的选型·····	403
第四节 口型设计 ·····	404
一、口型设计的一般原则·····	404
二、口型的具体设计·····	405
第五节 挤出工艺 ·····	406

一、热喂料挤出工艺	406
二、胎面及内胎挤出	409
三、冷喂料挤出工艺	413
四、其他类型挤出机挤出的特点	415
主要参考文献	417
第十三章 硫化工艺	418
第一节 概述	418
一、硫化的意义	418
二、正硫化的测定方法	419
第二节 硫化条件的确定	420
一、硫化温度的确定及其影响因素	420
二、硫化时间、等效硫化时间的确定和等效硫化效应的仿真	421
三、硫化压力的确定	428
第三节 硫化介质及其热传导性	429
一、硫化介质	429
二、硫化热传导计算	431
三、制品硫化热传导的有限元分析	435
第四节 硫化方法	436
一、介质热硫化	436
二、压力热硫化	437
三、连续硫化	438
四、其他硫化方法	442
第五节 硫化橡胶的收缩率	442
一、制品硫化收缩率的计算和制品准确收缩率的确定	443
二、胶料收缩率的影响因素	443
第六节 橡胶制品的硫化后处理	445
一、模具制品硫化后的修整	445
二、橡胶模型制品的性能后处理技术	447
三、含有纤维骨架的橡胶制品的后处理	448
四、橡胶海绵制品的硫化后处理	448
第七节 橡胶制品常见的质量缺陷分析及处理	448
一、橡胶制品质量缺陷与混炼胶性能的关系	448
二、胶带制品常见的硫化质量缺陷产生原因及处理方法	449
三、轮胎制品在硫化过程常见的质量问题、产生原因及处理方法	449
四、橡胶模具制品常见的硫化质量缺陷的原因及处理方法	449
主要参考文献	451

绪 论

一、高弹性——橡胶材料的特征

橡胶是惟一种具有高弹性的材料，是人类使用的重要材料之一。现在使用的材料分为金属和非金属两大类。金属类又分纯金属和合金两类；非金属又分为有机和无机两类，橡胶、塑料、纤维属于有机高分子类的材料。

近 20 年来中国的橡胶工业有了很大的发展，如 2001 年耗胶量为 230 万吨，居世界第二位；轮胎产量为 1.1 亿条，为世界第三；力车胎和胶鞋产量均为世界第一；但中国人均年耗胶量较低，欧美约为 10kg，世界平均 3.1kg，中国不到 2kg。另外，技术方面也存在差距。因此，我国橡胶发展的空间还很大。

常温下具有高弹性是橡胶的独具特征，是任何其他材料所不具备的，因此橡胶也被称为弹性体。橡胶的高弹性表现在：①具有特别大的弹性变形，可以被拉伸大到 1000% 甚至以上，而金属的弹性变形小于 1%；②变形后去掉外力，能迅速恢复变形，永久变形很小；③弹性模量特别低，只有 $10^5 \sim 10^6$ Pa，而金属材料为 $10^{11} \sim 10^{12}$ Pa，橡胶的模量比金属约小 6 个数量级，也就是说较小的力就会使橡胶发生较大的变形；④橡胶的应力-应变曲线不像金属，也不像塑料，不出现屈服现象。

橡胶的高弹性变形来源于它的大分子分子链中键比较容易旋转，在外力作用下整条大分子容易变形，因为它的键的旋转位垒比较低，所以模量低，在外力除去后，因为分子热运动又容易使其自动恢复原来的变形，即朝熵增大方向变化，橡胶被拉伸使体系的熵值下降，变热。而金属的弹性变形来源于它的原子之间的键长和键角的变化，所以模量高，拉伸变凉。

高弹性变形到底达到什么程度，除掉外力后以什么速度，恢复到什么范围，才可以界定为橡胶呢？ASTM D1566 中定义如下：橡胶是一种材料，它在大的变形下能迅速而有力地恢复其变形。能被改性，改性的橡胶实质上不溶于（但能溶胀于）沸腾的苯、甲乙酮、乙醇-甲苯混合物等溶剂中。改性的橡胶在室温下（18~29℃）被拉伸到原来的长度的 2 倍并保持 1min 后除掉外力，它能在 1min 内恢复到原来长度的 1.5 倍以下。

定义中所指的改性实质上是指硫化，轻度交联的橡胶是典型的高弹性材料。