

化工工人技术理论培训教材

橡胶、配合剂 与胶料配方知识

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

橡胶、配合剂与胶料配方知识

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

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、配合剂与胶料配方知识/化学工业部人事教育司，
化学工业部教育培训中心组织编写. —北京：化学工业出
版社，1997.3

化工工人技术理论培训教材

ISBN 7-5025-1840-1

I. 橡… II. ①化… ②化… III. ①橡胶-基本知识-技
术培训-教材②橡胶制品-配方-基本知识-技术培训-教材
③橡胶助剂-基本知识-技术培训-教材 IV. TQ330.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 02034 号

化工工人技术理论培训教材

橡胶、配合剂与胶料配方知识

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心 组织编写

责任编辑：白艳云

责任校对：蒋 宇

封面设计：于 兵

*

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)

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6³/₄ 字数 192 千字

1997 年 4 月第 1 版 1997 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数：1—4000

ISBN 7-5025-1840-1/G · 476

定 价：12.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书，如有缺页、倒页、脱页者，请与本社发行部调换。

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划和教学大纲》的要求,组织有关人员,编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以计划和大纲为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术和现代化生产工人培训的要求。

按照《中华人民共和国工人技术等级标准》规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和大纲划定时,我们在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,我们把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册:《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应(一)》、《有机化学反应(二)》、《有机化学反应(三)》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册:《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表(一)》、《化工分析仪表(二)》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材共 6 册:《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册:《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册:《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写作》、《标准化基础知识》和《化工生

产管理知识》。

在教材编审过程中,尽管广大编审人员作了很大努力,但由于我们经验不足和教材编审时间的限制,部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意。为此我们建议:

一、各单位在组织教学过程中,应按不同等级的培训对象,根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求,以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学要与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外,还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况,制订相应的教学方案,确定相应的教学内容,以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中,如发现教材中存在一些问题,可及时与我们联系,也可与教材的编者或出版单位联系,使教材中的问题得到及时更正,以利教学。

我们组织编写本套教材,得到了全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助,在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

目 录

橡胶配合剂的基本性质与性能(橡 001)	1
第一章 橡胶硫化体系	2
第一节 橡胶硫化目的和硫化剂概念	2
第二节 常用硫化剂	10
第三节 硫化促进剂	15
第四节 硫化活性剂	31
第五节 防焦剂	34
第二章 橡胶的防护体系	37
第一节 橡胶的老化	37
第二节 橡胶防老剂	42
第三章 橡胶的补强和填充体系	52
第一节 炭黑的基本性质	52
第二节 炭黑的品种和分类	54
第三节 炭黑对硫化胶性能的影响	57
第四节 炭黑对工艺性能的影响	59
第五节 白炭黑的补强作用和工艺性能	61
第六节 矿质填充剂和纤维填料	62
第四章 橡胶的软化和增塑体系	65
第一节 橡胶软化和增塑原理	65
第二节 橡胶软化剂	67
第三节 橡胶塑解剂	71
第五章 其他配合剂	74
第一节 橡胶溶剂	74
第二节 着色剂	77
第三节 发泡剂	80
第四节 隔离剂、脱模剂	82
橡胶及代用品的基本性质和性能(橡 004)	85

第一章 生胶	86
第一节 天然橡胶	86
第二节 合成橡胶	95
第三节 液体合成橡胶、热塑性弹性体和粉末橡胶	108
第四节 再生橡胶的制造、性能和用途	111
第二章 橡胶的分子结构和性能	115
第一节 橡胶的分子结构和橡胶的化学组成	115
第二节 橡胶分子链的柔性	117
第三节 橡胶分子量和分子量的分布	119
第四节 橡胶的物理性质和橡胶的高弹性	121
第五节 橡胶的溶胀和溶解	129
胶料配方知识(橡 003)	134
第一章 胶料配方的目的和设计程序	135
第一节 胶料配方的目的	135
第二节 配方设计的基本原则	136
第三节 配方设计的程序	136
第四节 配方的实验设计方法简介	140
第二章 胶料配方表示方法及其换算	142
第一节 配方的表示方法	142
第二节 配方换算方法	143
第三章 物性指标项目简介与基本配方设计	146
第一节 鉴定橡胶配方常用的物理机械性能指标项目	146
第二节 基本配方设计	147
橡胶准备加工(橡 005)	174
第一章 橡胶的准备加工	175
第一节 橡胶准备加工的作用	175
第二节 洗胶工艺	175
第三节 烘胶工艺	176
第四节 选胶工艺	176
第五节 切胶工艺	177
第六节 破胶工艺	177
第二章 橡胶准备加工的设备	179
第一节 洗胶机	179

第二节 切胶机	179
橡胶配料工艺与设备(橡 002).....	181
第一章 配料工艺	182
第一节 配料工艺的目的和原则	182
第二节 配合剂的准备加工及其使用设备	182
第三节 配合剂的储存和保管	190
第四节 配合剂的外观鉴别方法和质量标准	191
第五节 配料的工艺方法	193
第二章 配料衡器	197
第一节 配料衡器的类型	197
第二节 常用配料衡器的结构及其原理	197
第三节 配料衡器的正确使用和保养	203

橡胶配合剂的基本性质与性能

(橡 001)

广州市橡胶技工学校 梁力军 编

橡胶虽然具有优良的特性,但是单用生胶并不能制得符合各种使用要求的橡胶制品。要制得符合实际使用要求的橡胶制品、改善橡胶加工工艺以及降低产品成本等,还必须在橡胶中加入各种化学物质,这些化学物质统称为橡胶配合剂。

橡胶配合剂种类繁多,有无机的也有有机的,有固体的也有液体的。随着科学技术的发展,橡胶制品的应用范围越来越广泛,对其性能的要求也越来越高,具有各种特性的合成橡胶便不断出现,各种新型、优良的配合剂也不断问世。配合剂在橡胶中所起的作用是复杂的,有些与橡胶之间发生化学作用,使橡胶结构发生变化,从而提高橡胶制品使用性能;有些与橡胶之间发生物理作用,改善橡胶加工工艺性能;有些则兼有两种作用。根据配合剂在橡胶中所起的主要作用,可以分为硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防焦剂、防老剂、补强剂、填充剂、增塑剂及其他用途配合剂等。

各种配合剂不仅与橡胶发生作用,它们之间也有一定的相互作用。要使橡胶制品性能符合使用要求,不仅与所用的橡胶种类有关,也与各种配合剂有关。在制定配方时,应考虑通过综合利用各种配合剂对橡胶的作用,充分发挥其特长,方可制出符合使用要求的橡胶制品。所以了解配合剂的性质和性能对选择合适的配合剂是极为重要的。本单元对各类橡胶配合剂的基本概念、在橡胶中所起的主要作用以及常用配合剂的主要特性分别加以论述。

第一章 橡胶硫化体系

硫化是橡胶制品生产的主要工艺过程。这一工艺过程,需要硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂及防焦剂等配合剂来完成。这一类配合剂组成了橡胶的硫化体系。

第一节 橡胶硫化目的和硫化剂概念

一、硫化目的

硫化是决定橡胶制品物理机械性能的重要过程,其目的是改善胶

料的物理机械性能及其他性能,使制品能满足使用要求。硫化的概念,最初是指在加热条件下,橡胶与硫黄相互作用改善橡胶性能的过程。其实质是橡胶与硫黄发生化学反应,使橡胶由线型结构的大分子交联成为立体网状结构的大分子,导致该胶料的物理机械性能及其他性能有明显的改善。由于除了硫黄以外,还有许多物质都可以使橡胶发生交联作用,有些特殊的胶料可以在室温下硫化,也可以在胶料中不加硫化剂,而采用辐射方法进行交联,所以现在的硫化概念是塑性橡胶转化为弹性橡胶或硬质橡胶的过程。即胶料在一定条件下,橡胶大分子由线型结构转变为网状结构的交联过程。

(一) 硫化过程中胶料性能的变化

硫化过程中胶料一系列性能发生变化,这种变化随着硫化时间而变动。硫化过程是橡胶结构连续变化的过程,交联密度在一定的硫化时间内逐渐增加,而达到极限后又有所下降。此外,交联键类型以及交联键的分布都随硫化过程而变化。这些因素都使橡胶各种性能发生变化。

1. 橡胶物理机械性能的变化

橡胶物理机械性能一般是指扯断强度、定伸应力、抗撕裂强度、扯断伸长率、硬度、弹性、永久变形和溶胀程度等。硫化过程中,随硫化时间的增加,各种物理机械性能表现出不同的变化规律。有从低值升到高值的;有从高值降低到低值的;亦有出现极大或极小值的。不同结构的橡胶,大部分性能变化的趋势是基本一致的。图 1-1 表示橡胶在硫化过程中主要物理机械性能的变化。

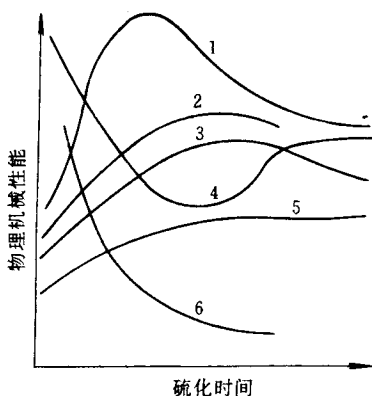


图 1-1 硫化过程中橡胶物理机械性能变化曲线

- 1—扯断强度; 2—定伸应力;
3—弹性; 4—伸长率; 5—硬度;
6—永久变形

未硫化橡胶的线型大分子呈卷曲状并处于自由运动状态。当受外力作用时,大分子链段容易发生位移,存在较大的塑性流

动。表现出可塑性大、伸长率较高,并具有可溶性。硫化后,橡胶大分子交联成为空间网状结构,使大分子运动受到一定限制,在外力作用下不容易发生较大的位移。因而硫化后橡胶的扯断强度、定伸应力和弹性提高,而伸长率减小,并失去可溶性,只能有限地溶胀。

(1) 扯断强度 硫化过程中,橡胶的扯断强度随着交联程度增加而逐渐提高,直至达到一定交联程度时出现最大值。当进一步硫化时,扯断强度就会下降。原因是过度交联使橡胶受力时,分子链段的运动和重排受阻,产生应力集中现象,此外也因为大分子发生氧化裂解作用而破坏了网状结构,结果都导致扯断强度下降。如果是硬质橡胶,扯断强度下降后又会再度回升。

(2) 定伸应力 定伸应力反映橡胶在一定变形下应力的大小。交联程度的增加,提高了橡胶变形时的应力,定长拉伸时所需的变形力则增大,即增大了定伸应力。

(3) 伸长率 伸长率反映了硫化橡胶网状结构变形的特性。随着交联程度的增加,橡胶大分子链段变形能力下降,其伸长率逐渐减少。

(4) 硬度 硬度反映橡胶在一定外力作用下的变形能力,硬度越大,变形越小。随着交联程度的增加,硬度逐渐增大,达到最大值后,基本保持恒定。

(5) 弹性 弹性反映了橡胶被伸长、压缩或冲击之后恢复原状的能力。橡胶的高弹性来源于大分子链段热运动的可逆变化。交联使橡胶大分子之间相对定位,因而产生强烈的恢复变形倾向。交联程度增加,弹性提高。但交联程度过大时,反而限制了大分子链段的运动,使弹性变形减小,弹性下降。

(6) 永久变形 交联抑制了橡胶大分子链段的相对运动,减小了大分子发生相对位移的可能性,因而随交联程度的增加,橡胶永久变形逐渐减小。

2. 橡胶其他性能的变化

(1) 可溶性 硫化过程中,随着交联程度的增加,橡胶的可溶性下降,直至不能溶解,只能溶胀。硫化到一定时间后,溶胀性出现了最小值。再继续硫化,由于硫化返原破坏了交联结构,使溶胀性有所增大。

(2) 热稳定性 热稳定性表示橡胶的物理机械性能随温度变化的程度。硫化能减小橡胶物理机械性能随温度变化的程度,提高橡胶的热稳定性,扩大了橡胶的使用温度范围。

(3) 密度和气透性 随着交联程度增大,橡胶大分子链段的热运动受到的阻碍亦增大,网状结构中的空隙逐渐减小,气体在橡胶中通过和扩散受到的阻力逐渐增大,引起了橡胶的密度增大而气透性下降。

(4) 化学稳定性 硫化过程中,交联作用使橡胶大分子结构中的活性官能团或双键逐渐减少。同时,网状结构的形成,使橡胶大分子链段的运动减弱,阻碍了低分子物质的扩散,结果均提高了橡胶的化学稳定性。

橡胶经过硫化后,其物理机械性能和化学性能得到了改善,起了质的变化。橡胶硫化前后发生的性能变化如表 1-1。

表 1-1 硫化对橡胶性能的影响

项 目	硫化前	硫化后
可塑性	有	无
弹性	低	高
扯断强度	低	高
伸长率	高	低
变形(伸长和压缩)	大	小
定伸应力	低	高
耐老化性	差	好
适用的温度范围	窄	广
溶解性	可溶	不溶(仅有溶胀)
自粘性	有	无
硬度	低	高
电性能	基本相同	

(二) 硫化历程

硫化过程中,橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。通过测定胶料在硫化过程中某一性能的变化,作出性能变化与硫化时间关系的曲线图,则可反映出整个硫化历程。从硫化历程图可以看出,整个硫化历程可分为四个阶段,即焦烧阶段、热硫化阶段、平坦硫化阶段和过硫化阶

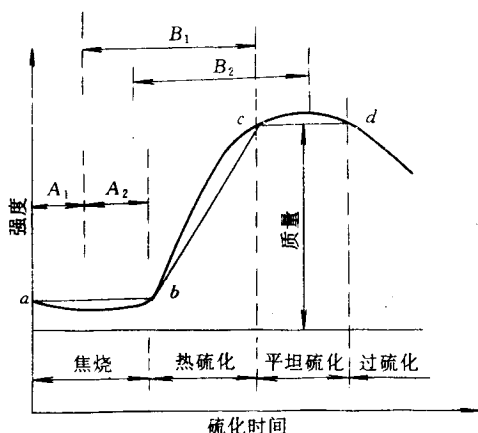


图 1-2 硫化历程图

A_1 —操作焦烧时间； A_2 —剩余焦烧时间；
 B_1 —模型硫化时间； B_2 —定型后最大硫化时间

段。见图 1-2。

1. 焦烧阶段

图 1-2 中 ab 段是焦烧阶段，亦称硫化诱导期。在这个阶段内，胶料在模内具有良好的流动性。这一阶段所需要的时间称作焦烧时间。焦烧时间的长短决定胶料的焦烧性能及操作安全性。由于橡胶具有热积累特性，胶料的实际焦烧时间包括操作焦烧时间 A_1 和剩余焦烧时间 A_2 。

操作焦烧时间是橡胶加工过程中由于热积累效应所消耗掉的焦烧时间，它取决于加工程度（如混炼、热炼、压延、压出等）。剩余焦烧时间是胶料在模型内加热时保持流动性的时间。剩余焦烧时间太短，胶料不能充满模型。对于含有纺织物骨架材料的橡胶制品，剩余焦烧时间太短，亦不利于胶料充分渗透到纺织物的缝隙中去，而影响胶与纺织物的附着力。然而，剩余焦烧时间过长，则使生产效率下降。操作焦烧时间与剩余焦烧时间之间没有固定界限，它随胶料操作和停放条件而变化。1 份胶料经历的加工次数越多，占用的操作焦烧时间就越多，剩余焦烧时间就越少，即减少了胶料在模型中的流动时间。因此一般的胶料都应

避免经受反复多次的机械作用。

焦烧时间的长短决定于胶料的配方,主要受硫化体系的影响。焦烧时间越长,越不容易发生焦烧,胶料的操作安全性越好,但过长就会降低生产效率。配方设计人员应根据不同的工艺过程和操作技术水平及设备,合理调整焦烧时间,在保证加工安全性和制品质量的原则下,尽量减少焦烧时间以提高生产效率。

2. 热硫化阶段

图 1-2 中 bc 段是热硫化阶段。这个阶段中,胶料进行交联反应,逐渐形成网状结构,使橡胶的弹性、定伸应力、扯断强度急剧上升。在该阶段的初期,交联程度较低,即使到达后期,硫化胶的主要物理机械性能如扯断强度、弹性也未能达到预期水平,但抗撕裂、抗动态裂口性能却超过平坦硫化阶段的相应值。热硫化阶段的长短不仅取决于胶料的配方,还依赖于硫化温度。 bc 段曲线的斜率可衡量硫化速度。

3. 平坦硫化阶段

图中 cd 段是平坦硫化阶段。此时硫化胶已达到适当的交联程度,其主要物理机械性能均达到或接近最佳值,故亦称为正硫化阶段。在这一阶段,曲线出现平坦区,硫化胶物理机械性能基本保持恒定,因此作为选择正硫化时间的范围。平坦硫化阶段的长短取决于胶料配方(主要是促进剂和防老剂)。较长的平坦硫化阶段不仅能提高工艺安全性,还有助于提高制品的质量,特别是对于多部件橡胶制品。

4. 过硫化阶段

图中 d 点以后部分是过硫化阶段。这阶段主要是交联键的重排以及交联键和大分子链段的热裂解反应,因此扯断强度明显下降。

硫化历程图中,从胶料开始加热至出现平坦硫化阶段所经过的时间称为产品硫化时间,即通常所说的“正硫化时间”,它等于焦烧时间与热硫化时间之和。由于焦烧时间有一部分为操作过程所消耗,实际上胶料加热硫化时间等于剩余焦烧时间与热硫化阶段时间之和(即图 1-2 中 B_1)。然而各批胶料的剩余焦烧时间是会有波动的,所以各批胶料的硫化时间也会在图 1-2 中 B_1 和 B_2 的范围之间变动。

(三) 正硫化

正硫化又称最宜硫化,通常是指橡胶制品性能达到最佳值时的状态。正硫化是一个阶段,在正硫化阶段中,胶料的物理机械性能保持最高值或略低于最高值,换言之,即综合性能达到最佳值。处在正硫化前期称为欠硫,而处在正硫化后期称为过硫。欠硫和过硫时硫化胶的物理机械性能都较差。达到正硫化状态所需要的最短时间称为正硫化时间。正硫化时间必须根据硫化胶各种性能综合考虑来确定。但因为硫化胶的各项性能往往不会同时达到最佳值,实际生产中只能根据某些主要性能指标来选择最佳点,确定正硫化时间。显然,这样确定的正硫化时间只具有工艺上的意义,故通常称为工艺正硫化时间。然而,从硫化反应动力学原理来说,正硫化应该是指达到最大交联密度时的硫化状态。所以,正硫化时间应当是达到最大交联密度时所需要的时间。显然,由交联密度来确定正硫化是比较合理的,这已成为现代各种硫化测量技术的理论基础。为了与习惯上的工艺正硫化相区别,可称之为理论正硫化。理论正硫化虽然具有重要的理论意义,以及对实际硫化过程的指导意义,但在实际生产中通常仍以工艺正硫化来控制生产。测定正硫化的方法很多,有物理机械性能法、专用仪器法和物理化学法。实际生产中最常用的是物理机械性能法和专用仪器法。

二、硫化剂概念

(一) 硫化剂

最初的橡胶制品是未经硫化的,质量很差,实用价值不大,到了1939年才发现用硫黄硫化橡胶可以提高性能,硫黄被称为硫化剂。随着橡胶工业的发展,逐步加深了对橡胶硫化实质的认识。橡胶与硫黄混合共热硫化的实质是橡胶与硫黄发生化学反应,使橡胶由线型结构的大分子交联成为空间网状结构的大分子。并进一步发现除了硫黄以外,还有很多物质如碲、硒、含硫化合物、过氧化物、醌类化合物、胺类化合物、树脂、金属氧化物等也可以使橡胶发生交联作用。所以,在一定条件下,能使橡胶发生交联反应的物质称为硫化剂。

硫化剂品种很多。近年来也出现了不少新型硫化剂,对提高橡胶制品的性能起了显著的作用,但它们的价格一般都比较贵。而硫黄成本低、来源广、硫化胶质量好,被广泛应用于各种橡胶制品中。只有某些特