

橡 胶 技 术 知 識

罗 启 澤

万 志 成

馬 隆 芳

康 錦 祥

科 学 技 术 出 版 社

目 次

概 論	(1)
第一章 生胶	(4)
第一节 乳胶	(4)
第二节 天然生胶	(12)
第三节 合成橡胶	(17)
第四节 橡胶代用品	(22)
第五节 再生胶	(25)
第二章 配合剂	(32)
第一节 配合剂的分类	(32)
第二节 硫化剂	(33)
第三节 硫化促进剂	(35)
第四节 填充剂	(41)
第五节 軟化剂	(45)
第六节 防老剂	(47)
第七节 着色剂	(48)
第三章 配方原理	(51)
第一节 生胶及各种配合剂	(52)
第二节 胶料配方的表示形式	(57)
第三节 胶料的质量鉴定	(58)
第四节 純胶配方	(59)
第四章 橡胶工艺	(65)
第一节 塑炼	(65)
第二节 混炼	(71)
第三节 硫化	(74)

概 論

數百年前，人類已經利用野生橡膠製造許多用品。野生橡膠取自野生的橡膠植物，從其中流出來的一種白色乳汁（乳膠）而制得，南美人称這種植物叫“哭樹”。這種植物野生於南美洲巴西的亞馬遜河流域，故稱為巴西橡膠樹。因為橡膠的特殊性引起了人們的注意，八十多年以前成功地由南美移植於遠東廣大的熱帶地區；以致到了今天，栽培橡膠幾乎全部取代了野生橡膠，而原產“哭樹”的巴西，生產的橡膠反而少得可憐。現在栽培橡膠主要的產地是東南亞熱帶地區，如：印度尼西亞，馬來亞，錫蘭等地。我國在四十多年前已經有人將巴西橡膠移種在海南島，但這數十年中却未得到應有的重視與發展。解放後，橡膠栽培事業才蓬勃的發展起來。經過植物學家的鑑定，認為巴西橡膠樹在我国的土地上已經得到一定程度的馴化，有可能在我国亞熱帶地區廣泛種植，並定名為三葉橡膠樹。

從三葉橡膠樹得到的乳膠，是天然乳膠最主要的來源，由天然乳膠經凝固而得到的固體彈性物，稱為天然生膠。世界橡膠用量是隨著人類歷史進展而俱增的，人類究竟在什麼時候開始利用橡膠，雖然很難考證，但在科學上橡膠有較詳細記載，則是在二百多年前的事情，那時法國科學家康達明給巴黎科學院的報告中敘述了巴西橡膠植物的情況，此後雖引起歐洲人對它的興趣，然而因為生膠的重大缺點：受熱軟化，遇冷就變硬，而主要的是當時對它的性能了解得很少，就限制了它的应用範圍。1839年古得異發明了橡膠的硫化方法，改善了橡膠受溫度影響而不能使用的缺點。隨着在1888年鄧祿

普发明空心輪胎；1895年发明了汽車，橡膠的用量便很快的增长起来。

橡膠工业研究工作的巨大进展和取得重大成就，还是最近三、四十年以内的事，在这期间进一步掌握更为完善的硫化方法，采用了有效的有机促进剂，发现了显著提高硫化橡膠的物理性能的补强剂，为橡膠开辟了广阔的用途。同时由于对橡膠分子结构有了一定認識，才启发了科学家創造出类似天然橡膠的弹性体“合成橡膠”，在这方面俄国和苏联的化学家起着重大的作用。

现代生活中，缺乏橡膠是不可想象的，橡膠与近代主要工业原料——鋼鉄、煤、石油等，同列为现代文明的重要因素。现在橡膠制品的种类已将近三万五千多种。它不仅是重要的战略物资，在日常生活中也是不可缺少的：在鋼鉄、电机、化学、輕工业方面，都需用大量橡膠。橡膠制品主要可分为运输用制品、工业制品、日用品和医疗卫生用品。

根据1953年以前的統計資料，制配一艘排水量为三万五千吨的主力艦，需用橡膠零件为六万八千多公斤；一輛二十八吨的坦克，需用八百公斤；一架飞机需六百公斤；一輛二吨半的載重汽車，所需橡膠另件則为二百四十公斤。不仅对橡膠的量需要很大，而且在質的方面，也要求得很严格，如强烈的冲击力量以及載重和高速度的运转，都对橡膠是一个重大的考驗。橡膠制品可能会遇到 $-60-120^{\circ}\text{C}$ 之間或更高溫度的变化；有些橡膠制品則要与酸碱等化学藥品接触；有时将橡膠制成柔軟而富有弹性的海綿橡膠；有时又做成硬如石头的硬質橡膠。

随着科学进一步发展，就对橡膠制品提出了更高的要求，生产和科学研究数十年所积累的知識，使人們满怀信心的寻

找进一步改善橡胶物理机械性能的途径，并预言要制造出与汽车寿命相同的轮胎来，这预言的实现已为时不远。橡胶工业的发展对我国的国民经济与国防，以及对人民生活，都具有极其重要的意义。

第一章 生 胶

生胶是未经过配料、硫化的橡胶。硫化后的橡胶一般称：橡皮。生胶与橡皮统称为橡胶。

第一节 乳 胶

乳胶不只是做生胶的原料，也可用来直接制造各种产品，十五世纪南美洲的印第安人就是用乳胶来直接制造用具的，不过当时所采用的方法非常简陋。后来橡胶由南美洲输入欧洲后，因为以下两个原因阻碍了用乳胶直接制造产品的发展：

(1) 乳胶在放置过程中，很快就自然凝固或腐败了，当时还未找到很好的保存方法，来保证在长途运输中不变坏。

(2) 乳胶中含有60%以上的水份，由南美洲运往欧洲，运输大量的水份是很不划算的，当时还不知道提高乳胶浓度的浓缩方法。

解决这两种困难最简便的方法，便是把乳胶凝固制成生胶，再将生胶运往欧洲，制造产品，以后人们也就习惯由生胶制造产品的过程了。

只要比较一下，由乳胶和生胶制造产品的生产过程，就很容易了解，用生胶制造产品有些过程是多余的，下面就是用生胶和乳胶制造橡胶产品的生产流程：

(1) 用生胶制造产品的流程

① 乳胶 → ② 凝固 → ③ 压片洗涤 → ④ 干燥烟 → ⑤ 塑炼(即素炼) → ⑥ 混炼 → ⑦ 溶解 → ⑧ 成型 → ⑨ 干燥 → ⑩ 硫化。

(2) 用乳胶制造产品的流程

①乳胶→②浓缩→③混合→④成型→⑤干燥
→⑥硫化。

用乳胶制产品不仅生产过程简单，节省重型的机械設備、人力、电力和有机溶剂，而且产品质量还会胜过用生胶做的。过去用有机溶剂制橡胶浆生产的制品，如防水布、帘布浸胶、浸渍制品如手套、避孕用品等均可利用原有設備用乳胶来生产。用乳胶做的海绵胶，已經大量的应用在各个方面，今天，科学家已經提出了用乳胶来直接制造輪胎，橡胶工业研究所已經在1958年6月試制成功。

这里要提到的只是天然乳胶中从三叶橡胶树所产的乳胶，也是目前乳胶中用量最大的一种，有些合成橡胶的制造也經過乳胶阶段，并改进了合成橡胶的质量，有些国家并加以大量应用合成乳胶。我国橡胶工业研究所已經利用国产氯丁乳胶制造探空气球等产品，近年来我国由乳胶直接制造产品的工业已經建立起来并发展了。

乳胶的性質

乳胶是一种胶体物質，在談到乳胶的性質以前，先介紹一下胶体的一般概念。胶体是很細小的顆粒物質，分散在液体之中的复杂体系，这种顆粒小得不能用肉眼看見，不能用我們日常用的量度单位去衡量，而要用一个毫米的千分之一，即所謂微米(μ)去量度它的直径大小，胶体顆粒的大小的范围是0.001—0.1微米。在日常生活中我們所接触的胶体物質是很多的，如吃的牛奶、豆浆，用的墨水，都是胶体物質。牛奶是脂肪的細小顆粒分散水中，黑墨水是細小的炭黑顆粒分散水中。胶体粒子为什么不沉到下面去呢？原来胶体粒子具有不規則的运动(布朗运动)，因此受地心引力的作用很小，但仅

仅这样还不够，还必须設法不使两个或許多个胶体顆粒聚結在一起。防止胶体粒子“粘結”在一起的办法，就是在胶体粒子外面附上一層保护物質(通常叫做保护胶体物質)，和使胶体粒子表面帶有相同的电荷，这样，胶体粒子就相互排斥，不会发生聚結現象了。

乳胶是細小的橡胶顆粒分散在乳清之中，在橡胶顆粒的外表吸附着一層天然树脂和蛋白質，作为橡胶顆粒的保护胶体，在六百倍的显微镜中，我們能很清楚的看到分散在乳清中的橡胶顆粒和它的布朗运动。

乳胶中的橡胶顆粒的直径为0.045—1.26微米，平均为0.5微米；也就是說要有一千个这样的乳胶粒子排列起来才有一公分长，天然乳胶一般的浓度为35%左右，一毫升这种乳胶中約有乳胶粒子二亿个。

乳胶中除了絕大部分是水和橡胶顆粒外，尚含有蛋白質、天然树脂、醣类、无机盐类、酵素及細菌等非橡胶物質，这些成份是随着橡胶树的生长条件、树龄、割胶時間、气候等而有所不同。下面是乳胶組成的大致范围：

水份	60.00—52.30%
橡胶	33.99—37.30%
蛋白質	2.03— 2.70%
树脂	1.65— 3.40%
醣类	1.50— 4.30%
灰份	0.70— 0.20%

乳胶的收集与保存

三叶橡胶树一般生长五至七年就可开始割胶，每顆树平均每天可割取四百毫升的乳胶。乳胶从树上流出来后，如果



图1 乳胶的收集

听其自然放置，很快就因为酵素和细菌的作用使保护物质受到破坏，乳胶粒子就一个一个的“粘合”起来，形成所谓自然凝固现象。为防止这种现象的产生，在割胶时或在将乳胶收集到一处后，在乳胶中加入保存剂；一般的碱类均可用作乳胶的保存剂，最常用的有氨。氨既能抑制酵素和细菌的活动，又能增加乳胶粒子表面的负电荷，是一种很有效的保存剂；同时当不需要氨继续留在橡胶中的时候，也很容易把它赶走。氨一般的用量为乳胶的0.5%左右。除氨之外，氢氧化钠、亚硫酸钠、碳酸钠、硼砂及甲醛等均可用作保存剂。

乳胶的浓缩

普通乳胶一般都含有60%以上的水份，就这样由产地运往使用地区是很不经济的；同时，大多数乳胶制品都要求乳胶浓度在50%以上，因此必须设法使普通乳胶浓度提高，成

为浓度为60%左右的浓缩乳胶。

首先，我們很自然的便会想到用蒸发乳胶中的水份的办法来提高乳胶的浓度，这种办法看起来似乎很简单，但是没有特殊设备是不能办到的；因为乳胶当温度升高至70°C时，其稳定性就大大的降低了，而在70°C时除去水份还是很缓慢的。一般用蒸发法制造浓缩乳胶，是在一个有热水套的转动罐中，向其中鼓吹冷空气带走水份。因为氨能很快的挥发，所以只能用不挥发的保存剂如氢氧化钠，并须加入其他保护胶体的物质如明胶、皂类等。用这种方法制得的浓缩乳胶，仅仅蒸发去了水份，而保留了全部的非橡胶成份和天然的保护胶体；因此，稳定性良好，但制品易吸水。

在乳胶中加入一些物质，即所谓的膏化剂，会使乳胶粒子聚集起来，并且慢慢的浮到上面，最后上层是浓度增大了的乳胶，下层则为黄色透明的乳清；使这两层分离开来就得到了膏化法的浓缩乳胶。常用的膏化剂有藻酸铈、明胶、黄蓍胶、果胶、爱尔兰苔等。此种方法的优点是所需的设备简单。

另外还有一种离心机浓缩乳胶的方法，就象用离心机将牛奶分离成奶油和酪素一样，将乳清与乳胶分开。用于浓缩乳胶的离心机转速多在每分钟8,000转以上。

乳胶的配合

用乳胶直接制造制品所用的硫化剂、促进剂和防老剂与用烟片制造产品时大同小异，而配合方法则回然不同：很少往乳胶中直接倾进粉状的配合剂，因为一則这样容易引起乳胶的凝固，同时这样很难将配料混合均匀。一般均将配合剂先用球磨机或胶体磨研，将粉状配合剂制成为50%以上的胶状分散体加入乳胶中。

一般烟片用的橡胶补强剂如炭黑、活性陶土等在乳胶中，不能使乳胶制品得到补强效果，最近有研究用合成树脂来使乳胶补强的。在乳胶制造轮胎中可采用合成树脂来作补强剂。

乳胶工艺

乳胶目前所能制造的产品分下面几个方面：

1. 浸渍制品：避孕用的卫生套、阴道隔膜、玩具和探空气球，医用手套等都是用浸渍的方法来制作的，浸渍方法是將模型浸入配合乳胶中，用均匀和緩慢的速度將模型提起来，橡

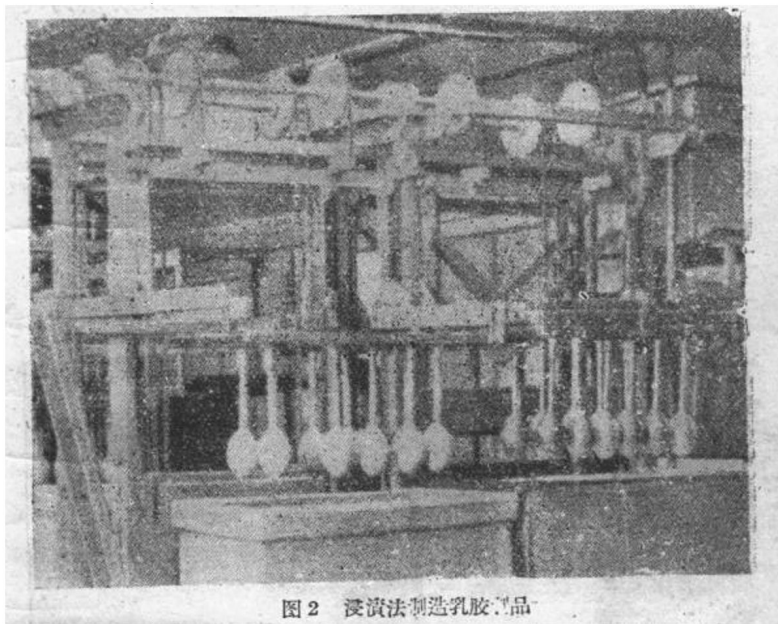


图2 浸渍法制造乳胶制品

型上即粘了一层很均匀的乳胶；待干燥后，再浸入乳胶中。如此经过数次的浸渍，在模型表面的橡胶薄膜即达到一定的厚

度。如果制品有相当的厚度，嫌这样浸渍的次数太多，可采用凝固剂的方法：先将模型浸入凝固剂中，待稍干燥后再浸入乳胶；这样，一次浸渍的厚度就可达到要求。硫化的方法与用汽油糊制造产品时相仿，须要注意的是待充分干燥后，再进行硫化，否则会产生气泡。

2. 海绵橡胶制品：用乳胶制造海绵橡胶的优点很多，目前乳胶的消耗量最大的是制造海绵橡胶。

用乳胶制造海绵橡胶有两种方法：一种是机械起泡法，另一种是化学发泡法；前面一种方法应用得最广泛。化学发泡法是在乳胶中加入发泡剂，在硫化温度下，发泡剂分解为气体，使制品成为海绵状。机械起泡法，则是在乳胶中加入容易产生气泡的物质，如肥皂、油酸钾等，用起泡机搅拌，至起泡到一定程度后，即加入缓凝固剂；所谓缓凝固剂，就是能使乳胶在一定时间内缓慢的凝固，这样可以使已经起了泡的乳胶定型为海绵状态。已经过起泡和加入了缓凝固剂的乳胶，很快注入模型中，经过凝固后即可硫化，出模后再经过洗涤、干燥工序。

3. 铸形制品：铸形法可制造玩具，靴鞋等制品，其法是

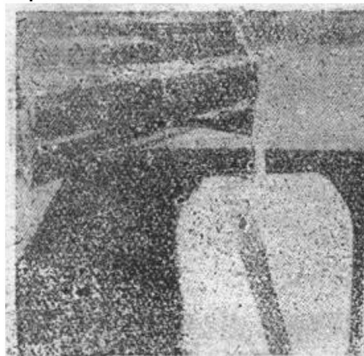


图3 乳胶注入模型



图4 倾出过浆的乳胶



图5 从模型中取出乳胶制品

将模型内部做成产品的形状，然后将配料、乳胶注入模型中，使乳胶在模型中凝固后，再取出来干燥和硫化，这样就做出了空心或实心的产品。为了使乳胶能在模型中很快的凝固，可以在乳胶中加入热敏化剂，或用多孔质料的模型，如石膏。

4. 紡織物浸胶和复胶：浸胶用得最普通的是輪胎帘綫浸漬加有特殊配合剂的乳胶，来达到提高帘綫与橡膠的粘着力和耐疲劳性能的目的。浸胶液的浓度很低，一般在10%左右；加入的特殊配合剂：湿润剂、酪素及間苯二酚——甲醛、树

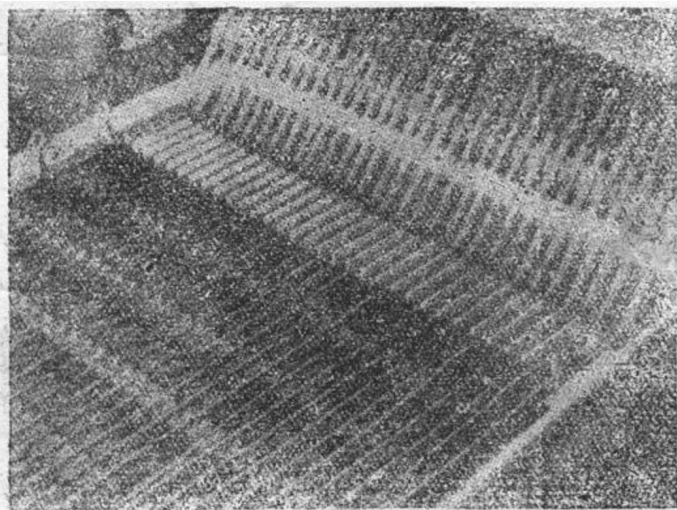


图6 乳胶制造胶綫

脂等。

紡織物的复胶，主要用于制作防水布，其复胶的过程与用汽油糊刮胶相仿，用高浓度的配合乳胶在刮胶机上刮布，需要注意的是乳胶因浓度很高，且加有大量填料容易变为不稳定，而产生凝固现象。

5. 胶綫：将生胶片用刀割切，即成胶綫，其質量很难保証。用乳胶制造胶綫是采用压出方法，将乳胶由細孔噴至凝固池中立即凝固，这样可以制得質量良好的胶綫。

第二节 天然生胶

生胶的組成

生胶中有90%以上是橡胶成份，其他的物質不足10%。

生胶的組成大致如下：

橡胶(碳氢化合物)	91—93%
天然树脂(丙酮抽出物)	2—4%
蛋白質(含氮化合物)	2.5—3.0%
醣类(水溶物)	0.3—1.0%
灰份(无机盐类)	0.3—0.4%
水份	0.3—1.3%

除橡胶以外的物質，統称为非橡胶成份，这些成份看起来虽少，但对橡胶产品質量有一定的影响。

1. 蛋白質：前面已經提到，蛋白質对乳胶有稳定作用；同时在制造产品中，有天然的防止老化和促进硫化的作用。但蛋白質容易吸收水份，因此在制造电气絕緣材料时，蛋白質的存在是有害的。

2. 天然树脂：树脂对乳胶也有稳定作用，在橡胶的混炼中，树脂还有帮助某些配料分散均匀的效果，天然树脂也是

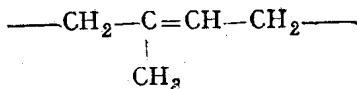
天然的防老剂和促进剂。

3. 醣类：醣类对橡胶似乎无多大好处，因为它容易吸水，所以在制造耐水和絕緣制品时，应加注意。

4. 灰份：橡胶的灰份中包含有鉀、磷、鈣、鎂、銅、錳等矿物质，灰份的含量虽然极少，但却有严重的影响：如果鎂的含量稍多，就会使乳胶不稳定；銅、錳是促进橡胶老化的物质，所以对其含量应特别加以注意。

生胶的性质

生胶中的碳氢化合物是在生胶中起主要作用的物质，它是一种高分子化合物，也就是说它的分子是很大的，是由数千个小分子物质——“異戊二烯”連結起来的。異戊二烯就象有两只手，許多个異戊二烯手牵手地連結在一起，使得橡胶具有很特殊的弹性和其它性能。異戊二烯是由五个碳原子和八个氢原子組成的，橡胶分子式为 $(C_5H_8)_n$ ，由許多个異戊二烯連結起来的橡胶分子可以用下式来表示：



橡胶碳氢化合物可以溶解在苯、汽油等有机溶剂中，橡胶分子可以与氯气或硫酸化合，做成氯化橡胶或环化橡胶，用来做耐酸涂料；橡胶分子也可与硫或氧等元素发生化学反应，硫化橡胶就是橡胶分子与硫結合的产物，橡胶与氧发生作用，則引起橡胶的老化现象。必須很好的掌握橡胶的这些化学性质，才能很好的利用它。

生胶比水稍輕，比重在0.91—0.93之間。生胶最大的特点是富有弹性，即用手拉长或压扁，放手后仍然恢复原来的形状。与弹性相对的是可塑性，可塑性即是容易变形的程

度；生胶的可塑性随温度升高而增大，在 50°C 时生胶开始变为柔软，到 $130-140^{\circ}\text{C}$ 时就完全软化了，当在 200°C 以上时，生胶就开始分解，冷却后也不能恢复原来的性能。生胶遇冷会发硬，冷至 -70°C 时生胶就发脆了，可以敲成碎块。

生胶是热和电的不良导体，透气性小，几乎不透水，利用它的这些特性，可制造绝缘材料，如电缆的外包皮、防水布、汽球等物品。

生胶的存放方法

生胶在放置过程中，性质会慢慢地发生变化，这种变化不外两个方面，即空气中的氧与生胶作用使生胶分子破坏，或霉菌使生胶起霉。为防止以上两方面的影响，生胶存放时，应注意以下几个方面：

1. 不要将生胶直接放在阳光之下，最好用麻布或防水布包好。

存放的地方要通风良好、清洁，阴暗而干燥的地点最适于存放生胶。

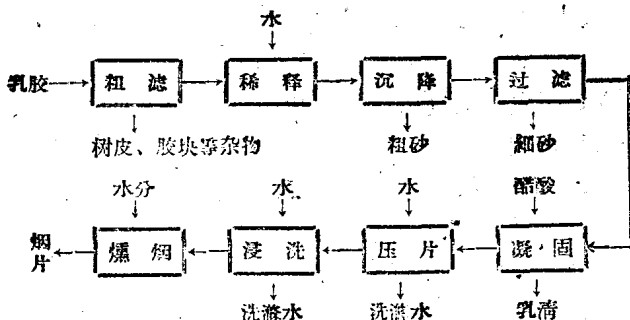
3. 不要与铜、锰、油类及易燃物品堆放在一起。

4. 已发霉的生胶不要和好的生胶放在一起。

烟 片

从液体的乳胶取得固体的橡胶，最常用的方法就是加入酸类使乳胶凝固。前面已经提到过，乳胶粒子表面带有负电荷，而酸的正离子带有正电荷，当酸加入到乳胶中后，乳胶粒子的负电荷被酸中和，便很快地聚结在一起，而产生凝固现象；这个过程与做豆腐干有点相仿：在豆浆中加入“卤水”后，豆浆便很快凝固成豆腐，经过挤压去水，就成了豆腐干。

乳胶从胶园收集到制造烟片的工厂后，用筛滤除去树皮等杂质，然后用水稀释，到其浓度为20%左右，经过沉降除去砂粒后，随即在均匀搅拌下加入1—2%浓度的醋酸水溶液，醋酸的用量约为干胶的0.7%左右。凝固后在滚筒上用水洗涤和压花，送入烟房进行烟烟。其制造的流程图如下：



因为原料和制造技术的关系，使烟片的质量有很大的区别。

生胶的分级可根据其可塑性、硫化速度等进行分级，即技术分级；另一种是根据其外观质量分级。国内根据外观质量的分级标准如下：

特一号烟胶片

甲、透明度良好，有浓烟味，烟烟极均匀。

乙、只允许包的周围表面有极轻微的干霉。

丙、不应有斑点腐朽物，允许有少数而分散均匀如针尖状的小气泡。

丁、必须干燥、清洁无杂质、有弹性、坚实，并不含有上列允许以外的缺点。

戊、不允许空气风干的胶片。

一号胶